

УДК 541(49+64):532.7

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИОКСАЗОЛИНА С КАЛИКСАРЕНОВЫМ ЯДРОМ И ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИКИСЛОТ В РАСТВОРЕ

© 2021 г. Т. Н. Некрасова^а, Т. Ю. Кирилэ^{а,*}, М. П. Курлыкин^а,
А. В. Теньковцев^а, А. П. Филиппов^а

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

*e-mail: tatyana_pux@mail

Поступила в редакцию 19.07.2020 г.

После доработки 18.09.2020 г.

Принята к публикации 29.10.2020 г.

Методом катионной полимеризации с раскрытием цикла синтезированы звездообразные полимеры с каликс[8]ареновым ядром, лучами которых являлись поли-2-изопропил-2-оксазолин, блок-сополимеры поли-2-изопропил-2-оксазолина с поли-3-(2-оксазолин)-пропионовой кислотой при вариации присоединения блоков к ядру. Люминесцентные метки были введены путем этерификации карбоксильных групп производными диазометана. Для получения интерполимерных комплексов синтезированы люминесцентно меченные полиметакриловая и полиакриловая кислоты. Полученные полимеры охарактеризованы методами молекулярной гидродинамики и оптики. Методом поляризованной люминесценции исследовано формирование интерполимерных комплексов в водных растворах синтезированных полимеров. Установлено влияние химического строения полиоксазолинового фрагмента и способа его присоединения к ядру на структурно-динамические характеристики интерполимерных комплексов с поликарбоновыми кислотами и их стабильность.

DOI: 10.31857/S230811392102008X

ВВЕДЕНИЕ

Интерполимерные комплексы (ИПК) различной природы, образованные как линейными макромолекулами, так и полимерами сложной архитектуры синтетического и природного происхождения (блок- и графт-сополимеры, полимерные щетки, звезды и т.п.) [1, 2], приобретают новые свойства, отличные от свойств их компонентов. Благодаря этому они широко используются для создания новых высокофункциональных композитов и материалов, заменителей живых тканей, в качестве мембранных суперсорбентов, носителей лекарственных веществ [3–6]. Полученные при их исследовании знания важны для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения.

Сложная архитектура полимеров во многом обуславливает их нетривиальную многоуровневую самоорганизацию в растворе, например в виде сфер, везикул и слоистых структур, обладающих соответственно разными свойствами [7]. При этом характер процессов самоорганизации зависит как от параметров макромолекул (функ-

циональность центра ветвления, степень ветвления, длина и плотность прививки цепей в молекулярных щетках, число и длина лучей в полимерных звездах и т.п.), так и от внешних условий (рН, температура, природа растворителя и т.п.). В полимерах сложной архитектуры существенную роль играют процессы внутримолекулярного комплексообразования [8–10], обусловленные образованием водородных связей между донорно-акцепторными звеньями, электростатическими взаимодействиями противоположно заряженных групп или сегрегацией при изменении природы растворителя. Подобные процессы могут происходить и между макромолекулами различной природы с образованием, например, ИПК.

Важной задачей является создание стимул-чувствительных молекулярных наноконтейнеров на ИПК для транспортировки низкомолекулярных соединений (ионов металлов, лекарственных препаратов, пигментов и т.д.). Исследование ИПК, образованных полимерами сложной архитектуры (разветвленными, блок-, графт- и звездообразными сополимерами) и линейными не-

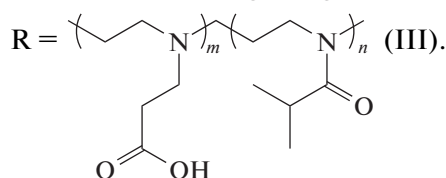
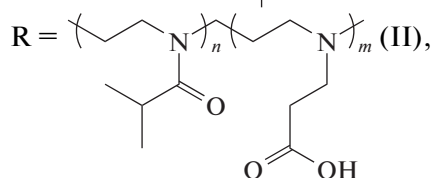
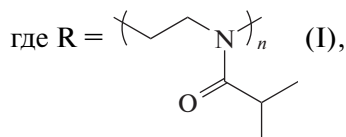
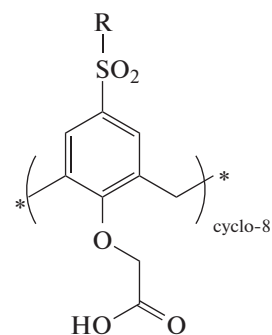
ионогенными полимерами актуально как для создания новых высокофункциональных полимерных материалов в качестве суперсорбентов, мембранных материалов, заменителей живых тканей, наноконтейнеров для доставки лекарственных веществ, так и для дальнейшего развития фундаментальной науки о полимерах нового поколения [2, 10–12].

Для получения таких ИПК удобно использовать стимул-чувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины (ПАОЗ), свойства которых модифицируются синтетическими полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами. Звездообразные сополимеры ПАОЗ – нетоксичные, биосовместимые и биоразлагаемые соединения, что определяет их перспективы для биомедицинских приложений [13, 14]. Для большинства ПАОЗ характерна термочувствительность с нижней критической температурой растворимости в воде. Поскольку температура фазового расслоения зависит от структуры мономерного звена, возникает возможность варьировать ее путем сополимеризации различных оксазолинов. Другой эффективный путь регулирования термочувствительных свойств – изменение архитектуры макромолекул, например, получение звездообразных полимеров. Помимо существенного изменения конформационных характеристик макромолекул данный подход обеспечивает изменение комплексообразующей способности полимера. Так, было показано, что звездообразные полимеры с каликсареновым ядром и термочувствительными ПАОЗ-лучами можно использовать в качестве молекулярных контейнеров для низкомолекулярных соединений и ионов металлов [15], что представляет безусловный интерес для создания новых систем доставки лекарственных препаратов.

Свойства звездообразных ПАОЗ исследуют достаточно активно [16–24]. Установлено влияние строения ядра и лучей, числа и длины последних на термочувствительность этих полимеров. В работе [25] было изучено взаимодействие звездообразного полимера с полиизопропилоксазолиновыми лучами, присоединенными по нижнему ободу каликс[8]арена, с макромолекулами ПМАК и показано, что полное связывание люминесцентно меченым компонентом немеченого компонента наблюдается при соотношении приблизительно 1 макромолекула сополимера на 140–150 звеньев ПМАК.

