

УДК 541(515+64)

## СРАВНЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ВИНИЛПИРИДИНОМ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.Р. Розанова<sup>1</sup>, Е.Б. Тарабукина<sup>2</sup>, А.П. Филиппов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии проведено сравнительное исследование термочувствительности сополимеров N-изопропилакриламида с 4-винилпиридином (4ВП) и с метакриловой кислотой (МАК) в водных растворах в широком интервале температур. Получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания, размеров растворенных объектов. Показано, что при увеличении рН среды температуры фазового расслоения сополимера с кислотным сомономером МАК увеличиваются, а с основным сомономером 4ВП уменьшаются.

**Ключевые слова:** светорассеяние, турбидиметрия, термо- и рН-чувствительные полимеры, сополимеры N-изопропилакриламида, 4-винилпиридин, метакриловая кислота.

**DOI:** 10.26456/vtchem3

«Умные» полимеры интенсивно исследуются в последние десятилетия, поскольку они находят применение в различных областях науки и техники, например, в оптике, микроэлектронике, мембранных технологиях и других областях [1-3]. Их характеристики резко изменяются при небольших изменениях параметров окружающей среды, таких как температура, кислотность, электрическое поле, освещенность, ионная сила. Полимеры с двойной чувствительностью, особенно термо- и рН-чувствительные, востребованы для биомедицины, в частности для целевой доставки лекарств. Важнейшей особенностью таких полимеров является способность обратимого изменения гидрофильно-гидрофобного баланса при изменениях температуры и рН. При этом в их растворах происходят конформационные перестройки на молекулярном уровне, приводящие к формированию или разрушению надмолекулярных структур и внутримолекулярной самоорганизации. Для контролируемого управления процессами ассоциации таких полимеров с низкомолекулярными соединениями необходимо

систематическое изучение их поведения при изменении условий внешней среды.

Среди термочувствительных биосовместимых полимеров хорошо изучен линейный поли-N-изопропилакриламид (поли-НИПААМ). В водных растворах этого полимера установлена нижняя критическая температура растворения (НКТР) около 32°C, выше которой макромолекулы теряют растворимость и компактизируются вследствие преобладания гидрофобных взаимодействий. pH-чувствительные макромолекулы изменяют размеры вследствие электростатических взаимодействий между ионными группами. Сополимеризация N-изопропилакриламида с ионогенными мономерами позволяет получить полимеры с двойной термо- и pH- чувствительностью. Изменяя строение и заряд последних, можно в широком диапазоне изменять параметры термочувствительности материалов [3]. С целью выяснения влияния сомономера на термочувствительный отклик сополимеров НИПААМ в настоящей работе исследовано поведение линейных статистических сополимеров N-изопропилакриламида с 4-винилпиридином (П(НИПААМ-4ВП)) и с метакриловой кислотой (П(НИПААМ-МАК)) в растворах. На рис. 1 приведены структурные формулы изученных объектов.

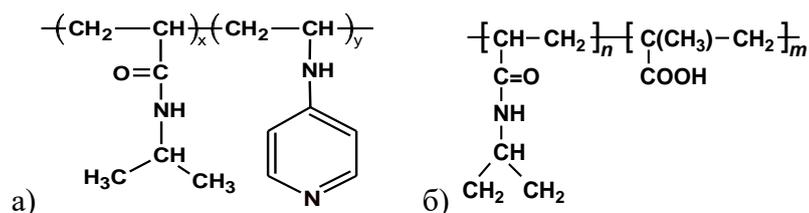


Рис. 1. Химическая структура сополимеров П(НИПААМ-4ВП) (а) и П(НИПААМ - МАК) (б).

В водной среде звенья 4ВП приобретают положительный заряд, а звенья МАК – отрицательный. Поэтому следует ожидать, что они по-разному будут изменять термочувствительность НИПААМ при изменении pH.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры П(НИПААМ-4ВП) и П(НИПААМ-МАК) были получены в Институте полимерной химии им. Петру Пони Румынской Академии (г. Яссы). Образцы были синтезированы методом радикальной сополимеризации. Структура и состав сополимеров были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии. Содержание 4ВП в

первом сополимере составило 12 мол.%. Второй сополимер содержал 17.5 мол.% МАК.

Методами статического и динамического светорассеяния были изучены растворы образцов П(НИПААМ-МАК) и П(НИПААМ-4ВП) в деионизованной воде при постоянной концентрации  $c = 1.5 \text{ г/100 см}^3$  в широком интервале температур при рН близких к 4 и 8.

