

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

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-ДИМЕТИЛАМИНО-2-ЭТИЛМЕТАКРИЛАТА) В СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы водные 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 $c = 0.08$ г/дл в интервале рН от 2.6 до 12.3. Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. При $\text{pH} \leq 8.0$ сополимер не проявляет термочувствительности. В щелочной среде ($\text{pH} > 8.0$) с ростом температуры наблюдается фазовое расслоение. Температуры фазового расслоения уменьшаются с понижением рН, а ширина интервала этого перехода увеличивается.

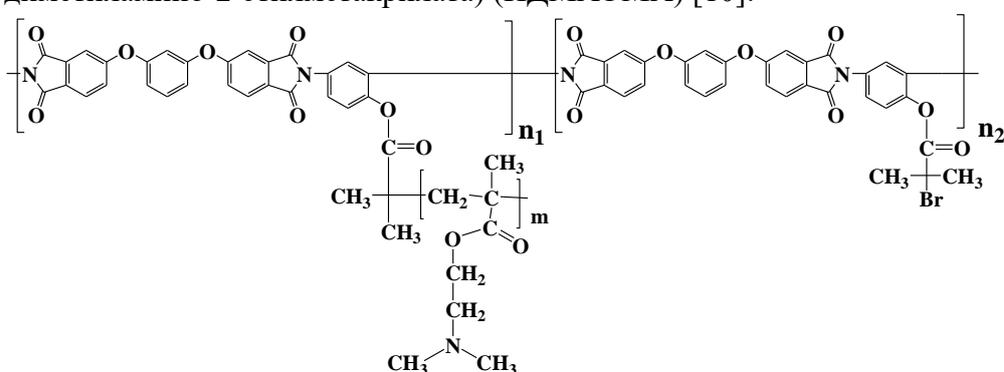
Ключевые слова: рН- и термочувствительные полимеры, молекулярные щетки, статическое и динамическое светорассеяние, турбидиметрия.

В настоящее время пристальное внимание исследователей привлекают «умные» полимеры, для которых характерен нелинейный отклик на изменения характеристик внешней среды. Термо- и рН-чувствительные полимеры активно используются в нефтедобыче, при решении экологических проблем, для локальной доставки лекарств, как активные биосовместимые поверхности и сенсоры и т.д. [1–4]. Термочувствительные полимеры были открыты в начале 60-х годов прошлого века. Их отличает наличие нижней критической температуры растворения. Для концентрированных растворов полимеров это проявляется в выпадении полимера в осадок при повышении температуры T , а в разбавленных растворах с ростом T наблюдается переход «клубок-глобула» на уровне отдельных полимерных цепей. Для полимеров, содержащих мономеры с ионизируемыми группами,

температура перехода становится чувствительной к pH, ионная сила, наличие специфических катионов и анионов в растворах.

Новые синтетические подходы, развитые в 1990 годах, позволяют контролируемо получать полимеры со сложной архитектурой, в том числе молекулярные щетки (привитые сополимеры). Их физико-химические свойства можно регулировать, варьируя плотность прививки и длину боковых цепей. Эта особенность используется при синтезе pH- и термочувствительных молекулярных щеток [5-9]. Для них зафиксировано изменение температур фазового расслоения по сравнению с линейными полимерами. Кроме того, они характеризуются повышенной внутримолекулярной плотностью, что является существенным во многих практических приложениях.

Ранее нами синтезирован привитой сополимер ПИ-g-ПДМАЭМА с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями поли(*N,N*-диметиламино-2-этилметакрилата) (ПДМАЭМА) [10]:



Образец имел степень замещения $z = n_1/(n_1 + n_2) = 0.44$ и молекулярную массу $M = 470000$ г/моль. Исследования ПИ-g-ПДМАЭМА в водных растворах при фиксированной концентрации $c = 1.5$ г/дл показали, что ПИ-g-ПДМАЭМА проявляет термочувствительность только при $pH > 8$.

Выводы, сделанные в работе [10], относятся к достаточно концентрированным растворам, для которых $c[\eta] \sim 1$. Однако на практике обычно используются более разбавленные растворы. Соответственно, целью настоящей работы является исследование поведения ПИ-g-ПДМАЭМА в водных растворах при низкой концентрации $c = 0.08$ г/дл в широком интервале pH от 2.6 до 12.3.