В настоящей работе методом поляризованной люминесценции на основе анализа изменения наносекундных времен релаксации и поляризации люминесценции исследовано взаимодействие в разбавленных водных растворах поликар-

боновых кислот ПМАК* и ПАК* (звездочка указывает на то, что макромолекулы данного полимера содержат люминесцирующие метки), содержащих в качестве меток фиксируемое количество люминесцирующих групп антраценовой структуры, – со звездообразными восьмилучевыми гомо- и сополимерами поли-2-алкил-2-оксазолинов, ядром которых служил функционализированный по верхнему ободу трет-бутилкаликс [8]арен. В качестве лучей использовали поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПИПОЗ, звездообразный полимер I) и блок-сополимеры ПИПОЗ с поли-3-(2-оксазолин)-пропионовой кислотой (ППК). При этом изменялся порядок присоединения блоков к каликсареновому ядру: в полимере II внутренним блоком служил ПИПОЗ, а в полимере III – ППК.



Как известно [26], использование ПАК и ПМАК, различающихся конформационными свойствами в водных растворах в неионизованном состоянии, в качестве комплементарных полимеров позволяет установить влияние структурной организации взаимодействующих макромолекул на свойства формирующихся ИПК.

Для изучения конформационных превращений в растворах макромолекул, вызванных формированием ИПК информативными являются люминесцентные методы [27–30], в частности

метод измерения поляризации люминесценции. Данный метод позволяет изучать релаксационные свойства макромолекул, проявляющиеся в наносекундном интервале, и получать информацию об особенностях конформационных свойств амфифильных макромолекул в сильно разбавленных растворах (концентрации $c \leq 0.1$ мас.%) в растворителях различной природы. Наносекундные времена релаксации позволяют установить формирование межцепных контактов при образовании ИПК и их изменение при структурных превращениях ИПК. Высокая чувствительность метода поляризации люминесценции обусловлена соизмеримостью наносекундных времен релаксации с длительностью межмолекулярных взаимодействий, ответственных за образование ИПК, водородных связей и гидрофобных контактов.

Метод поляризации люминесценции основан на измерении поляризации люминесценции раствора люминесцентно меченых макромолекул и определении наносекундных времен релаксации τ , характеризующих либо внутримолекулярную подвижность (ВМП) участка цепи ($\tau_{\text{ВМП}}$), к которому ковалентно присоединена люминесцирующая метка, либо подвижность макромолекулы как целого ($\tau_{\text{цел}}$). Участок полимерной цепи, к которому присоединена люминесцирующая метка, задается условиями синтеза [30]. Независимо от положения метки при изменении внутримолекулярных взаимодействий меняются времена релаксации, хотя, возможно, в разном интервале. Метод поляризации люминесценции позволяет проводить исследование структурообразования как в разбавленных растворах индивидуальных макромолекул, так и многокомпонентных композитных системах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры для катионной полимеризации – 2-изопропил-2-оксазолин, 2-(2-метоксикарбонил)этил-2-оксазолин и 9-антрилдиазометан – получены по известным методикам [31–33]. Мультифункциональный инициатор каликс[8]арен, функционализированный сульфонилхлоридными иницирующими группами по верхнему кольцевому ободу и сложноэфирными группами по нижнему ободу, синтезировали в соответствии с методами, описанным в работах [34, 35].

Синтез звездообразного полимера I подробно описан ранее [20].

Синтез метиловых эфиров звездообразных сополимеров II и III

Ампулу, содержащую смесь 1.9 г (0.012 моля) 2-метоксикарбонилэтил-2-оксазолина, 2 мл ацетонитрила и 0.103 г (4.67×10^{-5} моль) макроинициатора замораживали до -196°C , воздух удаляли в вакууме 0.1 мм рт. ст., затем смесь размораживали в атмосфере аргона. Цикл повторяли трижды, после чего ампулу запаивали и нагревали при температуре 100°C в течение 12 ч. Затем к реакционной смеси добавляли 2.0 г (0.012 моля) 2-изопропил-2-оксазолина в 2 мл ацетонитрила и дополнительно выдерживали при температуре 100°C в течение 12 ч. Полученный раствор диализовали относительно воды в течение 3 суток и лиофильно сушили. Синтез блочного полимера, содержащего обратную последовательность чередования блоков, осуществляли аналогичным способом. Выход 3.28 г (82%). ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δH , м.д.: 3.6 (ш.с, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.67 (с, 3H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.82, 2.63 (д, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 1H ротамеры), 2.55 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 2.61 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), 1.10 (с, 6H $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Синтез звездообразных сополимеров II и III

1 г образца II растворяли в 10 мл 0.5 М раствора NaOH и перемешивали в течение 8 ч. Затем реакционную смесь подкисляли 0.1 М раствором HCl до pH 4 и диализовали в течение двух дней относительно ацетатного буфера (pH 4.5), а также дополнительно в течение двух дней относительно воды.

ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , 20°C) δH , м.д.: 3.5 (ш.с, 4H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 2.87, 2.60 (д, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 1H ротамеры), 2.41 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 2.32 (м, 2H $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.10 (с, 6H $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

Синтез люминесцентно меченых полимеров

Люминесцентно меченую ПАК* получали обработкой антрилдиазометаном “темнового” образца ПАК, предварительно синтезированного свободнорадикальной полимеризацией в растворе с последующей обработкой полимера антрилдиазометаном по известной методике [36]. Люминесцентно меченую ПМАК* получали радикальной сополимеризацией метакриловой кислоты и 9-антриметилметакриламида в присутствии ДАК по методике, описанной в работе [37]. Реакцию проводили в растворе ДМФА в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60°C в течение 24 ч (концентрация мономера 2.3 моль/л, концентрация ДАК 3.6×10^{-2} моль/л, концентрация 9-антриметилметакриламида 7.9×10^{-3} моль/л).

