

УДК 541.64:544.3.01

**ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМО-и рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО  
СОПОЛИМЕРА N-(3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ)-N-  
МЕТИЛАКРИЛАМИДА И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Н.В. Захарова<sup>1</sup>, М.А. Симонова<sup>1</sup>, А.Р. Хайруллин<sup>1</sup>, А.П. Филиппов<sup>1</sup>,  
Е.Н. Даниловцева<sup>2</sup>, С.Н. Зелинский<sup>2</sup>, В.В. Анненков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук  
Иркутск

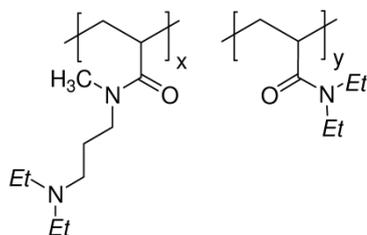
Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы статистического сополимера N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида с молекулярной массой  $M = 32000$  г/моль. Изучены растворы сополимера при концентрации  $c = 0.03, 0.22$  и  $1.02$  г/дл в буфере ( $pH = 12.4$ ). Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Установлено, что с повышением температуры в растворах сополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала и конца фазового расслоения уменьшаются с увеличением концентрации сополимера, а ширина интервала этого перехода при этом сужается.

**Ключевые слова:** *термо- и рН-чувствительные полимеры, статическое и динамическое светорассеяние, турбидиметрия.*

Интенсивное развитие науки и техники выдвигает новые повышенные требования к ассортименту и качеству полимерных материалов. Особенно актуальным является получение полимеров с физико-химическими свойствами, отвечающими требованиям специфических условий эксплуатации. В этом аспекте значительный интерес представляют термочувствительные полимеры, проявляющие способность к фазовым переходам при изменении температуры. Термочувствительность водорастворимых полимеров обусловлена дифильностью макромолекул, достигаемой за счет сочетания гидрофильных и гидрофобных фрагментов. Наличие в макромолекуле ионизируемых групп делает такой полимер рН-чувствительным. На основе стимул-чувствительных полимеров создаются уникальные многофункциональные материалы, перспективные для применения в медицине, биотехнологии, электронике и пр. [1 – 3]. Например, они используются для адресной доставки не-

растворимых в воде лекарственных веществ [4], для разрыва нефтеносных слоев и при решении экологических проблем [5]. Перспективное направление применения термо- и рН-чувствительных полимеров – создание хроматографических сорбентов и матриц для гетерогенных катализаторов. В частности, термолабильные полимеры могут служить матрицей для окремнения и использоваться в композитных системах с участием поликремниевой кислоты и полимерных оснований [6].

Для определения перспектив использования термо- и рН-чувствительных полимеров для создания высокоэффективных хроматографических сорбентов необходимо иметь информацию об их поведении в условиях, близких к эксплуатационным. В связи с этим цель настоящей работы – установление влияния температуры и концентрации на характеристики водных буферных растворов статистического сополимера (со-(ДЭАПМАА-ДЭАА)), компонентами которого являются N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламид (ДЭАПМАА) и N,N-диэтилакриламид (ДЭАА):



Статистический сополимер со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) получен путем полимераналогичных превращений полиакрилоилхлорида.

*Получение полиакрилоилхлорида.* В 15 г акрилоилхлорида растворили 0.3008 г перекристаллизованного из этилового спирта динитрила азобисизомасляной кислоты. К полученному раствору добавили 63.05 г сухого диоксана. После продувания реакционной смеси аргоном сосуд герметично закрыли и оставили в термостате при 60°C на 92 часа. Затем реакционный сосуд быстро охладили в холодной воде и оставили храниться при -18°C до момента использования.

