

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

УДК 544.3.01:544.3.032.1:544.3.032.4:541.64

### МОЛЕКУЛЯРНО-ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМО-И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ГОМОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ N-[3-(ДИЭТИЛАМИНО)ПРОПИЛ]МЕТАКРИЛАМИДА

М.А. Симонова<sup>1</sup>, А.Р. Хайруллин<sup>1</sup>, В.О. Тюрина<sup>2</sup>, Д.М. Каморин<sup>3,4</sup>,  
С.И. Каморина<sup>3</sup>, А.Ю. Садиков<sup>3,4</sup>, А.П. Филиппов<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004, Санкт-Петербург, Большой пр., 31;

<sup>2</sup> Высшая школа технологии и энергетики,  
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных д.4;

<sup>3</sup> Нижегородский государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева, 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24;

<sup>4</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследованы буферные растворы гомополимера N-[3-(диэтиламино)пропил]мет акриламида в широком диапазоне концентраций. Получены температурные зависимости оптического пропускания, интенсивности рассеянного света и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Установлено, что с повышением температуры в растворах полимера наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры начала и окончания фазового расслоения также как, и ширина этого интервала увеличиваются с уменьшением концентрации полимера.

**Ключевые слова:** pH- и термочувствительные полимеры, статическое и динамическое светорассеяние, турбидиметрия

DOI 10.26456/vtchem2019.1.1

Водорастворимые амфифильные полимеры различного состава активно синтезируются и исследуются в связи с хорошими перспективами их практического использования. Известно, что «умные» полимерные материалы применяются в качестве сенсоров и биосенсоров для контролируемой и целенаправленной доставки лекарственных средств, для создания мембран, получения искусственных органов и тканей, для выделения и очистки биомолекул, в защите окружающей среды и др. [1-4]. В этой связи поиск путей создания термо- и pH-чувствительных материалов на основе диалкиламиноалкил(мет)акриламидов и комплексное исследование влияния характеристик полимеров на их поведение в водных растворах

является фундаментальной основой для определения конкретных путей их применений [5-11].

Интерес ученых направлен на получение не только термо- и рН-чувствительных гомополимеров диалкиламиноалкилакриламидов [12], но также и их сополимеров [13]. Отметим, что полимеры совмещающие термо- и рН-чувствительные свойства, могут быть получены комбинацией ионогенных и гидрофобных функциональных групп в составе макромолекулы. В большинстве случаев это достигается с использованием одного из двух подходов: сополимеризацией мономеров с соответствующими группами [14] или использованием мономера, полимеры которого реагируют на изменение, как температуры, так и кислотности среды [15]. Как для первой, так и для второй групп полимеров проводятся активные исследования влияния структуры полимера, содержания гидрофобного блока, температуры, рН среды, ионной силы, концентрации раствора и т.д. на характеристики их водных растворов.

Цель настоящей работы – разработка методов синтеза и исследование полимеров, получаемых на основе амфифильного мономера - N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламида (ДЭАПМА, рис. 1), содержащего аминную группу с углеводородными заместителями, полимеры (ПДЭАПМА) которого должны обладать как термо-, так и рН-чувствительными свойствами.

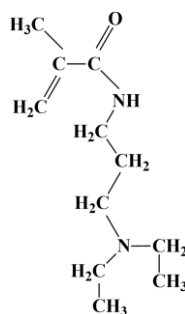


Рис. 1. Структурная формула ДЭАПМА.

Образцы гомополимера были получены методом радикальной полимеризации при 70 °С в среде толуола. Концентрация инициатора (азобисизобутиронитрил) составляла 1.0 % мол. от концентрации мономера, начальное содержание которого в растворе составляло 20 % масс. Перед полимеризацией смесь продували азотом. Полимеры выделялись из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Буферные растворы (рН = 13.00) N-[3-(диэтиламино)пропил]метакриламида при концентрациях в интервале от 0.050 до 0.80 г/дл были исследованы методами статического и динамического (ДРС) светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocor Complex

(Photocor Instruments Inc., Россия), источником света служил диодный лазер Photocor-DL (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны  $\lambda = 659.1$  нм). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света обрабатывали с помощью коррелятора Photocor-PC2. Эксперименты проводились в интервале температур  $T = 15 - 63$  °С, точность регулирования температуры составляла 0.1°С. Все растворы фильтровались через фильтры Chromafil Xtra PA с диаметром пор 0.45 мкм («Millipore», США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В хлороформе формируются молекулярно-дисперсные растворы о чем свидетельствуют данные ДРС (рис. 2). Методом статического рассеяния света было установлено, что для ПДЭАПМА хлороформ являлся термодинамически хорошим растворителем: получено положительное значение второго вириального коэффициента. Гидродинамический радиус макромолекул ПДЭАПМА  $R_{h-f} = 3$  нм. Молекулярная масса образца составляла 6000 г/моль.