Полимер выделяли, осаждая из реакционной смеси хлороформом, осадок тщательно очищали от низкомолекулярных люминесцирующих примесей обработкой диэтиловым эфиром). Степень очистки контролировали спектрофотометрически до отсутствия полосы поглощения антрацена в промывном растворе. После удаления остатков растворителя осадок сушили на воздухе при комнатной температуре, затем растворяли в воде, откуда полимер выделяли методом лиофильной сушки. Люминесцентно меченый поли-N-винилпирролидон (ПВП*) с $M = 4 \times 10^4$ получали по методике [38], люминесцентно меченный ПАОЗ* – в соответствии с методом, предложенным в работе [33]. Содержание люминесцирующих меток в образцах определяли с помощью УФ-спектроскопии (спектрофотометр СФ-256, “Ломо Фотоника”, Санкт-Петербург) в полосе поглощения антрацена, $\lambda_{\text{макс}} = 368$ нм, $\epsilon = 10000$ л/моль \cdot см $^{-1}$ в водных растворах при концентрации полимера 3–5 мас. %. В ПАК* одна люминесцирующая метка приходилась на 860 мономерных звеньев, в ПМАК* – на 670, в ПВП* – на 780.

Характеризация синтезированных полимеров

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе “Bruker AVANCE” (400 МГц, “Bruker”, США) для растворов в хлороформе. Хроматографический анализ проводили на хроматографе “Shimadzu LC-20AD” с колонной TSKgel G5000HHR (5 μm , 7.8×300 мм, TosohBioscience), оснащенный рефрактометрическими и ультрафиолетовыми детекторами. Подвижной фазой служил раствор LiBr (0.1 моль/л) в диметилформамиде (скорость потока 0.75 мл/мин, давление 3.9 МПа) при температуре 60°C. Калибровку осуществляли с использованием линейных стандартов ПЭГ. УФ-спектры получали на спектрофотометре СФ-256 (“Ломо Фотоника”, Россия). Для диализа использовали диализные мешки “CelluSep” с MWCO 3500 и 1000 D.

Молекулярную массу и гидродинамический радиус R_h макромолекул звездообразных полимеров I, II и III определяли методами статического и динамического рассеяния света в смеси вода–этиловый спирт в соотношении 95 : 5. Светорассеяние изучали на установке “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия), источником света которой служил диодный лазер “Photocor-DL” с длиной волны $\lambda = 658.7$ нм. Калибровку прибора проводили по бензолу ($R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см $^{-1}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света регистрировали на корреляторе

“Photocor-PC2” с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения “Dunal S”. Асимметрия рассеянного света отсутствовала, и M_w определяли по методу Дебая. Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли, используя вискозиметр Оствальда. Время истечения растворителя $t_0 = 63.7$ с.

ММ поликислот ПМАК* и ПАК* оценивали методом диффузионно-седиментационного анализа в растворе 0.002 н HCl (данные предоставлены М.А. Безруковой, ИВС РАН).

Методика определения времен релаксации

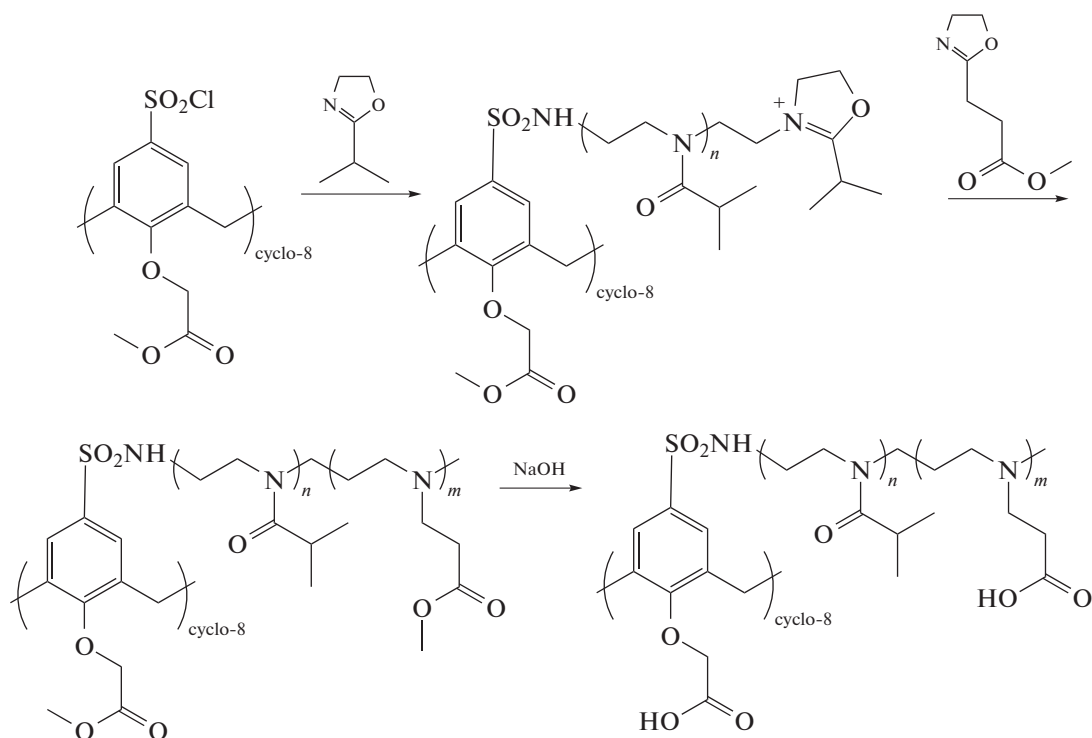
Поляризацию люминесценции растворов P измеряли на установке, описанной в работе [29], совмещенной с персональным компьютером для автоматической регистрации и обработки экспериментальных данных (температура 25°C, нейтральная среда, концентрация полимера в растворе 0.04–0.1 мас. %. Наносекундные времена релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующие ВМП участков цепи макромолекулы с ковалентно присоединенной люминесцирующей меткой, определяли, исходя из соотношения

$$\tau_{\text{ВМП}} = (1/P'_0 + 1/3)3\tau_{\text{фл}}/(1/P - 1/P'_0) \quad (1)$$

Здесь $1/P'_0$ – параметр, связанный с амплитудой высокочастотных движений люминесцирующей метки. Его значения получали экстраполяцией линейного участка зависимости $1/P(T/\eta_0)$ к $T/\eta_0 = 0$ (T – температура раствора, η_0 – вязкость растворителя). Величину T/η_0 варьировали за счет изменения вязкости растворителя добавлением вязкой компоненты (вода–сахароза). Время жизни возбужденного состояния люминесцирующей метки $\tau_{\text{фл}}$ измеряли в импульсном режиме на люминесцентном спектрофотометре LS-100 (PTI, Канада). Концентрация поликислот $c_{\text{пол}}$ в растворе не превышала 0.10 мас.%. Соотношение взаимодействующих компонентов в растворе характеризовали величиной β , равной отношению числа молекул звездообразного полимера к числу мономерных звеньев поликислот (концентрация поликислоты выражена в молях мономерных звеньев).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Звездообразные ПАОЗ с каликс[8]ареновым ядром были синтезированы с использованием метода катионной полимеризации с раскрытием цикла:



