

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:544.3.01

ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМО-и рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПОЛИ- N-(3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ)-N-МЕТИЛАКРИЛАМИДА В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Захарова¹, И. И. Петрова², М.А. Симонова¹, А.Р. Хайруллин¹,
А.П. Филиппов¹, В.В. Анненков³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

² Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск-33, ул. Улан-Баторская, 3

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные растворы поли-N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида с $M_w = 62000$ г/моль. Изучены буферные растворы полимера при концентрации ~ 0.03 г/см³ в интервале рН от 9.18 до 13.01. Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Установлено, что с повышением температуры в растворах гомополимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала и окончания фазового расслоения уменьшаются с увеличением щелочности среды, а ширина этого интервала сужается.

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

DOI: 10.26456/vtchem1

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особое внимание исследователей привлекают термо- и рН-чувствительные полимеры, что связано с широкими возможностями их применения в различных областях промышленности. Способность «умных» полимеров обратимо изменять гидрофильно-гидрофобный баланс при варьировании внешних условий приводит к конформационным перестройкам на молекулярном уровне или образованию надмолекулярных структур [1 – 5].

Важное направление применения термо- и pH-чувствительных полимеров – создание хроматографических сорбентов и матриц для гетерогенных катализаторов. Аминные группы активны в реакциях окремнения, которые имеют значение при разработке новых кремнистых материалов. Для использования в данных целях перспективными являются сополимеры N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида (ДЭАПМАА) с N,N-диэтилакриламидом (ДЭАА). Для определения возможностей использования термо- и pH-чувствительных полимеров для создания высокоэффективных хроматографических сорбентов необходимо иметь полную информацию об их физико-химических характеристиках. В связи с этим было изучено поведение водных растворов сополимера со-(ДЭАПМАА-ДЭАА), содержащего 20 мол. % аминных звеньев [6].

В настоящей работе исследован гомополимер поли-N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламид (поли-ДЭАПМАА) с целью установления влияния сомономера ДЭАА на термо- pH-чувствительность со-(ДЭАПМАА-ДЭАА).

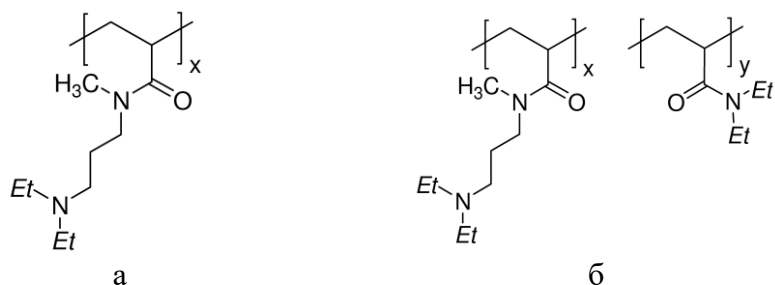


Рис. 1. Структура поли-ДЭАПМАА (а) и со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) (б)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гомополимер (ДЭАПМАА) был получен путем радикальной полимеризации в диоксане [5].

Молекулярная масса (ММ) и гидродинамические характеристики образца были определены с использованием данных светорассеяния, которое изучалось на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия) с диодным лазером Photocor-DL в качестве источника света (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны $\lambda = 659.1$ нм). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения Dynal S. Опыты проводили при 21.0°C в буферном растворе при pH = 13.01. В растворе присутствовали только индивидуальные макромолекулы с гидродинамическим радиусом $R_h = (4.9 \pm 0.1)$ нм. Использование экстраполяции Дебая дало значение ММ = 62000 г/моль. Значение характеристической вязкости

$[\eta] = 27 \text{ см}^3/\text{г}$ соответствует полученной ММ. (Инкремент показателя преломления $dn/dc = (0.1721 \pm 0.0003) \text{ см}^3/\text{г}$ измерен на рефрактометре Refractometer RA-620 (КЕМ, Япония).)

Термо- и рН-чувствительность со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) исследовалась методами светорассеяния и турбидиметрии на той же установке. Изучались буферные растворы при концентрации полимера $c \sim 0.03 \text{ г}/\text{см}^3$. Для поддержания устойчивого рН среды использовали буферные растворы фирмы "Hanna Instruments" с рН = 9.18, 10.01 и 13.01, а также буферный раствор на основе 0.1 М КОН (рН = 12.56), приготовленный по стандартной методике. Растворы фильтровали через фильтры Chromafil Xtra PA с диаметром пор 0.45 $\mu\text{м}$. Для сравнения изучен раствор сополимера со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при $c \sim 0.03 \text{ г}/\text{см}^3$ и рН = 10.01. Подробно процедура измерений описана в работах [7 – 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В растворах поли-ДЭАПМАА и со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) при комнатной температуре существуют два набора частиц. За быструю моду с гидродинамическим радиусом R_{h-f} отвечают изолированные макромолекулы поли- ДЭАПМАА и со-(ДЭАПМАА-ДЭАА). В случае поли-ДЭАПМАА радиус R_{h-f} уменьшается с ростом кислотности (Таблица 1), то есть снижение рН приводит к компактизации макромолекул. Большие частицы с радиусом R_{h-s} – это агрегаты, образующиеся вследствие взаимодействия гидрофобных основных цепей. Для поли-ДЭАПМАА значение R_{h-s} не зависит от рН, но в буферном растворе с рН = 13.01 существуют только изолированные макромолекулы. Размеры агрегатов в растворах сополимера со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) в два раза меньше, чем в растворах гомополимера.

