

УДК 541.64, 541.66, 544.169 ГРНТИ 31.25.15

СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЗВЕЗДОБРАЗНОГО ПОЛИ(2- ИЗОПРОПИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА) С ДОБАВКОЙ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ

А.А. Кудрявцева, А.И. Амирова, О.В. Голуб, А.П. Филиппов

Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

Изучено влияние низкомолекулярных солей на поведение термочувствительного звездообразного восьмилучевого поли(2-изопропил-2-оксазолина) с каликс[8]ареновым ядром в водных растворах. Исследованы растворы при концентрации полимера 0.006 г/см³. Одна молекула соли приходилась на одно мономерное звено 2-изопропил-2-оксазолинового луча. Добавление солей приводит к снижению температур фазового перехода и его ширины. Растворимость полимера снижается в ряду NaNO₃ – Na₂SO₄ – N-метилпиридиний толуолсульфонат – NaCSN.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, звездообразные полимеры, НКТР.

Термочувствительные полимеры вызывают большой интерес благодаря широкому кругу областей применения, таких как хроматография и абсорбция белка, катализ, тканевая инженерия, доставка лекарств [1; 2]. В последнем случае наиболее актуальны исследования в условиях, близких к физиологическим. Однако если в водных растворах в широком интервале концентраций термочувствительные полимеры изучаются достаточно активно [3; 4], то влиянию низкомолекулярных добавок на поведение таких систем уделено значительно меньше внимания. В связи с этим интересным представляется исследование поведения термочувствительных полимеров в присутствии низкомолекулярных солей.

Лиотропное действие солей обусловлено гидратацией ионов и, следовательно, способно усиливать или ослаблять влияние ионов на свойства раствора (например, вязкость, растворимость, набухание высокомолекулярных веществ, их высаливание и коацервацию). Влияние солей Хофмейстера на поведение представителей поли(2-алкил-2-оксазолинов) мало изучено. Авторами [5] показано, что свойства этих полимеров в зависимости от их гидрофильности по-разному меняются в присутствии солей Хофмейстера. Для наиболее гидрофильного поли-(2-этил-2-оксазолина) температура помутнения T_{cp} может меняться в пределах 70 °С в зависимости от типа соли и её

концентрации. Для более гидрофобных поли(2-изопропил-2-оксазолина) и поли(2-пропил-2-оксазолина) она повышается или снижается в ряду ионов $SCN^- > ClO_4^- > I^- > Cl^- > OAc^- > SO_4^{2-}$, но интервал изменений T_{CP} существенно уже. К близким выводам привело исследование мицелл звездообразного поли(2-этил-2-оксазолина) в присутствии $NaNO_3$, Na_2SO_4 и $NaCSN$ [6; 7]. T_{CP} также зависела от природы соли и ее концентрации, меняясь на 35 °С при варьировании соли в ряду $SO_4^{2-} > NO_3^- > SCN^-$, при этом с добавлением соли ослаблялась зависимость T_{CP} от pH.

В данной работе методами светорассеяния и турбидиметрии исследовано влияние солей на свойства растворов восьмилучевого звездообразного поли(2-изопропил-2-оксазолина) (ПИПОЗ-8). Молекулярная масса образца составляла 21300 г/моль. В работе использовали следующие соли: неорганические $NaNO_3$, Na_2SO_4 , $NaCSN$ и органическую соль N-метилпиридиний толуолсульфонат (N-ПТС). Интерес к последней вызван тем, что N-ПТС может рассматриваться как модельное соединение для цетилпиридиния хлорида, антисептического средства с противомикробной и противогрибковой активностью. Во всех случаях концентрация полимера составляла $c = 0.006$ г/см³, а концентрация соли – $c = 0.78$ г/см³, т. е. на одно мономерное звено луча ПИПОЗ-8 приходилась одна молекула соли.