Экспериментальная часть

Водные растворы ПИ-g-ПДМАЭМА исследованы методами статического и динамического светорассеяния (ДРС) и турбидиметрии на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия),

оптическая часть которой укомплектована гониометром ALV-SP, источник света – He-Ne лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda = 658.7$ нм. Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью коррелятора Photocor-PC2 с числом каналов 288. Эксперименты проводились в интервале температур $T = 20 - 65$ °С, точность регулирования температуры составляла 0.1°С. Подробно методы исследования описаны в работах [10–12].

Исследованы семь растворов ПИ-g-ПДМАЭМА в деионизованной воде при $c = 0.08$ г/дл. рН варьировали, добавляя 0.1 н HCl или 0.1 н NaOH. Все растворы фильтровали через фильтры Chromafil Xtra PA с диаметром пор 0.45 мкм («Millipore», США).

Результаты и их обсуждение

При $\text{pH} \leq 8.0$ происходит полное протонирование третичных аминогрупп в боковых цепях ПИ-g-ПДМАЭМА, и сополимер не проявляет термочувствительных свойств. В этих условиях методом ДРС в растворах зафиксированы большие агрегаты с гидродинамическим радиусом $R_h \approx 100$ нм, образующиеся вследствие взаимодействия гидрофобных ПИ основных цепей разных макромолекул между собой. Размеры агрегатов не изменяются с T .

С ростом рН уменьшается степень протонирования аминогрупп, и привитой сополимер при $\text{pH} > 8.0$ проявляет как термо-, так и рН-чувствительность. При повышенных рН при комнатной температуре в растворах зафиксировано два набора частиц: макромолекулы сополимера с гидродинамическим радиусом $R_f = (10 - 20)$ нм и агрегаты с $R_s \approx 100$ нм. При низких температурах повышение T не сопровождается изменением характеристик раствора: интенсивность светорассеяния I , величина оптического пропускания I^* и гидродинамические размеры присутствующих в растворе частиц не изменяются при нагревании (рис. 1 и 2). При дальнейшем нагревании наблюдается быстрый рост I и уменьшение I^* . Изменения интенсивности светорассеяния и оптического пропускания обусловлены ростом гидродинамических радиусов агрегатов R_s (рис. 2). Начало изменений I и I^* происходит при температурах T_1 и T^*_1 , соответственно. Как видно из таблицы, T_1 и T^*_1 совпадают. При температуре T_2 рост I прекращается, оптическое пропускание I^* достигает минимального значения при T^*_2 (рис. 1). При всех рН справедливо соотношение $T_2 \geq T^*_2$ (различие рассматриваемых температур не превышает 1 °С).

Температурный интервал от T_1 до T_2 (или от T^*_1 до T^*_2) можно рассматривать как интервал фазового расслоения. Как видно из Таблицы, температуры начала и конца фазового расслоения

уменьшаются с ростом рН. При этом ширина интервала фазового расслоения $\Delta T = T_2 - T_1$ ($\Delta T^* = T^*_{2} - T^*_{1}$) сужается.

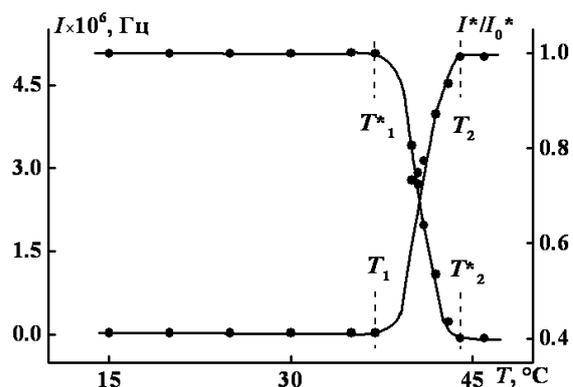


Рис. 1. Зависимости I и I^*/I_0^* от T для раствора ПИ-*g*-ПДМАЭМА рН = 11.9 (I_0^* - величина оптического пропускания при комнатной температуре)

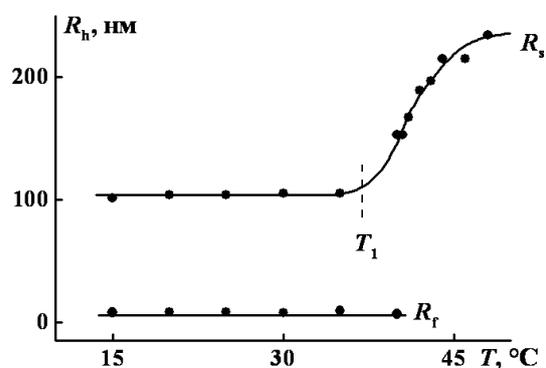


Рис. 2. Зависимости гидродинамических радиусов R_h от T для раствора ПИ-*g*-ПДМАЭМА при рН = 11.9