Как было показано ранее [39], при использовании в качестве инициаторов арилсульфонилгалогенидов, полимеризация 2-алкил-2-оксазолинов протекает по механизму “живых цепей”, что позволяет получать целевые полимеры, в том числе блок-сополимеры, с дисперсностью $\bar{D} = 1.3-1.5$ [40].

Комплементарные поликислоты синтезировали щелочным гидролизом соответствующих метиловых эфиров, принимая во внимание устойчивость сульфониламидных групп в выбранных условиях.

Для введения люминесцентных меток был применен хорошо известный метод этерификации карбоксильных групп производными диазومتана блок-сополимера с каликс[8]ареновым ядром [33]. С этой целью гидразон 9-антральдегида был окислен желтой окисью ртути до 9-антрилдiazометана, при реакции которого с карбоксильными группами блок-сополимера, был синтезирован люминесцентно-меченый звездообразный полиоксазолин:

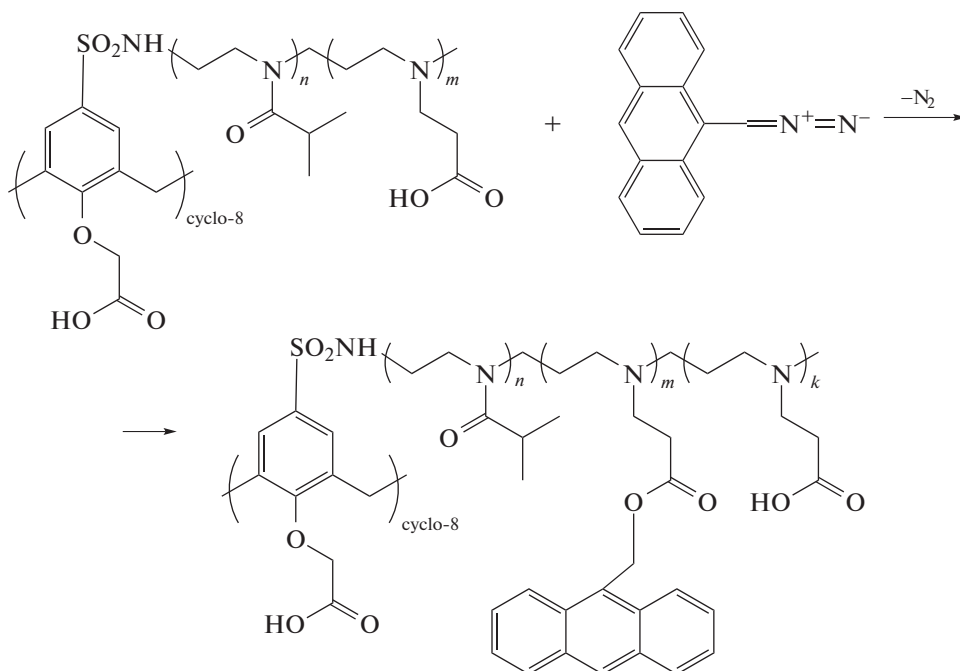


Таблица 1. Молекулярно-массовые, структурные и гидродинамические характеристики звездообразных ПАОЗ, ПАК* и ПМАК*

Полимер	$M \times 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ /г	N	L_a , нм	R_h , нм	n
I	16	5.4	16	6.0	2.4	—
II	24	9.3	21	7.9	2.7	240
III	24	9.3	21	7.9	2.6	210
ПАК*	120	—	1600	403	—	860
ПМАК*	270	—	3100	781	—	670

Примечание. Полужирным выделена контурная длина макромолекул. n — число звеньев поликислоты, приходящихся на одну люминесцирующую метку.

В табл. 1 представлены характеристики исследованных образцов: значения ММ, характеристической вязкости $[\eta]$, степени полимеризации N лучей звездообразных ПАОЗ и поликислот, гидродинамических радиусов R_h макромолекул, длины лучей L_a и содержание люминесцирующих меток в образце. Хорошо видно, что размеры рассеивающих объектов в растворах звездообразных полимеров невелики, гидродинамический радиус R_h в несколько раз меньше длины лучей L_a . О компактных размерах макромолекул звездообразных ПАОЗ свидетельствуют и низкие значения характеристической вязкости $[\eta]$. Приведенные факты позволяют заключить, что лучи звездообразных полимеров достаточно сильно свернуты даже в заряженных полимерах II и III. Однако они экранируют от растворителя гидрофобные каликсареновые ядра.

На рис. 1 показаны зависимости времен релаксации $\tau_{\text{ВМП}}$, характеризующих внутримолекулярную подвижность цепей ПМАК* или ПАК* при добавлении образцов III, от соотношения взаи-

модействующих компонентов в растворе $\beta = [\text{III}] : [\text{число звеньев COOH}]$. Рост значений $\tau_{\text{ВМП}}$ более чем в 4 раза указывает на увеличение внутримолекулярной заторможенности цепей как ПМАК*, так и ПАК*. Следовательно, взаимодействие макромолекул поликислот со звеньями звездообразного сополимера и формирование ИПК происходит за счет образования Н-связей между протоно-донорными COOH-группами поликислот и протоно-акцепторными С=О группами ПИПОЗ. При этом формируется кооперативная система водородных связей, так как именно кооперативность водородных связей обеспечивает стабильность ИПК и обуславливает выигрыш в энергии по сравнению с единичными связями, в том числе с растворителем [41, 42]. Дополнительным доказательством образования ИПК за счет Н-связей служит тот факт, что при ионизации COOH-групп ИПК разрушается. На кооперативность системы Н-связей в ИПК указывает относительно узкий интервал изменения степени ионизации, в котором происходит разрушение комплекса на индивидуальные макромолекулы. Кроме того, замена контактов полимер—растворитель (вода) на контакты полимер—полимер вызывает гидрофобизацию цепи, что способствует усилению взаимодействий между лучами и приводит к уменьшению подвижности участков цепей, т.е. к росту $\tau_{\text{ВМП}}$. Совокупность этих условий способствует формированию структуры с гидрофобным ядром и гидрофильной оболочкой.

