

УДК 544.3.01:544.3.032.1:544.3.032.4: 541.64

## **ПОВЕДЕНИЕ рН- И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИИМИДНЫХ ЩЕТОК С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-N,N-ДИМЕТИЛ-2-ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА В СОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ**

**Н.В. Захарова, А.С. Сасина, А.П. Филиппов, Т.К. Мелешко,  
А.В. Якиманский**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
г. Санкт-Петербург

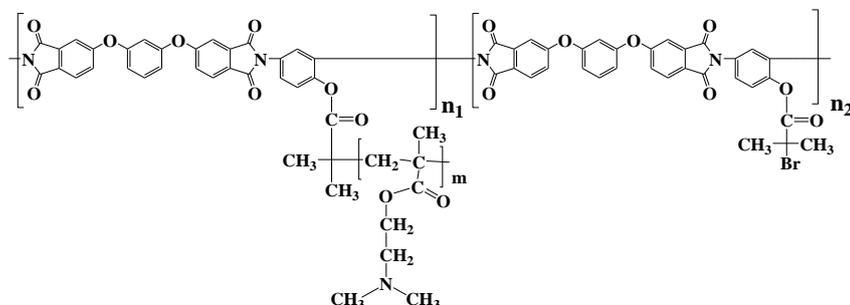
Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водно-солевые 0.15 М NaCl растворы привитого сополимера с полиимидной основной цепью и боковыми цепями поли-N,N-диметиламино-2-этилметакрилата с молекулярной массой  $M = 470000$  г/моль и густотой прививки боковых цепей  $z = 0.44$ . Изучены растворы с концентрацией  $c = 0.50$  г/дл, для которых рН изменялась от 7.85 до 10.95. Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Показано, что при рН = 7.85 сополимер не проявляет термочувствительности, а в щелочной среде (рН  $\geq 8.5$ ) наблюдается фазовое расслоение. С ростом рН температуры начала и окончания интервала фазового расслоения уменьшаются, а его ширина увеличивается. **Ключевые слова:** молекулярные щетки, термо- и рН-чувствительность, статическое и динамическое рассеяние света, турбидиметрия.

Отличительное свойство «умных полимеров» – нелинейный отклик на изменения характеристик внешней среды. Материалы на их основе широко применяются в различных областях, например в нефтедобыче и медицине [1 – 4]. В случае водорастворимых термочувствительных полимеров отклик вызван изменением гидрофобно-гидрофильного баланса при вариации температуры, приводящем к конформационным переходам на уровне отдельных полимерных цепей и/или формированию надмолекулярных структур. Характеристики интервала фазового расслоения зависят от молекулярной массы полимера и концентрации раствора. Для термочувствительных полимеров, содержащих мономеры с ионизируемыми группами, температура фазового перехода становится чувствительной к значительно большему количеству внешних параметров, таких, как рН, ионная сила, наличие ионов в растворах.

Современные синтетические подходы позволяют контролируемо получать молекулярные щетки [5 – 6]. Их физико-химические свойства можно регулировать, варьируя густоту прививки и длину боковых цепей, что используется при синтезе рН- и термочувствительных молекулярных щеток [7 – 11]. Кроме того, они характеризуются повышенной внутримолекулярной плотностью, что является существенным во мно-

гих практических приложениях. Отметим, что для привитых сополимеров зафиксировано изменение температур фазового расслоения по сравнению с линейными полимерами [4].

Ранее нами был синтезирован и исследован привитой сополимер ПИ-g-ПДМАЭМА с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями поли-N,N-диметиламино-2-этилметакрилата (ПДМАЭМА) [12]:



Полученный образец имел густоту прививки боковых цепей  $z = n_1/(n_1 + n_2) = 0.44$  и молекулярную массу  $M = 470000$  г/моль. Исследования водных растворов ПИ-g-ПДМАЭМА при  $c = 1.50$  г/дл показали, что ПИ-g-ПДМАЭМА проявляет термочувствительность только при  $pH > 8$ . В щелочных средах с ростом pH понижается температура и сужается интервал фазового расслоения [12].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ПИ-g-ПДМАЭМА и определение его структурных и молекулярно-массовых характеристик описаны в [12]. Водно-солевые растворы ПИ-g-ПДМАЭМА исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). Эксперименты проводились в интервале температур  $T = 15 - 65$  °С. Определяли температурные зависимости оптического пропускания  $I^*$ , интенсивности светорассеяния  $I$ , гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов и их долю в растворе. Подробно методы исследования описаны в [12 – 13]. Изучены растворы полимера в водно-солевом 0.15 М NaCl растворе при концентрации  $c = 0.50$  г/дл и  $pH = 7.85, 8.50$  и  $10.95$ . pH варьировали, добавляя 0.1 н HCl или 0.1 н NaOH.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

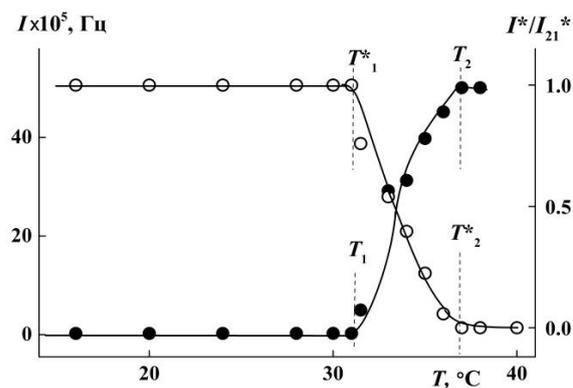
При  $pH = 7.85$  происходит полное протонирование третичных амино-групп в ПДМАЭМА [14] и сополимер не проявляет термочувствительности. Во всем исследованном температурном интервале методом динамического рассеяния света зафиксировано две моды, гидродинамические размеры которых не зависят от  $T$ . За медленную моду ответственны агрегаты с радиусом  $R_{h-s} = 85$  нм, образующиеся вследствие взаимодействия гидрофобных ПИ цепей разных макромолекул. Боль-

шие агрегаты ранее были обнаружены в водных растворах ПИ-g-ПДМАЭМА [12], однако в засоленном растворителе их размеры в 2 – 3 раза меньше. Маленькие частицы (быстрая мода) со средним гидродинамическим радиусом  $R_{h-f} \approx 9$  нм – это сколлапсированные макромолекулы, которые в водных растворах существуют только при высоких рН. Отметим, что агрегаты и макромолекулы вносят близкий вклад в измеряемую величину светорассеяния:  $S_s/S_f \approx 0.9$  ( $S_s$  и  $S_f$  – площади под пиками, соответствующими медленной и быстрой модам на кривой  $I(R_h)$ ).

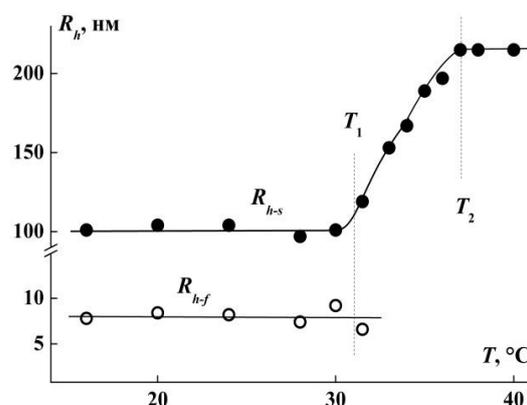
С ростом рН уменьшается степень протонирования аминогрупп ПДМАЭМА, и сополимер при рН  $\geq 8.5$  становится термочувствительным. При этих рН при низких  $T$  в растворах зафиксированы те же два набора частиц, но основной вклад в суммарную  $I$  вносят макромолекулы, причем тем больший, чем выше основность среды:  $S_s/S_f = 0.5$  и  $0.12$  при рН = 8.50 и 10.95 соответственно.