Таблица 1.

Характеристики растворов поли-ДЭАПМАА в буферных растворах

| pH , | c , $\text{г}/\text{см}^3$ | R_{h-f} , нм* | R_{h-s} , нм* | S_s/S_f * | T_1 , °C | T_2 , °C | ΔT , °C |
|---------|---------------------------------|-----------------|-----------------|-------------|------------|------------|-----------------|
| 9.18 | 0.033 | 2.3 | 170 | 0.85 | 65.5 | 67.0 | 1.5 |
| 10.01 | 0.027 | 3.8 | 170 | 0.46 | 55.0 | 56.0 | 1.0 |
| 12.56 | 0.030 | 4.2 | 180 | 0.26 | 38.0 | 38.5 | 0.5 |
| 13.01 | 0.031 | 4.9 | - | 0 | 32.5 | 33.0 | 0.5 |
| 10.01** | 0.037 | 3.5 | 91 | 8.8 | 42.5 | 44.0 | 1.5 |

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

** Характеристики растворов со-(ДЭАПМАА-ДЭАА)

При низких температурах при снижении pH вклад агрегатов S_s в суммарное светорассеяние увеличивается, в то время как соответствующий вклад макромолекул S_f уменьшается. Учитывая значения R_{h-f} и R_{h-s} , можно заключить, что уменьшение S_s/S_f с pH (Таблица 1) отражает происходящее при этом уменьшение доли агрегатов в растворе. В отличие от поли-ДЭАПМАА для сополимера со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) интенсивность светорассеяния определяется в основном вкладом агрегатов.

Температурные зависимости величин оптического пропускания I^* и интенсивности I рассеянного света для раствора поли-(ДЭАПМАА) приведены на рис. 2, а на рис. 3 в зависимости от T отложены значения гидродинамических радиусов частиц и отношения S_s/S_f . Хорошо видно, что при оптическое пропускание и интенсивность светорассеяния не зависят от температуры до $T = T_1$. При нагревании растворов выше температуры T_1 наблюдается резкое изменение их характеристик: I увеличивается, а I^* снижается. 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 увеличением размеров R_{h-s} агрегатов при росте T и уменьшением доли макромолекул в растворе, на что указывает возрастание отношения S_s/S_f . То есть в интервале от T_1 до T_2 происходит дальнейшая агрегация, в результате чего в растворе остаются только надмолекулярные структуры. $\sim 0.03 \text{ г/см}^3$

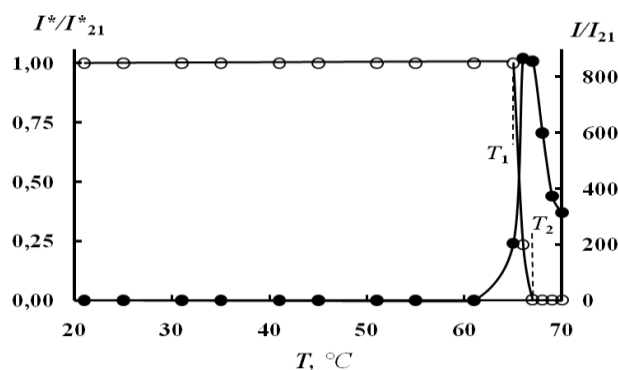


Рис. 1. Зависимости I/I_{21} и I^*/I_{21}^* от T для раствора поли-ДЭАПМАА при pH = 9.18 (I_{21} и I_{21}^* – величины светорассеяния и оптического пропускания при 21°C, соответственно).