При малом содержании образца III $\beta = 0.001$ (одна—две макромолекулы III на одну макромолекулу поликислоты) группы COOH взаимодействуют с группами С=О всех лучей макромолекулы. Соответственно значительная часть групп COOH остается свободной, о чем свидетельству-

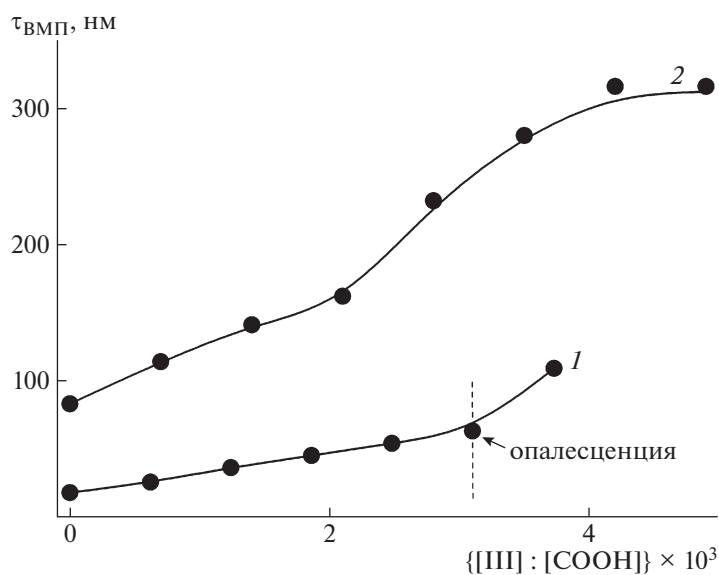


Рис. 1. Зависимость $\tau_{\text{ВМП}}$ макромолекул ПАК* (1) или ПМАК* (2) при добавлении полимера III от соотношения числа молекул звездообразного полимера на звено поликислоты $\beta = [\text{III}] : [\text{ПМАК*}]$.

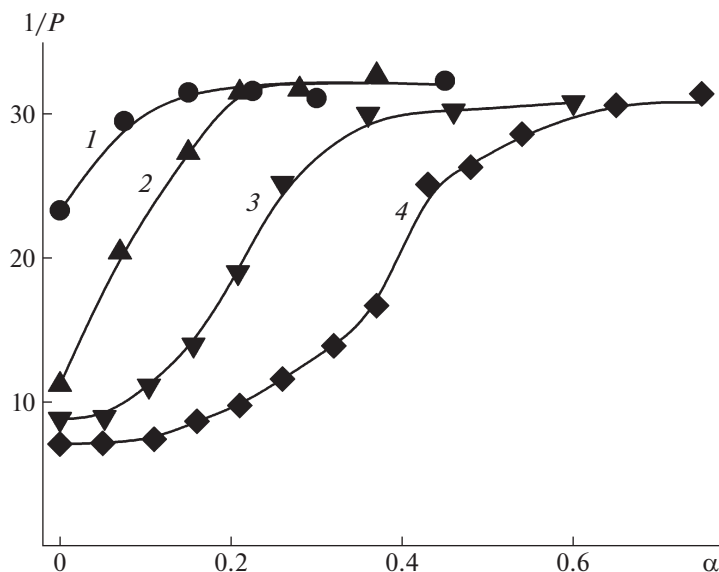


Рис. 2. Зависимость $1/P$ от степени ионизации поликислоты α для растворов ПАК* (1), ПМАК* (3), а также ПАК* (2) и ПМАК* (4) в комплексе с III.

ют сравнительно небольшие изменения $\tau_{\text{ВМП}}$: от 17 до 22 нс для ПАК* и от 83 до 114 нс для ПМАК*. При увеличении содержания образца III в растворе происходит дальнейший рост значений $\tau_{\text{ВМП}}$, обусловленный взаимодействием свободных участков цепей поликислоты с новыми макромолекулами образца III. Затем для ПМАК* значения $\tau_{\text{ВМП}}$ выходят на плато. Это означает, что все доступные для взаимодействия участки поликислоты заняты, и одна макромолекула звездообразного полимера в среднем приходится на 235 звеньев ПМАК*. В случае ПАК* выход значений $\tau_{\text{ВМП}}$ на плато не наблюдается, а виден резкий рост значений $\tau_{\text{ВМП}}$ при $\beta \sim 3 \times 10^{-3}$ (1 макромолекула III приходится на 318 звеньев ПАК*), а раствор слабо опалесцирует, что свидетельствует об образовании межмолекулярных агрегатов. В таких критических условиях (выход значений $\tau_{\text{ВМП}}$ на плато или их резкий рост) одна макромолекула ПМАК* связывает 13 макромолекул III, а макромолекула ПАК* — 5 макромолекул III.

В предельном случае, при выходе на плато, на 88 мономерных звеньев ПИПОЗ (в каждом луче в среднем 11 звеньев оксазолина, а в макромолекуле соответственно 88) приходится 235 звеньев ПМАК* или 320 звеньев ПАК*, т.е. часть групп COOH остаются не включенными в ИПК, но их подвижность сильно заторможена, и они играют роль “сшивок” между участками ИПК, сформированными в луче.

Существенное различие в значениях $\tau_{\text{ВМП}}$ поликислот, включенных в комплекс (80 нс для ПАК* и 380 нс для ПМАК*) и различие в числе COOH-звеньев ПМАК* и ПАК*, приходящихся на одну макромолекулу III, связано с участием метильных групп в стабилизации структуры ИПК. Известно, что в водных растворах в макро-

молекулах линейной ПМАК формируются локальные компактные структуры за счет взаимодействия α -метильных групп, что проявляется в большей внутримолекулярной заторможенности участков ее цепей по сравнению с ПАК [27]. При образовании ИПК с участием ПМАК* гидрофобные взаимодействия вызывают не только увеличение внутримолекулярной заторможенности, но и повышают стабильность ИПК в воде при изменении pH.