На рис. 1 и 2 в качестве примера представлены полученные для раствора ПИ-g-ПДМАЭМА при рН = 8.5 температурные зависимости  $I$ ,  $I^*$  и  $R_h$ . При низких температурах повышение  $T$  не сопровождается изменением характеристик раствора. Затем наблюдается быстрый рост  $I$  и уменьшение  $I^*$  с температурой. Начало изменений  $I$  и  $I^*$  происходит при температурах  $T_1$  и  $T_1^*$  соответственно. При температуре  $T_2$  рост  $I$  прекращается, а  $I^*$  достигает минимального значения при  $T_2^*$  (рис. 1). При обоих рН температуры  $T_1$  и  $T_1^*$  совпадают, также одинаковы и температуры  $T_2$  и  $T_2^*$  (см. таблицу). Наблюдаемые изменения интенсивности светорассеяния и оптического пропускания обусловлены изменениями гидродинамических размеров рассеивающих объектов, а также доли разного типа частиц в растворах ПИ-g-ПДМАЭМА. Как видно на рис. 2, при температуре  $T_1$  начинается увеличение гидродинамического радиуса  $R_{h-s}$  агрегатов. Кроме того, возрастает доля агрегатов в растворе за счет уменьшения содержания в растворе частиц, ответственных за быструю моду, на что указывает быстрый рост отношения  $S_s/S_f$ . При температуре, незначительно превосходящей  $T_1$ , в растворе остаются только агрегаты, размеры которых увеличиваются, достигая максимального значения при  $T_2$ .

Температурный интервал от  $T_1$  до  $T_2$  можно рассматривать как интервал фазового расслоения. Температуры начала  $T_1$  и конца  $T_2$  фазового расслоения уменьшаются с ростом рН (см. таблицу), при этом  $T_1$  изменяется быстрее, чем  $T_2$ . Соответственно, ширина  $\Delta T = T_2 - T_1$  интервала фазового расслоения сужается от 6.0 °С до 0.5 °С с увеличением рН раствора от 8.50 до 10.95.



Р и с. 1. Зависимости  $I$  и  $I^*/I_{21}^*$  от  $T$  для водно-солевого 0.15 М NaCl раствора ПИ-г-ПДМАЭМА при  $c = 0.5$  г/дл и  $pH = 8.50$ . ( $I_{21}^*$  – оптическое пропускание при 21 °С)



Р и с. 2. Температурные зависимости  $R_{h-s}$  и  $R_{h-f}$  для водно-солевого 0.15 М NaCl раствора ПИ-г-ПДМАЭМА при  $c = 0.5$  г/дл и  $pH = 8.50$ .

Температуры фазового расслоения водно-солевых 0.15 М NaCl растворов ПИ-г-ПДМАЭМА при  $c = 0.5$  г/дл

pH	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$T_1^*, ^\circ\text{C}$	$T_2^*, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$
7.85	сополимер не проявляет термочувствительности				
8.50	31.0	37.0	31.0	37.0	6.0
10.95	30.0	30.5	30.0	30.5	0.5

Близкое поведение было зафиксировано ранее для растворов ПИ-г-ПДМАЭМА в воде при  $c = 1.50$  г/дл [12]. В водных растворах исследованного образца термочувствительность также появлялась только при достижении некоторого pH. Отметим, что интервал pH (выше 7.0 и ниже 8.9), при котором это происходит в водных растворах ПИ-г-ПДМАЭМА, соответствует значению pH, при котором становится тер-

мочувствительным водно-солевой раствор. В обоих растворителях в щелочных средах при возрастании pH наблюдается уменьшение температур фазового расслоения и рост  $\Delta T = T_2 - T_1$ .

Однако в поведении сравниваемых растворов наблюдаются различия. Во-первых, в солевых растворах отсутствует температурный интервал медленного роста  $I$ , вызванного увеличением доли агрегатов с  $T$  в растворе при постоянстве размеров рассеивающих частиц. Во-вторых, при близких значениях pH температуры фазового расслоения выше для водных растворов ПИ-g-ПДМАЭМА, чем для солевых. Кроме того, ширина интервала фазового расслоения уменьшается при переходе от водного раствора к водно-солевому и тем сильнее, чем выше pH. Указанные различия можно объяснить ухудшением растворимости сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА при добавлении соли NaCl в раствор.

