

УДК 541(515+64)

**ПОВЕДЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ  
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ПРИВИТОГО ПОЛИМЕРА  
С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ(2-ИЗОПРОПИЛ-  
2- ОКСАЗОЛИНА)**

**А.А. Кудрявцева, Е.Б. Тарабукина, А.П. Филиппов,  
М.П. Курлыкин, А.В. Теньковцев**

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии в широком интервале температур исследовано поведение в разбавленных водных растворах привитого сополимера с полиэфирной основной цепью и боковыми цепями поли-(2-изопропил-2-оксазолина). Получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и оптического пропускания, проанализирован состав и размеры растворенных объектов и их вклад в общую интенсивность рассеяния. Показано, что в водном растворе изученного графт-сополимера наблюдается структурно-фазовый переход, температура начала которого увеличивается с понижением концентрации.

***Ключевые слова:** термочувствительные полимеры, привитой полимер, температуры перехода, светорассеяние, турбидиметрия.*

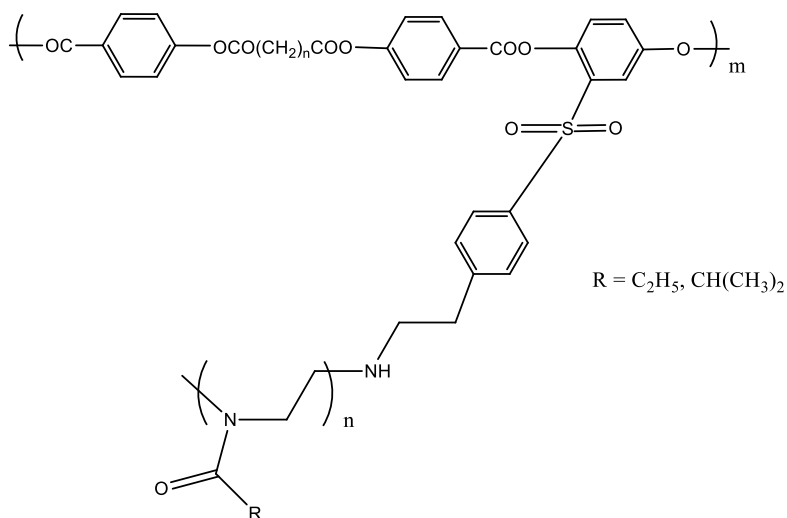
Стимул-чувствительные полимеры пользуются повышенным интересом исследователей и разработчиков, поскольку диапазон их применения чрезвычайно широк. При небольших вариациях внешних условий, например, температуры они способны кардинально изменять свои характеристики, переходя из одного фазового состояния в другое [1–3]. Одним из классов перспективных термочувствительных полимеров являются производные оксазолина. Особенно интересны полиоксазолины (ПАОЗ) в биомедицинских приложениях благодаря хорошей гидрофильности и биосовместимости.

Термочувствительность водных растворов ПАОЗ, в том числе производных оксазолинов звездообразного строения, изучалась ранее [4]. Однако, ПАОЗ гребнеобразного строения, по нашим сведениям, до сих пор не исследованы.

Одним из способов управления характеристиками полимерного материала является комбинация в макромолекуле блоков различной химической природы. Таким путем можно широко варьировать свойства полимеров, в том числе придавать им термочувствительность

и регулировать конформационные характеристики. Молекулярные щетки, основная и боковые цепи которых имеют различную химическую природу, относятся к таким системам. Варьируя густоту прививки, длину основной и боковых цепей, можно управлять растворимостью сополимера и составом растворенных объектов (макромолекул, мицелл и агрегатов) [5]. Влияние этих параметров структуры на термочувствительность гребнеобразных блок-сополимеров представляет особый интерес.

В настоящей работе изучено поведение при нагревании в водных растворах гибридного гребнеобразного блок-сополимера с поли-2-изопропилоксазолиновыми боковыми цепями и полиэфирной основной цепью (ПЭ-графт-ПИПО), имеющего следующую структуру:



Целью исследований является изучение термочувствительности указанного сополимера как первого в ряду полиоксазолиновых щеток с полиэфирным хребтом.

### Экспериментальная часть

Сополимер ПЭ-графт-ПИПО был синтезирован методом катионной полимеризации прививкой на макроинициатор полиэфирного типа [6; 7]. Структура ПЭ-графт-ПИПО подтверждена методом <sup>1</sup>H ЯМР: в спектре сополимеров наряду с сигналами ароматических протонов ПЭ цепи присутствуют сигналы, относящиеся к полиалкилоксазолиновым цепям. Плотность прививки цепей ПАОЗ, равную 0.5, определили способом, предложенным в работе [7].

Исследование ПЭ-графт-ПИПО проводили методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии.

Методика эксперимента описана в работе [8]. Изучали растворы концентрации  $c = 0.53 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> в деионизованной воде.

