

УДК 541.64:547.78

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ЛУЧЕЙ НА СВОЙСТВА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЗВЕЗДООБРАЗНОГО ПОЛИОКСАЗОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т.Ю. Кирилэ, М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев, А.П. Филиппов

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

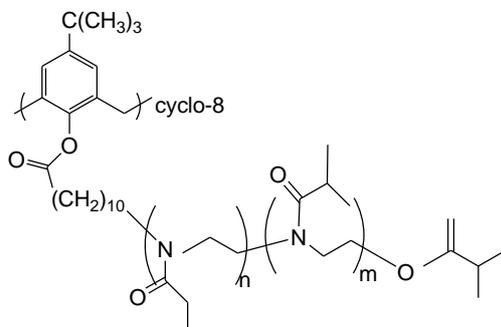
Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы звездообразного восьмилучевого полиоксазолина с каликс[8]ареновым ядром, лучами которого являются блок-сополимеры полиэтилоксазолина и полиизопропилоксазолина с мольным соотношением блоков 1 : 1. Молекулярная масса образца – 18000 г/моль. Показано, что поведение исследованной полимерной звезды объясняется конформационной перестройкой ее макромолекул. При повышении температуры возрастают степень дегидратации и соответственно гидрофобность полиизопропилоксазолина. Этот блок стремится уйти от растворителя внутрь макромолекулы, уменьшая ее размеры.

Ключевые слова: *термочувствительные полимеры, звездообразные полиоксазолины, светорассеяние и турбидиметрия, фазовое расслоение.*

Одним из приоритетных направлений современной науки о высокомолекулярных соединениях является получение и исследование полимеров для адресной доставки лекарств. Такие полимеры должны быть нетоксичными, биосовместимыми и стабильными в биологических средах. Этим требованиям удовлетворяют полиоксазолины. Их уникальное свойство – термочувствительность в водных растворах [1; 2]. В частности, полиизопропилоксазолин (ПИПОЗ) имеет нижнюю критическую температуру растворения, близкую к температуре человеческого тела. Для регулирования свойств полиоксазолинов широко применяется функционализация их цепей боковыми и концевыми группами [3–4]. Кроме того, используя различные мономеры оксазолинов, можно получать термочувствительные сополимеры [5–6]. Например, в [7] описан синтез блок-сополимера, компонентами которого являются термочувствительные ПИПОЗ и полиэтилоксазолин (ПЭОЗ). Показано, что различие температур дегидратации блоков приводит к необычному поведению блок-сополимера в растворах.

В последние годы внимание исследователей привлекают полимеры сложной архитектуры, в частности звездообразные. В наших работах [8–11] исследованы звездообразные ПИПОЗ с каликс[n]ареновым центром ветвления. Показано, что поведение их водных растворов сильно зависит от длины лучей, а двукратное уменьшение числа длинных лу-

чей слабо сказывается на характеристиках полимеров. Цель настоящей работы – анализ влияния строения лучей на свойства термочувствительных звездообразных полимеров. Для этого был исследован восьми-лучевой полиоксазолин (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ с каликс[8]ареновым (К[8]А) ядром, лучи которого являются блок-сополимерами ПЭОЗ и ПИПОЗ:



В этом полимере к гидрофобному центру ветвления присоединен более гидрофильный ПЭОЗ, а более гидрофобный ПИПОЗ является внешней оболочкой звезды. Для сравнения были изучены растворы специально синтезированного линейного блок-сополимера ПЭОЗ-ПИПОЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Звездообразный (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ получен катионной полимеризацией ПЭОЗ и ПИПОЗ на восьми активных центрах каликс[8]арена. (Подробно синтез описан в [12]). Согласно данным ¹H ЯМР-спектроскопии иницирование проводилось по всем функциональным группам ядра. Мольное соотношение блоков в лучах (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ и в молекулах линейного ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ составляет 1 : 1. Молекулярные массы полимеров определены методами светорассеяния и седиментационно-диффузионного анализа в растворах в хлороформе. Они составляли 18000 и 3800 г/моль для (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ соответственно. Следовательно, ММ луча в 2 раза ниже ММ модельного блок-сополимера. Термочувствительное поведение водных растворов (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ исследовано методами рассеяния света и турбидиметрии на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). Измерения проводили при угле рассеяния 90 °. Температуру *T* варьировали от 13 до 66 °С и регулировали с точностью 0.1 °С. Исследованы растворы близких концентраций: *c* = 0.778 г/дл для (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ и *c* = 0.755 г/дл для ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 представлены полученные для растворов (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ температурные зависимости ин-

тенсивности I рассеянного света, оптического пропускания $I^*/I^*_{T=21}$ и гидродинамических радиусов R_h рассеивающих объектов ($I^*_{T=21}$ – оптическое пропускание при 21°C). Видно, что поведение линейного и звездообразного сополимеров различается. Для растворов ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ методом динамического светорассеяния получено унимодальное распределение частиц по размерам. Эти частицы, имеющие радиус $R_h = 2.5$, являются изолированными макромолекулами полимера. В растворах звездообразного (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ зафиксировано три типа рассеивающих объектов с радиусами $R_{h-f} = 3.8$ (быстрая мода), $R_{h-m} = 19$ (средняя мода) и $R_{h-s} = 140$ нм (медленная мода). Учитывая результаты исследований звездообразных ПИПОЗ [8–11], можно предположить, что за быструю моду ответственны макромолекулы (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈, за среднюю – мицеллоподобные агрегаты, за медленную – большие «рыхлые» агрегаты. Агрегаты формируются за счет взаимодействия гидрофобных каликс[8]ареновых ядер макромолекул (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈.