*Получение со-(ДЭАПМАА-ДЭАА).* К охлажденной на льду смеси 0.72096 г N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамина, 1.46356 г диэтиламина, 2.06468 г триэтиламина и 4.00 мл диметилформамида прилили 7.8634 г раствора полиакрилоилхлорида. После интенсивного встряхивания в течение двух минут реакционный сосуд оставили на 2.5 часа при комнатной температуре с периодическим встряхиванием. Затем смесь диализовали через целлофановую мембрану относительно дистиллированной воды. Диализ завершили, когда электропроводность диализной воды перестала подниматься выше 4 мкСм/см. Раствор полимера сконцентрировали на роторном испарителе. Остаток центрифугировали для удаления нерастворимых примесей. Супернатант лио-

фильно высушили, получив 1.512 г полимера. Состав сополимера определен по данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии:  $x = 25$  мол. %, то есть соотношение компонентов ДЭАПМАА : ДЭАА =  $x : y = 1 : 4$ . Молекулярную массу сополимера вычисляли на основе степени полимеризации образца ПАК, полученного гидролизом исходного полиакрилоилхлорида. Степень полимеризации ПАК, измеряли вискозиметрическим методом в диоксане, используя соотношение Марка-Куна-Хаувинка, полученное в работе [7].

*Исследование водных растворов со-(ДЭАПМАА-ДЭАА).* Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы буферные растворы (0.1н NaOH, pH = 12.4) со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при концентрациях  $c = 1.02, 0.22$  и  $0.030$  г/дл. Эксперименты проводились на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). В интервале от 15 до 65°C определены температурные зависимости оптического пропускания  $I^*$ , интенсивности  $I$  рассеянного света и гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов и доли частиц разного типа, присутствующих в растворах со-(ДЭАПМАА-ДЭАА). Подробно процедура измерений описана в работах [8 – 9].

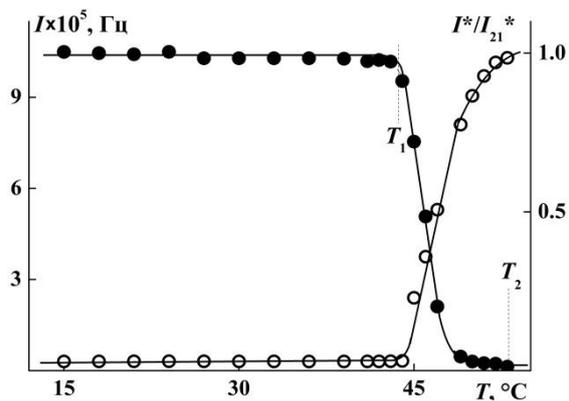
В растворах со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при комнатной температуре существуют два набора частиц. Радиусы частиц, ответственных за быструю  $R_{h-f}$  и медленную  $R_{h-s}$  моды, практически не зависят от концентрации (Таблицы 1). За быструю моду отвечают изолированные макромолекулы со-(ДЭАПМАА-ДЭАА). Большие частицы – это агрегаты, образующиеся вследствие взаимодействия гидрофобных фрагментов цепей разных макромолекул со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) между собой. При всех концентрациях отношение площадей  $S_s/S_f$  под пиками, соответствующими медленной  $S_s$  и быстрой  $S_f$  модам на распределении  $I(R_h)$ , заметно больше единицы, то есть агрегаты вносят больший вклад в измеряемую величину светорассеяния. Однако, учитывая разницу в величинах  $R_{h-f}$  и  $R_{h-s}$ , можно заключить, что в растворах преобладают изолированные макромолекулы. Доля агрегатов в растворах уменьшается с разбавлением (Таблица 1).

Таблица 1.

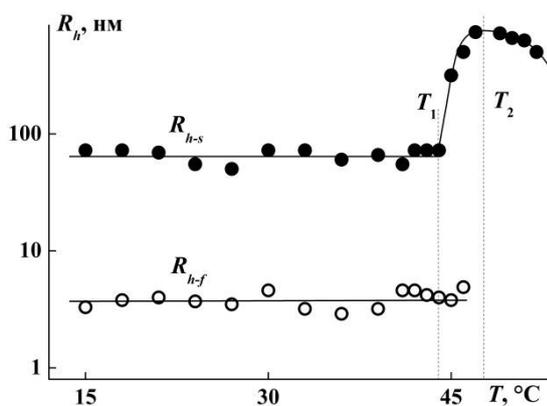
Характеристики растворов со-(ДЭАПМАА-ДЭАА)