### Результаты и их обсуждение

Для водного раствора образца ПЭ-графт-ПИПО при  $c = 0.53 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> была получена зависимость относительной интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  от температуры  $T$ , где  $I_0$  – интенсивность светорассеяния при  $T = 21^\circ\text{C}$ , а  $I$  – интенсивность рассеяния при текущей температуре  $T$  (рис. 1). На зависимости можно выделить две области с характерным поведением сополимера. Во-первых, в интервале температур от  $21^\circ\text{C}$  до  $T_1 = 45^\circ\text{C}$  наблюдается очень медленный рост величины  $I/I_0$ ; в области  $T > T_1$  величина  $I/I_0$  начинает быстро возрастать вплоть до максимальной температуры измерений  $T = 65^\circ\text{C}$ . Одновременно с быстрым ростом  $I$  начинает уменьшаться интенсивность оптического пропускания  $I^*$ . Качественно подобный ход зависимостей наблюдается для термочувствительных полимеров [1; 4; 9], в том числе для звездообразных полиоксоэфиринов [10].

Как было показано ранее для термочувствительных полимеров [1–4; 8–10], резкое возрастание интенсивности рассеяния и спад оптического пропускания обусловлены фазово-структурным переходом, происходящем в растворе при нагревании. Соответственно, температура  $T_1$  является температурой начала перехода. Завершение фазового расслоения в растворе ПЭ-графт-ПИПО не наблюдалось вплоть до наибольшей температуры измерений  $65^\circ\text{C}$ .

Методом динамического рассеяния света в исследуемом растворе были обнаружены две моды с гидродинамическими радиусами  $R_{hf}$  и  $R_{hs}$ . Быстрая мода определяется диффузией индивидуальных макромолекул (унимолекулярных мицелл). Ее размеры,  $R_{hf} = 18 \pm 4$  нм, при нагревании практически не изменяются. Медленная мода обусловлена присутствием в растворах агрегированных макромолекул. Вплоть до  $T_1$  гидродинамические размеры  $R_{hs}$  медленной моды также практически постоянны (рис.2). Однако, в данном диапазоне температур в растворе происходит медленная структурная перестройка, при которой количество агрегатов увеличивается. Об этом свидетельствует постепенное возрастание  $I$  с увеличением температуры. В области быстрого роста интенсивности рассеянного света  $T > T_1$  гидродинамические радиусы, соответствующие быстрой моде, в пределах экспериментальной погрешности остаются постоянными, а размеры агрегатов возрастают (рис. 2). Соответственно, возрастает вклад медленной моды в интегральную интенсивность рассеяния растворами ПЭ-графт-ПИПО (рис.3).

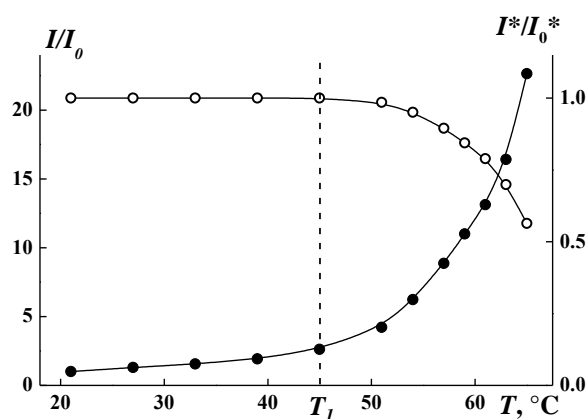


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  (сплошные знаки) и относительной интенсивности оптического пропускания  $I^*/I_0^*$ , где  $I_0^*$  – оптическое пропускание при  $T = 21$  °C (открытые знаки), от температуры растворов ПЭ-графт-ПИПО при концентрации  $c = 0.53 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>

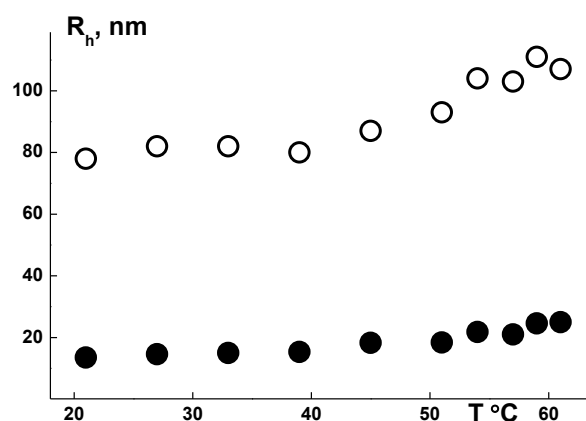


Рис. 2. Значения гидродинамических радиусов макромолекул  $R_{hf}$  (сплошные знаки) и агрегатов  $R_{hs}$  (открытые знаки) в растворах ПЭ-графт-ПИПО при различных температурах

Аналогичный ход зависимостей  $I/I_0$  и  $I^*/I_0^*$  был зафиксирован для раствора меньшей концентрации, при этом начало фазового разделения наблюдалось при более высокой температуре, чем для раствора  $c = 0.53 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>.