Температуры фазового расслоения растворов ПИ-*g*-ПДМАЭМА

рН	T_1	T_2	T^*_{1}	T^*_{2}
< 8	Полимер не проявляет термочувствительности			
8.9	41	≥ 60	41	≥ 60
10.8	40	≥ 60	40	≥ 60
11.9	37	44	37	44
12.3	31	37	31	36

Близкое поведение было зафиксировано и для растворов ПИ-*g*-ПДМАЭМА при $c = 1.5$ г/дл [10]: термочувствительность также появлялась только при достижении некоторого рН, и в щелочных средах при возрастании рН также наблюдался рост температур фазового расслоения и уменьшение разности ΔT . Однако, при $c = 1.5$ г/дл

наблюдаются некоторые количественные и качественные различия. В этих растворах имеется температурный интервал медленного роста I , который вызван перераспределением набора частиц, а именно, увеличением доли агрегатов в растворе. Кроме того, при близких значениях рН температуры фазового расслоения в концентрированных растворах ниже, чем в разбавленных. При этом интервал фазового расслоения становится шире при разбавлении раствора.

Анализ полученных результатов показывает, что в кислых средах привитой сополимер ПИ-*g*-ПДМАЭМА не проявляет термочувствительности, что обусловлено протонизацией аминных групп в боковых ПДМАЭМА цепях. Однако, при $\text{pH} \leq 8.0$ растворы ПИ-*g*-ПДМАЭМА не являются молекулярно дисперсными, в них присутствуют большие агрегаты, формирующиеся за счет взаимодействия ПИ цепей. При $\text{pH} > 8.0$ наблюдается фазовое расслоение при нагревании. С уменьшением кислотности температуры фазового расслоения T_2 и T_1 уменьшаются, а ширина интервала ΔT увеличивается. Понижение концентрации сопровождается возрастанием как T_2 и T_1 , так и ΔT .

Список литературы

1. Gil E.S., Hudson S.M. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 1173–1222.
2. Sukhorukov G, Fery A, Mühwald H. // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. P. 885–897.
3. Liu R, Fraylich M, Saunders B.R. // Colloid Polym. Sci. 2009. V. 287. P. 627–643.
4. Jochum F.D., Theato P. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7468–7483.
5. Yamamoto S.I., Pietrasik J, Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2008. V. 41. P. 7013–7020.
6. Xu Y., Bolisetty S., Drechsler M., Fang B., Yuan J., Ballauff M., Müller A.H.E. // Polymer. 2008. V. 49. P. 3957–3964.
7. 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. 8697–8703.
8. Sui K., Zhao X., Wu Z., Xia Y., Liang H., Li Y. // Langmuir. 2012. V. 28. P. 153–160.
9. 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. 6993–7002.
10. 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. 555–565.
11. Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., Kirila T.U., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I. // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2015. V. 54. P. 1105–1121.
12. Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 239–248.

pH- AND THERMORESPONSIVE BEHAVIOR OF POLYIMIDE BRUSHES WITH POLY(N,N-DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE) SIDE CHAINS IN DILUTED WATER SOLUTIONS

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

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences

Aqueous solutions of grafted copolymer with a polyimide main chain and side chains of poly(*N,N*-dimethylamino-2-methacrylate) with a molar mass $M = 470000$ g/mol and density of grafting of the side chains $z = 0.44$ were investigated by light scattering and turbidimetry methods. Solutions with concentration $c = 0.08$ g/dl in the pH range from 2.6 to 12.3 were studied. The temperature dependences of the optical transmission, the scattered light intensity and the hydrodynamic size of the scattering objects were obtained. At $\text{pH} \leq 8.0$ copolymer does not exhibit thermoresponsive behavior. The phase separation is observed with temperature increasing in a basic medium ($\text{pH} > 8.0$). The temperature of phase transition decreases with decreasing pH, and the width of phase transition interval increases.

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

Об авторах:

ИВАНОВА Анна Сергеевна – младший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: sasinaas@yandex.ru

ЗАХАРОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: Na_Zar@inbox.ru

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

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

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