На рис. 2 приведены зависимости обратной поляризации люминесценции $1/P$ растворов индивидуальных поликислот и в комплексе с полимером III от степени ионизации COOH групп α ($\alpha = [\text{мг-экв. добавленной NaOH}]/[\text{мг-экв. COOH}]$). По мере ионизации групп COOH величина $1/P$ возрастает, что свидетельствует об увеличении подвижности участков цепей индивидуальных макромолекул ПАК* и ПМАК* (рис. 2, кривые 1 и 3). Как следует из уравнения (1), увеличение $1/P$ отражает уменьшение $\tau_{\text{ВМП}}$. Для ИПК рост $1/P$ наблюдается в интервале существенно более высоких значений степени ионизации групп COOH (рис. 2, кривые 2 и 4) по сравнению с соответствующим интервалом для линейных поликислот, что указывает на стабильность ИПК в широком интервале pH. Увеличение стабильности обусловлено тем обстоятельством, что образование водородных связей между кислотой и карбонильными группами III приводит к уменьшению константы диссоциации pK карбоксильных групп [43], и их ионизация происходит при более высоких pH. Следовательно, возникновение протяженной системы Н-связей затрудняет ионизацию COOH-групп и тем самым способствует устойчивости комплекса в широком интервале pH. Сравнение зависимостей $1/P$ от α для

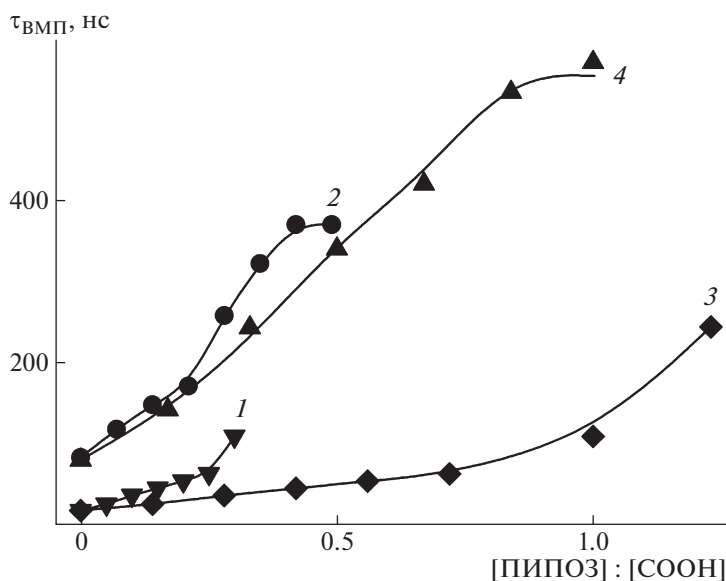


Рис. 3. Зависимость $\tau_{\text{ВМП}}$ макромолекул ПАК* (1, 3) или ПМАК* (2, 4) при добавлении полимерных звезд III (1, 2) и I (3, 4) от соотношения $[\text{ПИПОЗ}] : [\text{СООН}]$.

ИПК показывает, что комплекс, сформированный с ПМАК*, полностью разрушается при $\alpha = 0.6$, в то время как ИПК, включающий ПАК*, разрушается уже при $\alpha = 0.2$. Более высокая стабильность комплекса с ПМАК по сравнению с комплексом с ПАК также подтверждает существенное влияние гидрофобных взаимодействий на структуру комплекса и его стабилизацию. Сравнение полученных результатов с данными работы [27] свидетельствует о том, что ИПК между ПМАК и звездообразными сополимерами образуются независимо от того, по какому ободу каликсаренового ядра присоединены лучи ПАОЗ. Однако в случае присоединения лучей по нижнему ободу 1 макромолекула сополимера связывается в среднем со 150 звеньями ПМАК. Возможно, это различие вызвано тем, что полимер присутствует в растворе в виде мицелл, состоящих из четырех–пяти макромолекул, и взаимодействие с большим числом звеньев ПМАК стерически затруднено.

Образование ИПК между линейными макромолекулами зависит от длины взаимодействующих компонентов. Длинная цепная макромолекула полимера (степень полимеризации $N \geq 100$) начинает связывать комплементарные ей короткие цепочки другого полимера, если степень полимеризации последнего выше некоторой пороговой величины. “Классические” ИПК между поликарбонowymi кислотами и линейными комплементарными полимерами (поли-N-винилпирролидон, полиэтиленгликоль и т.п.) в водных растворах образуют протяженные участки с системой кооперативных водородных связей, состоящие из 20–50 звеньев [41, 42]. В случае звездообразных сополимеров стабильность образующихся ИПК при значительно меньшей длине взаимодействующих участков обусловлена высо-

кой локальной плотностью взаимодействующих фрагментов в полимерной звезде по сравнению с линейными макромолекулами.

Для выяснения влияния длины цепи ПИПОЗ в звездообразных полимерах на формирование ИПК исследовано взаимодействие поликислот с полимером I, в котором лучи состоят из 16 звеньев ПИПОЗ, в то время как в звезде III степень полимеризации блока ПИПОЗ в полтора раза меньше $N = 11$. На рис. 3 приведена зависимость $\tau_{\text{ВМП}}$ участков цепей макромолекул ПАК* или ПМАК* при добавлении полимеров I и III от соотношения взаимодействующих компонентов в растворе. При этом учитывали, что лучи I в отличие от лучей III являются гомополимерными. Соответственно концентрация звеньев изопропиллоксазолина, приходящаяся на одну макромолекулу в полимерных звездах, различна, и поэтому зависимость $\tau_{\text{ВМП}}$ строили от мольного соотношения $[\text{ПИПОЗ}] : [\text{СООН}]$.