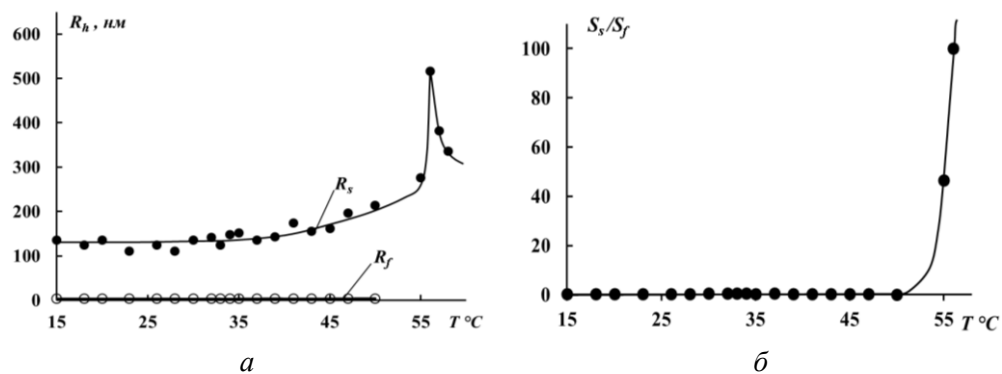


Рис. 2. Температурные зависимости R_{h-s} и R_{h-f} (а) и S_s/S_f (б) для раствора поли-ДЭАПМАА при pH=10.01.

Зафиксированные закономерности указывают на то, что температурный интервал от T_1 до T_2 является интервалом фазового расслоения. Температуры начала T_1 и окончания T_2 фазового расслоения снижаются с увеличением щелочности среды (Таблица 1). С увеличением кислотности ширина $\Delta T = T_2 - T_1$ интервала фазового расслоения увеличивается. Такое поведение характерно для разбавленных растворов термо- и pH-чувствительных полимеров [10 - 13]. При сопоставлении данных, полученных для поли-ДЭАПМАА и со-(ДЭАПМАА-ДЭАА) в буферных растворах, можно заключить, что наличие в сополимере звеньев ДЭАА существенно снижает температуры фазового перехода (Таблица 1).

Список литературы

1. Aseyev V., Tenhu H., Winnik F. M. // Adv. Polym. Sci. 2011. V. 242. P. 29.
2. Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A.H.E., Dworak A., Tsvetanov C. B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. No. 11. P. 1275.
3. Vajpai A.K., Shukla K. S., Bhanu S., Kankane S. // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. No. 11. P. 1088.
4. Gil E.S., Hudson S.M. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. No. 12. P. 1173.
5. Danilovtseva E.N., Aseyev V., Beloseroва O. Yu., Zelinskiy S. N. Annenkov V. // J. Colloid and Interface Science. 2015. V. 446. P. 1.
6. Н.В. Захарова, М.А. Симонова, А.Р. Хайруллин, А.П.Филиппов, Е.Н. Даниловцева, С.Н.Зелинский, В.В. Анненков // Вестник ТвГУ. Сер. «Химия». 2016. № 1. С. 40.
7. Filippov A.P., Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013. V. 18. No 8. P. 567.
8. Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. No 1. P. 239.
9. Ivanova A.S., Zakharova N.V., Filippov A.P., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // Polym. Sci. A. 2017. V. 59. No 3. P. 281.
10. Tarabukina E., Seyednov E., Filippov A., Constantin M., Harabagiu V., Fundeanu G. // Macromol. Research. 2017. 25. No. 7. P. 680.

11. Amirova A., Rodchenko S., Milenin S., Tatarinova E., Kurlykin M., Tenkovtsev A., Filippov A. // Journal of Polymer Research. 2017. V. 24. N 8. Article 124.
12. Иванова А.С., Захарова Н.В., Филиппов А.П., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 3. С. 207.
13. Захарова Н.В., Филиппов А.П., Иванова А.С., Мелешко Т.К., Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т.59. №. 5. С. 395.

THE BEHAVIOR OF THE PH-AND THERMO- RESPONSIVE POLY-N-(3-(DIETHYLAMINO)PROPYL)-N-METHYLACRYLAMIDE IN BUFERS SOLUTIONS

N.V. Zakharova¹, I. I. Petrova², M.A. Simonova¹, A.R. Khayrullin¹, A.P. Filippov, E.N. V.V. Annenkov³

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

²Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design (SPbSUITD), 198095, ul. Ivana Chernych, Saint Petersburg, Russia

³Limnological Institute Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 664033, Irkutsk-33, Russia

The aqueous solutions of poly-(N-3-(diethylamino)propyl-N-methylacrylamid were investigated using by turbidimetry and light scattering. Molar mass of samples was equal to 62000 g/mol. Buffer solutions were studied at concentration ~ 0.03 g/cm³ and pH ranging from 9.18 to 13.01. Temperature dependences of optical transmission, light scattering intensity, and hydrodynamic radii of scattering objects were obtained. It was shown that phase transition took place in the polymer solutions on heating. The alkalinity increase lead to decrease of phase separation temperatures and narrowing 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

ПЕТРОВА ИРИНА ИГОРЕВНА, студент, СПбГУПТД, e-mail: irishka.vi@yandex.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

Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 3.

ФИЛИППОВ Александр Павлович, зав. лаб., ИВС РАН

e-mail: afil@imc.macro.ru

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

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года