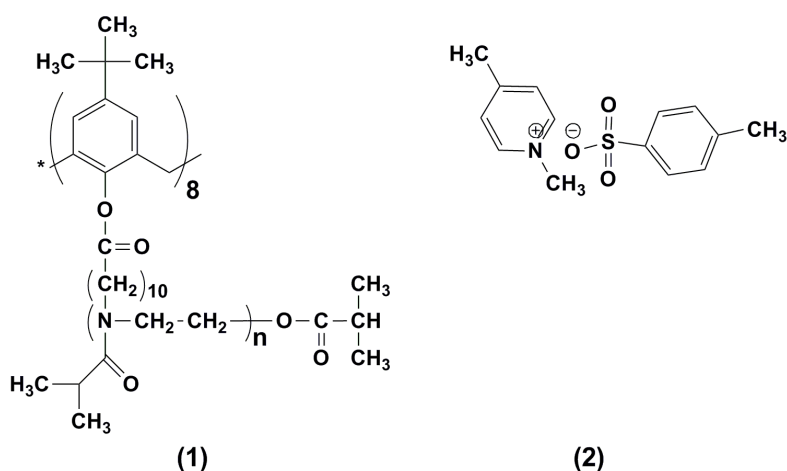


Рис. 1. Химическая структура ПИПОЗ-8 (1) и N-метилпиридиний толуолсульфоната (2).

Исходный водный раствор ПИПОЗ-8 был прозрачным (рис. 2 (1)), а после добавления солей растворы мутнели (рис. 2 (2–4)). Выдерживание растворов в течении 48 часов при температуре 10 °С привело к тому, что растворы ПИПОЗ-8 с добавками солей $NaNO_3$ и Na_2SO_4 стали прозрачными, но слегка опалесцировали. Из раствора с

NaCSN полимер полностью высадился, т. е. добавление NaCSN приводит к полной потере растворимости.



Рис. 2. Вид исходного раствора ПИПОЗ-8 в воде (1) и растворов ПИПОЗ-8 сразу после добавления NaNO_3 (2), Na_2SO_4 (3) и NaCSN (4)

Вид зависимостей интенсивности I рассеянного света и оптического пропускания I^* от температуры T (рис. 3) для водно-солевых растворов ПИПОЗ-8 качественно полностью соответствует тому, что наблюдалось в воде [8]. При низких температурах величины I и I^* не изменяются с ростом T . При температуре T_1 начинается бурный рост I и спад I^* . При T_2 интенсивность светорассеяния достигает максимального значения, а $I^* = 0$. Температурный интервал от T_1 до T_2 является интервалом фазового расслоения.

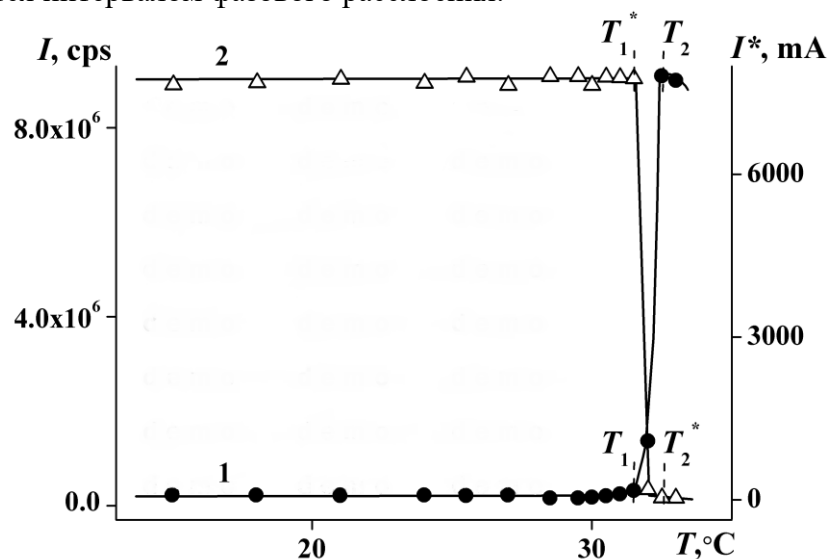


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности светорассеяния I (1) и оптического пропускания I^* (2) для раствора ПИПОЗ-8 в $\text{H}_2\text{O} + \text{N-ПТС}$