Анализируя данные рис. 3, можно сделать качественный вывод о том, что в случае сополимера III сродство звеньев ПИПОЗ к ПАК (ПМАК) выше, чем в случае сополимера I. Однако необходимо учесть, что в макромолекулах III группы СООН звеньев ППК, могут образовывать водородные связи как внутри одного луча, так и между соседними лучами; кроме того, возможно образование Н-связей между карбоксильными группами ППК и С=О группами ПИПОЗ, что вызывает большую компактизацию макромолекулы III по сравнению с I (см. табл. 1 и пояснения к ней). Более высокие значения $\tau_{\text{ВМП}}$ макромолекул ПАК* (ПМАК*) при взаимодействии с III вызваны большей компактностью образующегося ИПК, что, в случае с ПАК* приводит к появлению опалесценции. В связи с этим вследствие стери-

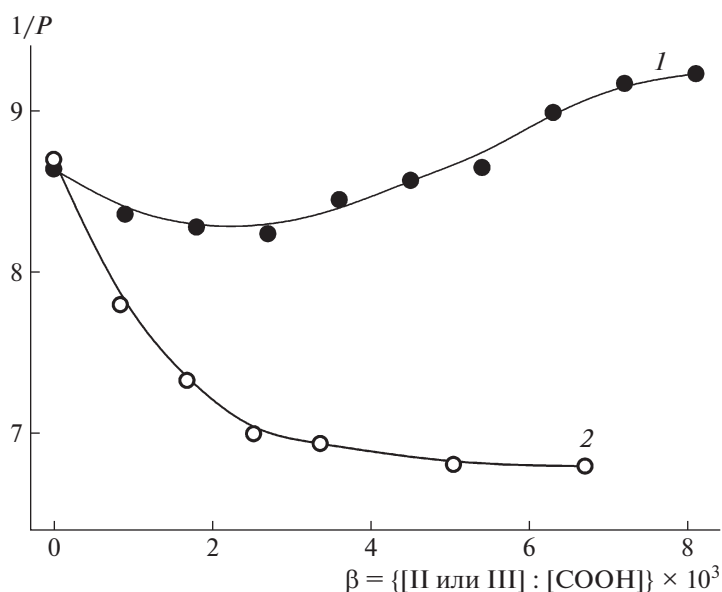


Рис. 4. Зависимость $1/P$ раствора ПМАК* при добавлении полимеров II (1) и III (2) от соотношения числа молекул звездообразного полимера на звено поликислоты.

ческих препятствий связывание поликислотой полимера III происходит при меньших соотношениях $[PIPO3] : [COOH]$.

Выше было отмечено, что наличие компонента ППК в сополимере препятствует взаимодействию полимерной звезды с поликислотами. Для подтверждения данного предположения было исследовано взаимодействие сополимера III с неионизованными макромолекулами ПМАК* и ПВП*. Интерес к ПВП вызван тем, что при взаимодействии с поликарбонowymi кислотами как линейными, так и регулярно привитыми к полимерной цепи он образует ИПК [1, 44]. Обнаружено, что при добавлении к раствору люминесцентно меченого ПВП* раствора образца II люминесцентные характеристики раствора не изменяются, т.е. COOH-группы ППК не взаимодействует с ПВП. Следовательно, внутримолекулярные взаимодействия между образованными блок-сополимером ПИПОЗ–ППК лучами звезды, намного сильнее, чем энергия связи ПВП со звеньями блок-сополимера ППК–ПИПОЗ.

Зависимость $1/P$ раствора макромолекул ПМАК* при добавлении образца II от соотношения $[II] : [ПМАК]$ приведена на рис. 4. Для сравнения в этих же координатах показана аналогичная зависимость для сополимера III. Обращает на себя внимание тот факт, что при малом содержании II незначительно уменьшается $1/P$ (это отражает уменьшение подвижности цепей ПМАК*) по сравнению с аналогичной зависимостью для образца III. При дальнейшем добавлении II к раствору ПМАК* наблюдается рост значений $1/P$, указывающий на увеличение подвижности ПМАК*. Такое изменение параметра $1/P$ для неионизованных макромолекул ПМАК* происходит при изменении полярности их окружения, когда

ослабевает гидрофобное притяжение метильных групп. Возможно, взаимодействие между ПМАК и полимером I происходит за счет разрушения гидрофобных доменов поликислоты. Полученные результаты свидетельствуют о том, что порядок подключения блоков к ядру каликсарена оказывает существенное влияние на способность звездообразного сополимера к комплексообразованию. В значительной степени эта способность определяется конкуренцией внутримолекулярных взаимодействий между блоками лучей и межмолекулярными взаимодействиями с комплементарным полимером с молекулами растворителя (сольватации) “внешнего” блока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при взаимодействии карбоновых поликислот со звездообразными полимерами с центральным ядром *трет*-бутилкаликс-[8]-арена, модифицированным по верхнему ободу лучами полиалкилоксазолинов, формируются ИПК. Их надмолекулярная структура стабилизирована протяженными участками Н-связей между карбоксильными группами макромолекул поликислоты и группами С=О лучей звездообразных полимеров. Высокая локальная концентрация звеньев ПИПОЗ в звезде обеспечивает стабильность комплекса при относительно малой (по сравнению с ИПК, образованными линейными макромолекулами) длине взаимодействующих компонентов. Число макромолекул звездообразного полимера, связанных макромолекулой поликислоты, зависит от химического строения полиоксазолинового фрагмента и способа его присоединения к каликсареновому ядру. Образующиеся ИПК представляют интерес при созда-