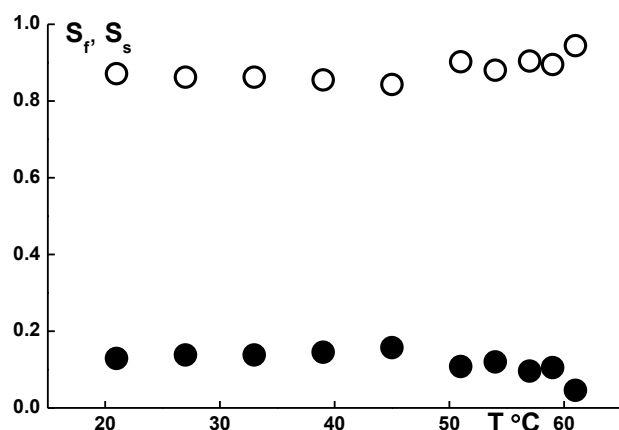


Рис. 3. Относительный вклад быстрой (сплошные знаки) и медленной (открытые знаки) мод в общую интенсивность рассеяния света растворами ПЭ-графт-ПИПО в зависимости от температуры

Таким образом, методом турбидиметрии показано, что привитой сополимер ПЭ-графт-ПИПО характеризуется нижней критической температурой растворения в воде. Резкое изменение характеристик растворов с ростом температуры, указывает на его термочувствительность.

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

### Список литературы

1. Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M. // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 242. P. 29
2. Aguilar M.R., Elvira C., Gallardo A. et al. // *Smart Polymers and Their Applications as Biomaterials Tissue Engineering X. Biomaterials.* 2007. V. 3. Ch. 6. P. 1.
3. Dimitrov I., Trzebicka B., Muller A.H.E., Dworak. A., Tsvetanov C.B. // *Prog. Polym. Sci.* 2007. V. 32. P. 1275.
4. Филиппов А.П., Тарабукина Е.Б., Захарова Н.В., Амирова А.И., Симонова М.А. // *Хим. волокна.* 2015. №3. P.3.
5. Филиппов А.П., Беляева Е.В., Красова А.С., Симонова М.А., Мелешко Т.К., Ильгач Д.М., Богорад Н.Н., Якиманский А.В., Ларин С.В., Даринский А.А. // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2014. Т. 56. № 1. С. 359.
6. Kurlykin M. P., Bursian A. E., Golub O. V., Filippov A. P., Tenkovtsev A. V. // *Polym. Sci. B.* 2016. V. 58. P. 421.
7. Kurlykin M. P., Bursian A. E., Tenkovtsev A. V. // *Polym. Sci.*, in print.
8. Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., et al. // *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2015. V. 54, № 9. P. 1105.
9. Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatariu S., Harabagiu V., Fundueanu G., Filippov A. P. // *Int. J. Polym. Anal. Char.* 2016. V. 21, № 1. P. 11.

10. Amirova A.I., Golub O.V., Kirila T.U., Razina A.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Soft Materials. 2016. V. 14, №. 1. P. 15.

**BEHAVIOR OF THERMO-SENSITIVE GRAFTED POLYMER WITH  
POLY-2-ISOPROPYL-2-OXAZOLINONE LATERAL FRAGMENTS  
AND POLYESTER MAIN CHAINS IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**A.A. Kudriavtseva, E.B. Tarabukina, A.P. Filippov, M.V. Kurlykin,  
A.V. Tenkovtsev**

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

Behavior of a comb-like block-copolymer consisting of a polyester main chain and poly-2-isopropyl-2-oxazolinone lateral fragments were studied in dilute solutions in a wide temperature interval using static and dynamic light scattering and turbidimetry. Temperature dependencies of scattered and transmitted light intensities were obtained. Composition of scattering elements, their dimensions and contribution to the total light scattering intensity were analyzed. Phase separation was observed in aqueous solutions of the studied copolymer.

**Keywords:** *thermo-sensitive polymers, grafted polymer, transition temperatures, light scattering, turbidimetry.*

*Об авторах:*

КУДРЯВЦЕВА Алиса Андреевна – старший лаборант ИВС РАН,  
alialisicina@gmail.com

ТАРАБУКИНА Елена Борисовна – кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник ИВС РАН, len.ta@mail.ru

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

КУРЛЫКИН Михаил Петрович – ведущий инженер, ИВС РАН,  
mike\_x@mail.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич – доктор химических наук, заведующий  
лабораторией ИВС РАН, tenkovtsev@yandex.ru