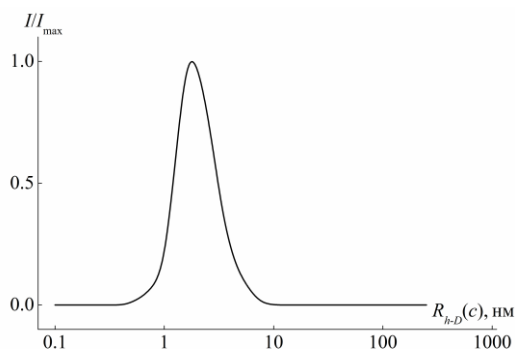


Рис. 2. Распределение по гидродинамическим радиусам для раствора ПДЭАПМА в хлороформе при концентрации  $c = 0.42$  г/дл

Во всем исследованном концентрационном диапазоне ПДЭАПМА проявляет термочувствительные свойства. На рис. 3 и 4 приведены типичные температурные зависимости относительных величин интенсивности рассеянного света  $I/I_{21}$  и оптического пропускания  $I^*/I_{21}^*$ , а также радиусов  $R_h$  рассеивающих объектов для буферных растворов ПДЭАПМА при  $c = 0.70$  г/дл.

При комнатной температуре в растворах ПДЭАПМА существуют две моды. Размеры быстрой моды  $R_{h-f}$  макромолекул ПДЭАПМА не зависят от концентрации и совпадают в пределах экспериментальной погрешности с размерами изолированных макромолекул, определенными в хлороформе. Размеры медленной моды  $R_{h-s}$  описывают движение больших агрегатов. Отметим, что анализ в рамках

модели клубков показал, что вклад агрегатов в общую суммарную интенсивность рассеяния менее 0.2 процента.

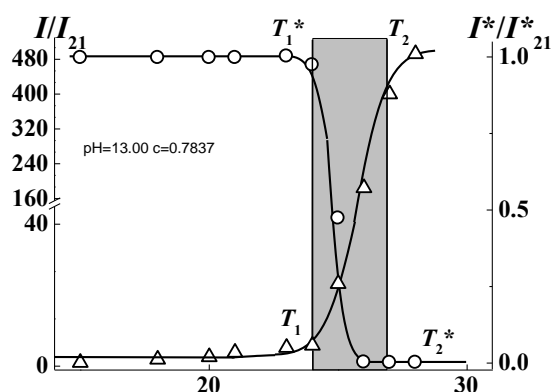


Рис. 3. Зависимости  $I/I_{21}$  и  $I^*/I_{21}^*$  от  $T$  для раствора ПДЭАПМА при  $c = 0.78$  г/дл и  $pH = 13.00$ .  $I_{21}$  и  $I_{21}^*$  – интенсивность рассеянного света и оптическое пропускание при комнатной температуре, соответственно

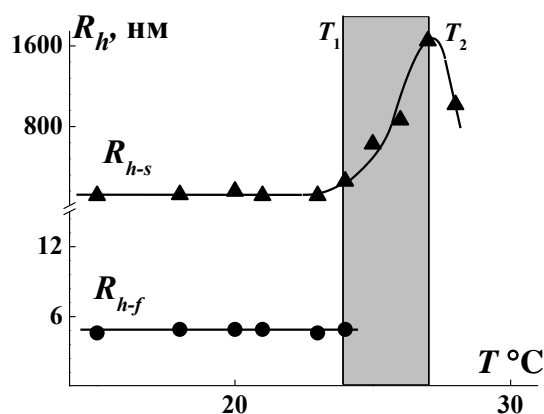


Рис. 4. Зависимость гидродинамических радиусов  $R_{h-s}$  и  $R_{h-f}$  от  $T$  для буферных растворов ПДЭАПМА при  $c = 0.78$  г/дл и  $pH = 13.00$

На рис. 3 видно, что при  $T < T_1^*$  величины  $I^*$ ,  $I$ ,  $R_{h-f}$  и  $R_{h-s}$  не изменяются при нагревании. При температурах  $T_1 = T_1^*$ , начинаются рост  $I$  и спад  $I^*$ . При достижении температуры  $T_2$  и  $T_2^*$  изменение  $I$  прекращается, а оптическое пропускание  $I^*$  достигает минимального значения (рис. 3). Описанные изменения  $I$  и  $I^*$  вызваны агрегацией макромолекул. При  $T_1 = T_1^*$  гидродинамический радиус надмолекулярных структур  $R_{h-s}$  увеличивается с ростом температуры (рис. 4), а доля макромолекул в растворе уменьшается, и при температурах близких к  $T_2$  в растворе присутствуют только агрегаты.

Как следует из Таблицы 1, температурный интервал от  $T_1^*$  ( $T_1$ ) до  $T_2^*$  ( $T_2$ ) является интервалом фазового расслоения. Температуры начала и завершения фазового расслоения уменьшаются с увеличением

концентрации, а ширина интервала фазового расслоения  $\Delta T = T_2^* - T_1^* = T_2 - T_1$  сужается. Такое поведение является обычным для разбавленных растворов термо- и рН-чувствительных полимеров [5 – 7, 10, 12].