нии молекулярных контейнеров для гидрофобных низкомолекулярных соединений, в разработке мембранных технологий, при моделировании процессов самосборки на полимерной матрице высокомолекулярных природных и синтетических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-03-00356).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hydrogen-bonded Interpolymer Complexes. Formation, Structure and Applications* / Ed. by V. Khutoryanskiy, G. Staikos. Singapore: World Scientific, 2009.
2. Pergushov D.V., Zezin A.A., Zezin A.B., Müller A.H.E. // *Adv. Polym. Sci.* 2014. V. 255. P. 173.
3. Khutoryanskiy V.V. // *Int. J. Pharm.* 2007. V. 334. № 1–2. P. 15.
4. Kononova S.V., Volod'ko A.V., Petrova V.A., Kruchinina E.V., Baklagina Y.G., Chusovitin E.A., Skorik Y.A. // *Carbohydr. Polym.* 2018. V. 181. P. 86.
5. Sybachin A.V., Lokova A.Y., Spiridonov V.V., Novoskol'tseva O.A., Shtykova E.V., Samoshin V.V., Migulin V.A., Yaroslavov A.A. // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 3. P. 308.
6. Sybachin A.V., Zaborova O.V., Pergushov D.V., Zezin A.B., Plamper F.A., Müller A.H.E., Kesselman E., Schmidt J., Talmon Y., Menger F.M., Yaroslavov A.A. // *Polymer.* 2016. V. 93. P. 198.
7. Zhulina E.B., Borisov O.V. // *ACS Macromol. Lett.* 2013. V. 2. № 4. P. 292.
8. Hebbeker P., Plamper F., Schneider S. // *Macromol. Theory Simul.* 2018. V. 27. P. 1800033.
9. Hebbeker P., Langen T., Plamper F., Schneider S. // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. № 17. P. 4729.
10. Hebbeker P., Steinschulte A., Schneider S., Okuda J., Möller M., Plamper F.A., Schneider S. // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 22. P. 8748.
11. Plamper F.A., Gelissen A.P., Timper J., Wolf A., Zezin A.B., Richtering W., Tenhu H., Simon U., Mayer J., Borisov O.V., Pergushov D.V. // *Macromol. Rapid Commun.* 2013. V. 34. № 10. P. 855.
12. Netopilik M., Janata M., Svitakova R., Trhlikova O., Berek D., Macova E., Limpouchova Z., Prochazka K. // *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 2016. V. 39. № 1. P. 50.
13. Hoogenboom R., Schlaad H. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 1. P. 24.
14. Luxenhofer R., Han Y., Schulz A., Tong J., He Z., Kabanov A.V., Jordan R. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 19. P. 1724.
15. Tenkovtsev A.V., Amirova A.I., Filippov A.P. // *Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications* / Ed. by Vitaliy Khutoryanskiy, Theoni Georgiou. New York: Wiley, 2018. Ch. 3. P. 67.
16. Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K., Trzebicka B., Dworak A. // *Polym. Int.* 2011. V. 60. № 7. P. 1001.
17. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. № 11. P. 1275.
18. Kirile T.U., Kurlykin M.P., Ten'kovtsev A.V., Filippov A.P. // *Polymer Science A.* 2017. V. 59. № 6. P. 826.
19. Sezenko T., Qiu X.-P., Winnik F.M., Sato T. // *Macromolecules.* 2019. V. 52. № 1. P. 935.
20. Amirova A., Tobolina A., Kirila T., Blokhin A., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2018. V. 23. № 3. P. 278.
21. Plet L., Delecourt G., Hanafi M., Pantoustier N., Pembouong G., Midoux P., Bennevault V., Guégan P. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 5. № 109323.
22. Pereira G., Huin C., Morariu S., Bennevault-Celton V., Guegan P. // *Aust. J. Chem.* 2012. V. 65. № 8. P. 1145.
23. Kirile T., Smirnova A., Kurlykin M., Te'nkovtsev A., Filippov A. // *Colloid. Polym. Sci.* 2020. V. 298. № 6. P. 535.
24. Amirova A., Rodchenko S., Makhmudova Z., Cherkashev G., Milenin S., Tatarinova E., Kurlyki M., Tenkovtsev A., Filippov A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2017. V. 218. P. 1600387.
25. Nekrasova T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Imanbaev R.T., Smyslov R.Yu., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science A.* 2015. V. 57. № 1. P. 6.
26. Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V. // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1968. V. 16. № 6. P. 3519.
27. Anufrieva E.V. // *Pure Appl. Chem.* 1982. V. 54. № 2. P. 533.
28. *Fluorescence Studies of Polymer Containing Systems* / Ed. by K. Prochazka. 2016. V. 16. P. 306.
29. Pautov V.D., Nekrasova T.N., Anan'eva T.D., Smyslov R.Y. // *Temperature-responsive Polymers: Chemistry, Properties and Applications* / Ed. by Vitaliy Khutoryanskiy, Theoni Georgiou. Wiley, 2018. Ch. 10 P. 249.
30. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // *Adv. Polym. Sci.* 1981. V. 40. P. 1.
31. Witte H., Seeliger W. // *Liebigs Ann. Chem.* 1974. V. 6. P. 996.
32. Vergaelen B.D., Monnery S., Catak J., van Hest C.M., van Speybroeck V., Hoogenboom R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2015. V. 53. P. 2649.
33. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Selekthov N.S. // *J. Macromol. Sci. A.* 1978. V. 12. № 6. P. 678.
34. Blokhin A.N., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science. B.* 2018. V. 60. № 3. P. 221.
35. Tenkovtsev A.V., Trofimov A.E., Shcherbinskaya L.I. // *Polymer Science B.* 2012. V. 54. № 3–4. P. 142.
36. Краковяк М.Г., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1969. Т. 11. № 11. С. 2499.
37. Anufrieva Ye.V., Kirpach A.B., Krakovyak M.G., Anan'eva T.D., Lushchik V.B. // *Polymer Science A.* 2001. V. 43. № 7. P. 689.
38. Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Ананьева Т.Д., Панарин Е.Ф., Соловский М.В., Горбунова О.П., Гаврилова И.И., Кири Ю.Э., Паутов В.Д., Рамазанова М.Р., Ануфриева Е.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. № 3. С. 598.
39. Kurlykin M.P., Razina A.B., Ten'kovtsev A.V. // *Polymer Science B.* 2015. V. 57. № 5. P. 395.
40. Kirile T.Yu., Kurlykin M.P., Ten'kovtsev A.V., Filippov A.P. // *Polymer Science A.* 2018. V. 60. № 3. P. 249.
41. Кабанов В.А., Панусов И.М. // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
42. Литманович А.А., Сусь Т.А., Каранутадзе Т.М., Кири Ю.Э., Панусов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1980. Т. 22. № 3. С. 236.
43. Albert A., Serjeant E.P. // *Ionization Constants of Acids & Bases.* New York: Wiley, 1962. P. 179.
44. Nekrasova T.N., Pautov V.D., Anan'eva T.D., Meleshko T.K., Ivanov I.V., Yakimovsky A.V. // *Polymer Science C.* 2018. V. 60. № 1. P. 172.