Измерения температурной зависимости интенсивности рассеяния света и оптического пропускания проводили при угле рассеяния  $90^\circ$ . Температуру  $T$  при анализе термочувствительности полимера варьировали от 10 до  $60^\circ\text{C}$ , изменяя дискретно с шагом от 1 до  $3^\circ\text{C}$ . В равновесном состоянии, когда характеристики растворов не изменялись во времени после скачка  $T$ , определяли интенсивность рассеянного света  $I$ , интенсивность пропускания света  $I^*$  и гидродинамические радиусы  $R_h$  рассеивающих объектов. Измерения проводили на установке Photocor Complex Instrument (Photocor Instruments Inc., Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На зависимостях интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  от  $T$ , полученных для водных растворов изучаемых полимеров, а также на соответствующих зависимостях  $I^*/I^*_0$  ( $I_0$  – интенсивность светорассеяния, а  $I^*_0$  – оптическое пропускание при начальной температуре измерений) можно выделить характерные области их поведения. На рис. 2 графики  $I/I_0(T)$  и  $I^*/I^*_0(T)$  приведены для водного раствора П(НИПААМ – МАК) при рН = 3.5. В температурной области I от начальной температуры измерений (комнатные  $T$ ) до температуры  $T_1$  величина  $I/I_0$  изменяется очень слабо, в области от  $T_1$  до  $T_2$  наблюдается резкий рост  $I/I_0$ , и при  $T > T_2$  интенсивность светорассеяния падает. Величина  $I^*/I^*_0$  в интервале I не изменяется, в пределах интервала II падает практически до нулевого значения и остается таковой в области III. Качественно полученные зависимости  $I/I_0$  и  $I^*/I^*_0$  от  $T$  подобны изменениям интенсивности, наблюдаемым для термочувствительных полимеров при нагревании, в том числе для сополимеров НИПААМ [1-6]. Такой ход температурных зависимостей  $I$  и  $I^*$  обусловлен фазово-структурным переходом, происходящим в растворе при нагревании. Соответственно, температуры  $T_1$  и  $T_2$  являются температурами начала и завершения фазового расслоения. Следует отметить, что температуры  $T_1$  определенные из графиков  $I/I_0$  и  $I^*/I^*_0$ , практически совпадают. Значения  $T_1$  и  $T_2$  приведены в таблице 1. Зависимости, аналогичные приведенным на рис. 1, наблюдались и для П(НИПААМ-4ВП).

В табл. 1 приведены  $T_1$  и  $T_2$ , полученные для П(НИПААМ-4ВП) и П(НИПААМ-МАК) в кислой и щелочной средах. Можно видеть, что для П(НИПААМ-МАК) с ростом рН  $T_1$  увеличивается от  $24$  до  $49^\circ\text{C}$ .  $T_2$

также увеличивается: при  $\text{pH} > 8.5$   $T_2$  выше максимальной температуры измерений  $60^\circ\text{C}$ . При нагревании полимер теряет растворимость вследствие усиления гидрофобных взаимодействий звеньев НИПААМ. В кислой среде ( $\text{pH} = 3.5$ ) звенья МАК протонированы и плохо растворимы в воде. При переходе в щелочную область растворимость сомономера МАК улучшается за счет ионизации карбоксильных групп, и общая растворимость сополимера улучшается. Этим и объясняется увеличение  $T_1$  с ростом  $\text{pH}$ .

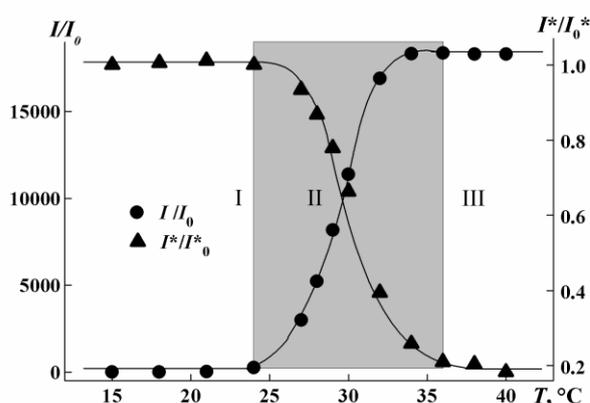


Рис. 2. Зависимости  $I/I_0$  и  $I^*/I^*_0$  от  $T$  для раствора П(НИПААМ - МАК) при  $\text{pH} = 3.5$ .

Таблица 1. Характеристики растворов сополимеров НИПААМ с ионогенными сомономерами при различных  $\text{pH}$

Сономер	$\text{pH}$	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$R_h^f, \text{нм}$	$R_h^m, \text{нм}$	$R_h^s, \text{нм}$
МАК	3.5	24	36	12	5.2	10	94
	8.5	49	-	-	2.3	23	480
4ВП	3.7	32	37	5	2.4	23	260
	8.1	16	20	4	-	6.3	132

В случае сополимера П(НИПААМ-4ВП) наблюдается обратная зависимость растворимости от  $\text{pH}$  (таблица 1). Значения  $T_1$  и  $T_2$  резко уменьшаются при переходе из кислой в щелочную область. При этом ширина температурного интервала фазового расслоения  $\Delta T = T_2 - T_1$  заметно уже, чем  $\Delta T$  в растворе П(НИПААМ – МАК). Звенья 4ВП, входящие в состав сополимера растворимы лишь в кислой среде, поскольку в этом случае они протонированы ионами водорода. С увеличением  $\text{pH}$  происходит депротонирование атомов азота звеньев

4ВП, что приводит к уменьшению растворимости сополимера в щелочной среде и к полной её потере при  $T > T_I$ .