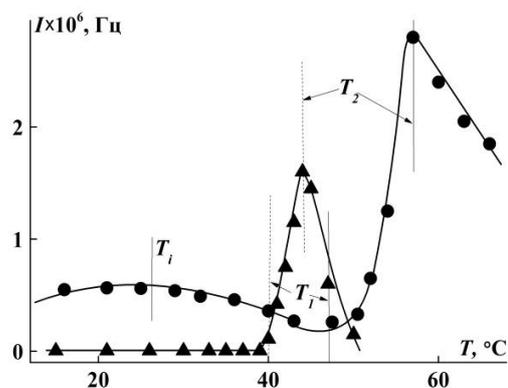


Рис. 1. Зависимость I от T для растворов (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ (кружки) и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ (треугольники)

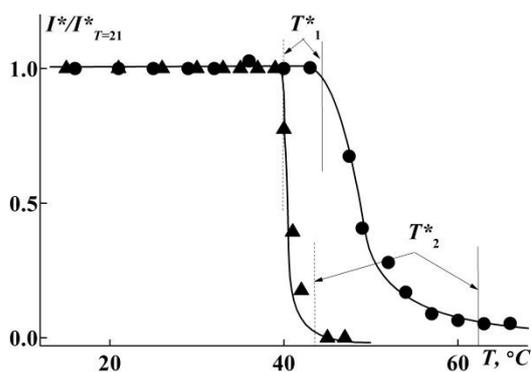
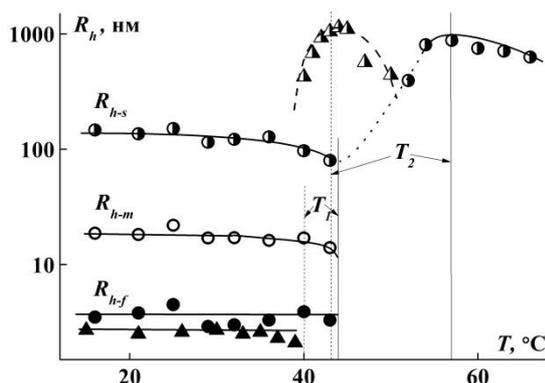


Рис. 2. Зависимость оптического пропускания $I^*/I^*_{T=21}$ от T для растворов (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ (кружки) и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ (треугольники)



Р и с . 3 . Температурные зависимости R_h для растворов $(\text{ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ})_8$ (кружки) и ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ (треугольники)

Поведение ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ полностью соответствует тому, что наблюдается для типичных линейных термочувствительных полимеров. В области низких температур значения I , I^* и R_h не зависят от T (рис. 1 – 3). При температуре T_1 начинается бурный рост интенсивности светорассеяния, которая достигает максимального значения при температуре T_2 . Величина оптического пропускания снижается в интервале температур от T_1^* до T_2^* , при этом для ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ наблюдается полное соответствие указанных температур: $T_1 = T_1^*$ и $T_2 = T_2^*$ (см. таблицу).

Температуры фазового расслоения исследованных растворов

полимер	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$T_1^*, ^\circ\text{C}$	$T_2^*, ^\circ\text{C}$	$\Delta T^*, ^\circ\text{C}$
ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ	40.0	43.5	3.5	40.0	43.5	3.5
$(\text{ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ})_8$	44.0	57.0	13.0	44.0	63.0	19.0

Температурный интервал от T_1 до T_2 – это интервал фазового расслоения, в котором изменение I и I^* объясняется увеличением размеров рассеивающих объектов с температурой (рис. 3). В интервале $\Delta T = T_2 - T_1$ происходит формирование и рост агрегатов, что можно объяснить взаимодействием блоков ПИПОЗ, которые становятся гидрофобными в результате дегидратации мономерных звеньев. При этом блок ПЭОЗ остается гидрофильным, так для него температура фазового расслоения выше $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Для звездообразного $(\text{ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ})_8$ при нагревании в области низких T наблюдается медленный рост интенсивности светорассеяния. Подобное поведение ранее наблюдалось нами для звездообразных ПИПОЗ [8–11] и объясняется увеличением доли агрегатов в раство-

ре, при этом размеры рассеивающих объектов не изменяются (рис. 3). Такое поведение продолжается до температуры $T_i = 28\text{ }^\circ\text{C}$, выше которой начинается снижение I , обусловленное уменьшением гидродинамических радиусов R_{h-m} и R_{h-s} (рис. 3). Как известно, дегидратация ПИПОЗ начинается при температурах ниже $20\text{ }^\circ\text{C}$ [13]. Вероятно, при $T > T_i$ блок ПИПОЗ становится достаточно гидрофобным и стремится уйти внутрь макромолекулы сополимера, что приводит к уменьшению R_{h-m} и R_{h-s} . Отметим, что в рассматриваемом температурном интервале оптическое пропускание не изменяется.