$c$ , г/дл	$R_{h-f}$ , нм*	$R_{h-s}$ , нм*	$S_s/S_f$ *	$T_1$ , °C	$T_2$ , °C	$\Delta T$ , °C
1.02	3.8	87	13	40.0	44.0	4.0
0.22	3.8	73	8.5	44.5	53.0	8.5
0.030	3.6	72	4.3	53.0	> 65.0	> 12.0

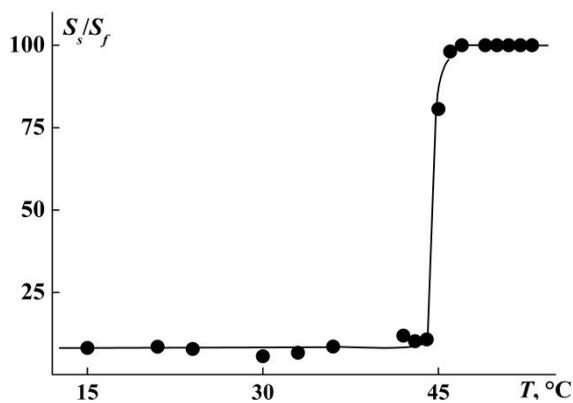
\* Значения характеристик получены при  $T = 21^\circ\text{C}$ .



Р и с . 1 . Зависимости  $I$  и  $I^*/I_{21}^*$  от  $T$  для раствора со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при  $c = 0.22$  г/дл. ( $I_{21}^*$  – величина оптического пропускания при  $21^\circ\text{C}$ .)



Р и с . 2 . Зависимости  $R_{h-s}$  и  $R_{h-f}$  от температуры для раствора со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при  $c = 0.22$  г/дл.



Р и с . 3 . Температурные зависимости  $S_s/S_f$  для раствора со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при  $c = 0.22$  г/дл.

На рис. 1, 2 и 3 в приведены температурные зависимости оптического пропускания  $I^*$ , интенсивности  $I$  рассеянного света и гидродина-

мических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов и отношения  $S_s/S_f$  для раствора со-(ДЭАПММАА-ДЭАА) при  $c = 0.22$  г/дл. Хорошо видно, что при  $T < T_1$  оптическое пропускание, интенсивность светорассеяния, гидродинамические размеры и доля присутствующих в растворах со-(ДЭАПММАА-ДЭАА) частиц не зависят от температуры.

При нагревании растворов выше температуры  $T_1$  наблюдается резкое изменение их характеристик. Интенсивность светорассеяния увеличивается, а оптическое пропускание снижается (рис. 1). Максимальное значение  $I$  достигается при температуре  $T_2$ . При этой же температуре раствор становится мутным, то есть  $I^* = 0$ . Описанные изменения  $I$  и  $I^*$  вызваны:

- а) увеличением размеров  $R_{h-s}$  агрегатов при росте  $T$  (рис. 2);
- б) уменьшением доли макромолекул в растворе, на что указывает возрастание отношения  $S_s/S_f$  (рис. 3), то есть объединением их в агрегаты, в результате чего в растворе остаются только надмолекулярные структуры (рис. 2 и 3).

Зафиксированные закономерности указывают на то, что температурный интервал от  $T_1$  до  $T_2$  является интервалом фазового расслоения. Температуры начала  $T_1$  и конца  $T_2$  фазового расслоения возрастают с разбавлением (таблица 1). Отметим, что  $T_2$  увеличивается быстрее, чем  $T_1$ , и при самой низкой концентрации  $c = 0.030$  г/дл температуру окончания фазового перехода точно зафиксировать не удалось (она превышает  $65^\circ\text{C}$ ). Соответственно, с уменьшением концентрации  $c$  ширина  $\Delta T = T_2 - T_1$  интервала фазового расслоения увеличивается (таблица 1). Такое поведение характерно для разбавленных растворов термо- и рН-чувствительных полимеров [10 – 11].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем полимераналогичных превращений полиакрилоилхлорида синтезирован статистический сополимер со-(ДЭАПММАА-ДЭАА), содержащий по данным ЯМР-спектроскопии 25% звеньев ДЭАПММАА и 75% звеньев ДЭАА. Анализ результатов, полученных методами турбидиметрии и светорассеяния, показывает, что в буферном растворе при  $\text{pH} = 12.4$  сополимер со-(ДЭАПММАА-ДЭАА) проявляет термочувствительные свойства. При повышении температуры в растворе происходит фазовое расслоение, причем уменьшение концентрации сопровождается возрастанием температур интервала фазового расслоения и уширением этого интервала. Такое поведение обусловлено изменением при вариации температуры средней степени протонизации аминных групп, содержащихся в цепях сополимера.