Анализ полученных результатов показывает, что поведение привитого сополимера ПИ-g-ПДМАЭМА в водно-солевых растворах качественно подобно тому, что наблюдалось в воде. В обоих растворителях термочувствительность ПИ-g-ПДМАЭМА проявляется только выше некоторого pH (около pH = 8). Температурные зависимости характеристик растворов ПИ-g-ПДМАЭМА в воде близки к таковым для водно-солевых растворов, что объясняется одинаковым механизмом происходящих процессов, то есть изменением средней степени протонизации аминных групп. В водно-солевой среде растворимость цепей ПДМАЭМА ухудшается, что приводит к снижению температур фазового расслоения и сужению интервала фазового расслоения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231).

### Список литературы

1. Gil E.S., Hudson S.M. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 1173.
2. Sukhorukov G., Fery A., Mohwald H. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 885.
3. England R.M., Rimmer S. // Polym. Chem. 2010. V. 1. P. 1533.
4. Dimitrov I., Trzebicka B., Müller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C.B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1275.
5. Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 759.
6. Zhang M., Muller A.H.E. // Polym. Sci. 2005. V. 43. P. 3461.
7. Yamamoto S.I., Pietrasik J., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7013.
8. Xu Y., Bolisetty S., Drechsler M., Fang B., Yuan J., Ballauff M., Muller A.H.E. // Polymer. 2008. V. 49. P. 3957.
9. Ma L., Liu R. G., Tan J.J., Wang D.Q., Jin X., Kang H.L., Wu M., Huang Y. // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8697.

10. Sui K., Zhao X., Wu Z., Xia Y., Liang H., Li Y. // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 153.
11. Wang M., Zou S., Guerin G., Shen L., Deng K., Jones M., Walker G.C., Scholes G.D., Winnik M.A. // *Macromolecules* 2006. V. 39. P. 6993.
12. 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.
13. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2013. V. 18. P. 567.
14. Schmalz A., Hanisch M., Schmalz H., Müller A.H.E. // *Polymer*. 2010. V. 51. P. 1213.

**BEHAVIOR OF THERMO- AND pH-SENSITIVE POLYIMIDE BRUSHES WITH POLY(N,N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE) SIDE CHAINS IN WATER SALT SOLUTIONS**

**N. V. Zakharova, A. S. Sasina, A. P. Filippov, T. K. Meleshko, A. V. Yakimansky**

Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences  
199004 Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, Russia

Aqueous solutions 0.15 M NaCl of graft copolymer with a polyimide backbone and poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) side chains ( $M_w = 470000 \text{ gmol}^{-1}$  and grafting density of the side chains  $z = 0.44$ ) were investigated by light scattering and turbidimetry methods. The solutions with concentration  $c = 0.5 \text{ g/dl}$  and pH varied from 7.85 to 10.95 were studied. The temperature dependences of optical transmission, light scattering intensity and hydrodynamic radii of scattering objects were obtained. It was shown that at pH = 7.85 the copolymer is not thermo-sensitive but in an basic medium (pH > 8.7) the phase separation is observed. The increase of pH leads to decrease of the phase transition onset and finish temperatures and increase of the phase transition interval width.

**Keywords:** *graft-copolymers, thermo- and pH-sensitive polymers, static and dynamic light scattering, turbidimetry.*

*Об авторах:*

ЗАХАРОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, научный сотрудник, ИВС РАН, na\_zar@inbox.ru

САСИНА Анна Сергеевна – младший научный сотрудник ИВС РАН, sasinaas@yandex.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ИВС РАН, afil@imc.macro.ru

МЕЛЕШКО Тамара Константиновна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИВС РАН, meleshko@hq.macro.ru

*Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.*

ЯКИМАНСКИЙ Александр Вадимович – доктор химических наук, заведующий лабораторией ИВС РАН, yakimansky@yahoo.com