При температуре $T_1 = T_1^*$ (с. таблицу) начинается быстрый рост интенсивности рассеянного света и спад оптического пропускания (рис. 1, 2), который вызван процессами роста размеров больших агрегатов. При $45\text{ }^\circ\text{C}$ индивидуальные макромолекулы и мицеллоподобные структуры исчезают (рис. 3). Рост размеров агрегатов обеспечивается увеличением с температурой доли гидрофобных групп в результате дегидратации блока ПИПОЗ. Для растворов (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ интервал фазового расслоения достаточно широкий: интенсивность светорассеяния и гидродинамический радиус агрегатов достигают максимальных значений при $T_2 = 57\text{ }^\circ\text{C}$, а оптическое пропускание спадает до нуля при $T_2^* = 63\text{ }^\circ\text{C}$. Однако обе эти температуры значительно ниже точки помутнения для линейного ПЭОЗ. С другой стороны, температура $T_1 = T_1^*$ начала фазового расслоения для (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ на $5\text{ }^\circ\text{C}$ выше соответствующей температуры для раствора близкой концентрации образца восьмилучевого ПИПОЗ с близкой ММ [10]. Еще сильнее для сравниваемых звездообразных полимеров отличаются температуры окончания фазового расслоения, Соответственно для (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ ширина этого интервала $\Delta T = T_2 - T_1$ (или $\Delta T^* = T_2^* - T_1^*$) заметно больше, чем для растворов восьмилучевого ПИПОЗ. Вероятно, это связано с наличием в макромолекулах (ПЭОЗ-блок-ПИПОЗ)₈ блока ПЭОЗ, который сохраняет гидрофильность до более высоких температур.

Список литературы

1. Weber C., Hoogenboom R., Schubert U. // Prog. Polym. Sci. 2012. V. 37. P. 686.
2. Rossegger E., Schenk V., Wiesbrock F. // Polymers. 2013. V. 5. P. 956.
3. Viegas T., Bentley M., Harris J., Fang Z., Yoon K., Dizman B., Weimer R., Mero A., Pasut G., Veronese F. // Bioconjugate Chem. 2011. V. 22. P. 976.
4. Obeid R., Tanaka F., Winnik F.M. // Macromolecules. 2009. V. 42. P. 5818.
5. Park J., Kataoka K. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 6622.
6. Trinh L., Lambermont-Thijs H., Schubert U., Hoogenboom R., Kjoniksen A. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 4337.
7. Takahashi R., Sato T., Terao K., Qiu X.-P., Winnik F.M. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 6111.

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., Amirova A., Nikolaeva M., Dudkina M., Tenkovtsev A. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2014. V. 19. P. 721.
10. Amirova A., Dudkina M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 239.
11. Amirova A., Golub O., Kirila T., Razina A., Tenkovtsev A., Filippov A. // Soft Materials. DOI: 10.1080/1539445X.2015.1098703.
12. Курлыкин М.П., Бурсиан А.Э., Дудкина М.М., Теньковцев А.В. // Хим. волок. 2015. С. 69.
13. Katsumoto Y., Tsuchiizu A., Qiu X., Winnik F.M. // Macromolecules. 2012. V. 45. P. 3531.

INFLUENCE OF ARM STRUCTURE ON PROPERTIES OF THERMO-SENSITIVE STAR-SHAPED POLY(OXAZOLINE) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Т.Ю. Kirila, М.Р. Kurlikin, А.В. Tenkovtsev, А.Р. Filippov

Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences
Saint-Petersburg

Aqueous solutions of star-shaped poly(oxazoline) with calyx[8]arene core were investigated using light scattering and turbidity. The star arms were block-copolymer of poly(ethyloxazoline) and poly(isopropylloxazoline). Component mole ratio was 1 : 1. Molar mass was 18000 Da. It was shown that unusual behavior of investigated polymer star is caused by the macromolecular conformational transitions. The growth of solution temperature leads to increase in dehydration degree and hydrophobicity of polyisopropylloxazoline which tend to move inside the molecular coil. As a result the macromolecular size reduces.

Keywords: thermo-sensitive polymers, star-shaped poly(oxazoline), light scattering and turbidity, phase transition.

Об авторах:

КИРИЛЭ Татьяна Юрьевна – ведущий инженер ИВС РАН, e-mail: tatyana_pux@mail.ru

КУРЛЫКИН Михаил Петрович – ведущий инженер ИВС РАН, e-mail: mike_x@mail.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией ИВС РАН, e-mail: avt@hq.macro.ru

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