### Список литературы

1. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
2. Kumar A., Srivastava A., Galaev I.Y., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
3. Jung B., Theato P. // Adv. Polym. Sci. 2013. V. 253. P. 37.
4. Bajpai A.K., Shukla S.K., Bhanu S., Kankane S. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 1088.
5. Komarova G.A., Starodubtsev S.G., Nasimova I.R., Khokhlov A.R., Lozinsky V.V. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. P. 2703.
6. Danilovtseva E.N., Aseyev V., Belozerova O.Yu., Zelinskiy S.N., Annenkov V.V. // J. Colloid Inter. Sci. 2015. V. 446. P. 1.
7. Newman S., Krigbaum W.R., Laugier C., Flory P.J. // J. Polym. Sci. 1954. V. 14. P. 451.
8. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013. V. 18. P. 567.
9. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., Sasina A.S., Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // Colloid. Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 555.
10. Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 239.
11. Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatari S., Harabagiu V., Fundueanu G., Filippov A.P. // Int. J. Polym. Anal. Charact. DOI:10.1080/1023666X.2015.1089459

### THE BEHAVIOR OF THE PH-AND THERMO- RESPONSIVE COPOLYMERS N-(3-(DIETHYLAMINO)PROPYL)-N-METHYLACRYLAMIDE AND N,N-DIETHYLACRYLAMIDE IN AQUEOUS SOLUTIONS

**N.V. Zakharova<sup>1</sup>, M.A. Simonova<sup>1</sup>, A.R. Khayrullin<sup>1</sup>, A.P. Filippov, E.N. Danylovtseva<sup>2</sup>, S.N. Zelinskiy<sup>2</sup>, V.V. Annenkov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, 199004, Bolshoi pr., 31, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Limnological Institute Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 664033, Irkutsk-33, Russia

The behavior of the copolymers N-(3-(diethylamino)propyl)-N-methylacrylamide and N,N-diethylacrylamide in aqueous solutions was investigated by the methods of light scattering and turbidimetry. The molar mass of sample under investigation was equal to 32000 g/mol. Solutions of the copolymers with concentrations  $c = 0.03, 0.22$  and  $1.02$  g/dl were investigated in buffer (pH = 12.4). The temperature dependence of light scattering intensity, optical transmission, and hydrodynamic radii of the scattering objects were obtained. With increasing temperature phase transition it was ob-

served. It was established, that an increase in concentration leads to the decrease of phase separation temperature and constriction of phase transition.

**Keywords:** *pH-and thermo- responsive copolymers, static and dynamic light scattering, turbidimetry.*

*Об авторах:*

ЗАХАРОВА Наталья Владимировна – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: Na\_Zar@inbox.ru

СИМОНОВА Мария Александровна – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

ХАЙРУЛЛИН Андрей Ранифович – научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: ahairullin@hotmail.com

ФИЛИППОВ Александр Павлович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией молекулярной физики полимеров ИВС РАН, e-mail: afil@imc.macro.ru

ДАНИЛОВЦЕВА Елена Николаевна – старший научный сотрудник, ЛИН СО РАН, e-mail: danilovtseva@yahoo.com

ЗЕЛИНСКИЙ Станислав Николаевич, научный сотрудник, ЛИН СО РАН, e-mail: Annenkov@lin.irk.ru

АННЕНКОВ Владимир Владимирович – профессор, главный научный сотрудник, ЛИН СО РАН, e-mail: Annenkov@lin.irk.ru