Однако по данным динамического рассеяния света, явления, происходящие в исследованных растворах при изменении температуры, различны. В водном растворе при комнатной температуре существует три типа частиц с гидродинамическими радиусами $R_{h-f} = 3.1$ нм (быстрая

мода), $R_{h-m} \sim 13$ нм (средняя мода) и $R_{h-s} \sim 90$ нм (медленная мода) [8]. Частицами, ответственными за быструю моду, являются унимолекулярные мицеллы, в которых гидрофобное ядро окружено гидрофильной короной, образованной полиоксазолиновыми лучами. За среднюю моду ответственны мицеллоподобные агрегаты, а за медленную – большие «рыхлые» агрегаты. Агрегаты формируются за счет взаимодействия калекс[8]ареновых ядер макромолекул ПИПОЗ-8. В растворе преобладают унимолекулярные мицеллы, их весовая доля близка к 75 вес.%, доля мицеллоподобных структур – около 25 вес.%, а доля больших агрегатов ничтожна, составляет менее 0.1 вес.%. С повышением T размеры унимолекулярных структур не изменяются во всем исследованном температурном интервале, а радиусы R_{h-m} и R_{h-s} остаются постоянными только до температуры T_1 , выше которой размеры больших агрегатов и их доля в растворе растут. Вблизи T_2 в растворе остаются только большие агрегаты.

Добавление NaNO_3 не приводит к изменению набора рассеивающих объектов. При этом размеры быстрой и средней мод не изменяются, а размеры больших агрегатов уменьшаются примерно на 40%. Изменяется и соотношение частиц различного типа в растворе. Доли молекул и мицеллоподобных структур составляют примерно по 50 вес.%, а доля больших агрегатов по-прежнему очень мала (не более 0.2 вес.%). Так же, как и в водном растворе, нагревание раствора ПИПОЗ-8 в воде с NaNO_3 до температуры T_1 не сопровождается изменением размеров рассеивающих объектов. При этом вклад частиц, ответственных за среднюю моду, в суммарную величину светорассеяния увеличивается, а вклад больших агрегатов – уменьшается. При T_1 в растворе появляется новый тип частиц с очень большим гидродинамическим радиусом $R_{h-g} \sim 300$ нм. Размер этих гигантских частиц увеличивается до 2500 нм при увеличении температуры всего на 1°C . Возрастает и их вклад в суммарную величину интенсивности светорассеяния, приближаясь к 100%.

В присутствии N-ПТС состав рассеивающих объектов сохраняется: зафиксированы три моды с гидродинамическими размерами, близкими к R_h в чистой воде. Отличие наблюдается в содержании каждого типа частиц, а именно: при ничтожной концентрации больших «рыхлых» агрегатов доля индивидуальных макромолекул снижается до 30 вес.%, а мицеллоподобных структур – растет до 70 вес.%. Интенсивность образования агрегатов возрастает после достижения T_1 : при T_1 появляются частицы с R_{h-g} около 1100 нм, гидродинамические размеры которых увеличиваются до 3200 нм ближе к окончанию фазового перехода.

В отличие от рассмотренных случаев введение в раствор Na_2SO_4 сопровождается изменением набора рассеивающих объектов: при комнатной температуре в растворе существуют только изолированные

макромолекулы, т. е. Na_2SO_4 препятствует формированию надмолекулярных структур в растворах ПИПОЗ-8. Раствор остается молекулярным до температуры фазового расслоения T_1 , выше которой происходит формирование гигантских агрегатов, размеры которых растут от 2000 до 3500 нм при увеличении температуры от T_1 до T_2 .

Температуры начала T_1 и окончания T_2 фазового перехода приведены в таблице. Хорошо видно, что добавление низкомолекулярных солей сопровождается ухудшением растворимости ПИПОЗ-8. Наиболее сильное влияние оказывает NaCSN : при ее добавлении в раствор полимер выпадает в осадок. Для растворов в $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ и $\text{H}_2\text{O} + \text{N-ПТС}$ наблюдается уменьшение температур начала фазового расслоения примерно на 7–8 °С, а для растворов $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ температура T_1 снижается еще сильнее, на 11 °С.