В табл. 1 приведены величины гидродинамических радиусов рассеивающих свет объектов в растворах изучаемых сополимеров при температурах  $T < T_I$ . Можно видеть, что при комнатных температурах наблюдаются три моды с гидродинамическими размерами  $R_h^f$ ,  $R_h^m$ ,  $R_h^s$ . Как показали предыдущие исследования [2,5], они соответствуют индивидуальным макромолекулам, мицеллоподобным надмолекулярным образованиям и крупным агрегатам. Размеры агрегатов возрастают с ростом рН в растворах сополимера с МАК и уменьшаются в растворах сополимера с 4ВП. Это можно объяснить электростатическими взаимодействиями заряженных макромолекул. При низких температурах, но высоких рН, термодинамическое качество растворителя по отношению к П(НИПААМ-4ВП) понижается и в растворе наблюдаются лишь надмолекулярные образования (средняя и медленная моды). На рис. 3 видно, что с увеличением температуры размеры растворенных объектов практически не изменяются в области  $T < T_I$ , а при области  $T > T_I$  наблюдается рост размеров агрегатов и мицеллоподобных структур. Аналогичная картина зафиксирована для обоих сополимеров при рассматриваемых рН. Укрупнение растворенных объектов и приводит к наблюдаемому увеличению интенсивности рассеянного света в области фазового расслоения.

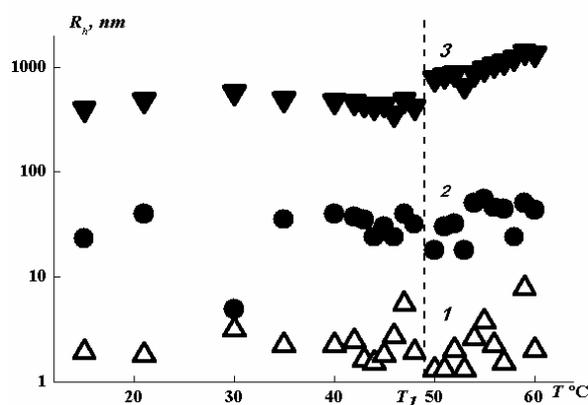


Рис. 3. Зависимость (1)  $R_h^f$ , (2)  $R_h^m$  и (3)  $R_h^s$  от  $T$  в растворе П(НИПААМ – МАК) при рН = 8.5.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтверждают, что вариация химической структуры сомономера в составе термочувствительного сополимера приводит к существенным изменениям характеристик его термочувствительности. При этом особое значение для регулирования

направления изменения растворимости и области фазового расслоения имеет полярность ионогенного сомомера.

**Благодарности.** Работа выполнена при финансировании ФАНО Российской Федерации (номер гос. регистрации темы № АААА-Ф 16-116071450046-9). Авторы благодарят Dr. G. Fundeanu, V. Harabagiu и M. Constantin за предоставленные образцы.

### Список литературы

1. Dimitrova I., Trzebicka B., Muller A.H.E. Dworak. A. Tsvetanov C.B. Polym. Sci. 2007. V.32. P. 1275–1343;
2. Филиппов А.П., Тарабукина Е.Б., Захарова Н.В., Амирова А.И., Симонова М.А. Хим. волокна. 2015. № 3. С. 3-9;
3. Gil ES, Hudson SM. Prog Polym Sci. 2004. V. 29. P. 1173-1222;
4. Kuckling D, Adler H-JP, Arndt KF, Ling L, Habicher WD. Macromol Chem Phys 2000. V. 201. P. 273-280;
5. Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., Kirila T.U., Fundeanu G, Harabagiu V, Constantin M. J Macromol Sci Part B: Phys. 2015. V. 54. P. 1105-1121.

### COMPARISON OF N-ISOPROPYLACRYLAMIDE COPOLYMERS WITH VINYLPIRIDINE AND METHACRYLIC ACID BEHAVIOR UNDER HEATING OF THEIR AQUEOUS SOLUTIONS

A.R. Rozanova<sup>1</sup>, E.B. Tarabukina<sup>2</sup>, A.P. Filippov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>The Highest School of Technology and Power Engineering SPbSUITD, St. Petersburg

<sup>2</sup>Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, St. Petersburg

The comparative study of the thermal sensitivity of copolymers of N-isopropylacrylamide with 4-vinylpyridine (4VP) and methacrylic acid (MAAc) in aqueous solutions over a wide temperature range was carried out using static and dynamic light scattering and turbidimetry methods. Temperature dependences of the intensity of scattered light, optical transmission, sizes of dissolved objects were obtained. It was shown that as the pH of the medium increases, the temperatures of phase separation of the copolymer with the acid comonomer MAAc increase, and with the basic comonomer 4VP decrease.

*Об авторах:*

РОЗАНОВА Анна Руслановна, студент (магистрант), ВШТЭ  
СПбГУПТД, ann-rozanova@mail.ru

ТАРАБУКИНА Елена Борисовна, к.ф.-м.н., ст. научн. сотр., ИВС РАН,  
len.ta@mail.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович, д.ф.-м.н., зав. лаб., ИВС РАН,  
afil@imc.macro.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года