Температуры начала T_1 и окончания T_2 фазового расслоения для исследованных растворов ПИПОЗ-8

Растворитель	c , г/см ³	T_1 , °С	T_2 , °С	ΔT , °С
H_2O [8]	0.0053	40.0	45.5	5.5
$\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	0.0066	33.0	33.5	0.5
$\text{H}_2\text{O} + \text{N-ПТС}$	0.0061	32.0	32.5	0.5
$\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	0.0062	29.0	31.0	2.0
$\text{H}_2\text{O} + \text{NaCSN}$	0.0066	Полимер не растворяется		

Кроме того, добавление солей приводит к уменьшению ширины $\Delta T = T_2 - T_1$ фазового перехода по сравнению с ΔT в растворе звездообразного ПИПОЗ-8 в чистой воде. Обсуждаемое уменьшение ΔT зависит от типа соли. Интервал фазового расслоения составляет 0.5 °С и 2.0 °С для растворов ПИПОЗ-8 в $\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$ (N-ПТС) и $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ соответственно, в то время как для водного раствора ПИПОЗ-8 близкой концентрации $\Delta T = 6$ °С.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что по влиянию на растворимость звездообразного ПИПОЗ-8 использованные соли можно выстроить в следующий ряд: $\text{NaCSN} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{N-ПТС} > \text{NaNO}_3$. Добавление солей уменьшает ширину фазового перехода. На молекулярном уровне добавление солей проявляется в изменении набора рассеивающих объектов, присутствующих в растворах звездообразного ПИПОЗ-8.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04934-а).

Список литературы

1. Schmaljohann D. // Adv. Drug Delivery Rev. 2006. V. 58. P. 1655–1670.
2. Gibson M.I., O'Reilly R.K. // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 7204–7213.
3. Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M. // Adv. Polym. Sci. 2011. V. 242. P. 29–89.

4. Liu R., Fraylich M., Saunders B.R. // *Colloid Polym. Sci.* 2009. V. 287. P. 627–643.
5. Bloksma M.M., Bakker D.J., Weber C., Hoogenboom R., Schubert U.S. // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. V. 31. P. 724–728.
6. ten Brummelhuis N., Schlaad H. // *Polym. Chem.* 2011. P. 1180–1184.
7. ten Brummelhuis N., Secker C., Schlaad H. // *Macromol Rapid Commun.* 2012. V. 33. P. 1690–1694.
8. Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // *Colloid Polym. Sci.* 2015. V. 293. P. 239–248.

**PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS
OF THERMORESPONSIVE STAR-SHAPED POLY(2-ISOPROPYL-
2-OXAZOLINE) IN THE PRESENCE OF ORGANIC AND
INORGANIC SALTS**

A.A. Kudryavtseva, A.I. Amirova, O.V. Golub, A.P. Filippov

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

The effect of low-molecular-weight salts on the behavior of thermosensitive eight-arm star-shaped poly(2-isopropyl-2-oxazoline) with calix[8]arene core in aqueous solution was studied. The solutions with polymer concentrations of 0.0006 g/cm^3 were investigated. The relative salt fraction was following: 1 salt molecule per 1 monomer unit of 2-isopropyl-2-oxazoline arm. The salt addition leads to the decreasing in temperatures and width of the phase separation. The sample solubility reduces within range NaNO_3 – N-methylpyridinium toluensulphonate – Na_2SO_4 – NaCSN .

Keywords: *thermosensitive polymers, star-shaped polymers, LCST.*

Об авторах:

КУДРЯВЦЕВА Алиса Андреевна – старший лаборант, Институт высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: alisalisicina@gmail.com

АМИРОВА Алина Иршатовна – старший научный сотрудник, Институт высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: aliram.new@gmail.com

ГОЛУБ Ольга Васильевна – студентка, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Высшая школа технологии и энергетики

ФИЛИППОВ Александр Павлович – заведующий лабораторией, Институт высокомолекулярных соединений РАН, e-mail: afil@imc.macro.ru