Таблица 1.  
Характеристики буферных растворов ПДЭАПМА

$c$ , г/дл	$R_{h-f}$ , нм	$T_1^*$ , °С	$T_2^*$ , °С	$\Delta T$ , °С
0.78	3.9	25.0	27.0	2.0
0.51	3.6	27.0	30.0	3.0
0.05	3.3	36.0	> 62.0	> 26.0

\* Значения характеристик  $R_{h-f}$  нм получены при 21°С.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что в щелочных средах ПДЭАПМА проявляет термочувствительность. При рН = 13.00 наблюдается фазовое расслоение при нагревании. С уменьшением концентрации температуры фазового расслоения  $T_1^*$ ,  $T_2^*$  и ширина этого интервала  $\Delta T$  увеличиваются. Такое поведение обусловлено изменением средней степени протонизации аминных групп и усилением гидрофобных взаимодействий в растворах ПДЭАПМА при повышении температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-33-00576 мол\_а.

#### Список литературы

1. Wei M., Gao Y., Li X. and Serpe M. J. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 127.
2. Gonzalez N., Elvira C. and Roma'n J.S. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 9298.
3. Kumar A., Srivastava A., Galaev I., Mattiasson B. // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. P. 1205.
4. Wei M., Gao Y., Li X., Serpe M. J. // Polym. Chem. 2018. V. 8. P. 127.
5. Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О. и др. // Вестник ТвГУ Сер. Хим. 2018. № 3. С. 38.
6. Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatari S., at el. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 21. P. 11.
7. Simonova M.A., Tarabukina E.B., Filippov A.P., at el. // Fiber Chem. 2015. V. 47. P. 152.
8. Song Z., Wang K., Gao Ch., Wang Sh., Zhang W. // Macromolecules. 2016. V. 49. P. 162.
9. Wang K., Song Z., Liu Ch., Zhang W. // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 3423.
10. Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О. и др. // Хим. волок. 2018. Вып. 4. С. 77.
11. Захарова Н.В., Симонова М.А., Хайруллин А. Р. и др. // Высокомолек. соед. А. 2018. Т. 60. С. 102.

12. Simonova M.A., Zakharova N.V., Khayrullin A.R., et al. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2018. V. 23. P. 236.
13. Kuckling D., Alder H.-J., Arndt K.F., Hubicher W.D. // Macromol. Chem. Phys. 2000. V. 201. P. 273.
14. Brazel Ch. S., and Peppas N.A. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 8016.
15. González N., Elvira C. and Román J.S. // Macromolecules. 2005. V. 38 P. 9298.

## THE BEHAVIOR OF THE PH-AND THERMO- RESPONSIVE HOMOPOLYMERS N-[3-(DIETHYLAMINO)PROPYL](MET) ACRYLAMIDES

**M.A. Simonova<sup>1</sup>, A.R. Khayrullin<sup>1</sup>, V.O. Turina<sup>2</sup>,  
D.M.Kamorin<sup>3,4</sup>, S. I. Kamorina<sup>3</sup>, A.Yu.Sadikov<sup>3,4</sup>, A.P. Filippov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,  
199004, Bolshoi pr., 31, Saint Petersburg, Russia;

<sup>2</sup>Higher School of Technology and Energy,  
198095 Ivan a Chernych st. 4, Saint-Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev,  
603951, 24 Minina street Nizhny Novgorod, Russia;

<sup>4</sup>National Research Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod,  
603022, 23 Gagarin av. 23, Nizhny Novgorod, Russia

The buffer solutions of the homopolymer of N- [3- (diethylamino) propyl] meth acrylamide were studied by light scattering and turbidimetry within a wide range of concentrations. The temperature dependences of the optical transmittance, the intensity of the scattered light and the hydrodynamic radii of the scattering objects were obtained. It was established that at increase in temperature, a structural-phase transition took place in the polymer solutions. The temperature of the onset and finishing of the phase separation as well as the width of this interval increases with decreasing polymer concentration.

**Keywords:** *pH-and thermo- responsive copolymers, static and dynamic light scattering, turbidimetry.*

*Об авторах:*

СИМОНОВА Мария Александровна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

ХАЙРУЛЛИН Андрей Ранифович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, ИВС РАН, e-mail: ahairullin@hotmail.com

ТЮРИНА Валерия Олеговна – студент ВШТЭ СПбГУП ТД,

*Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 1(35).*

e-mail: Valeriya01996@mail.ru

КАМОРИН Денис Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, НГТУ и ННГУ, e-mail: d.kamotin@mail.ru

КАМОРИНА Софья Игоревна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, НГТУ, e-mail: ssi.best@mail.ru

САДИКОВ Антон Юрьевич, аспирант ННГУ,  
e-mail: mr.sadikovanton@mail.ru

ФИЛИППОВ Александр Павлович, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИВС РАН, e-mail: [afil@imc.macro.ru](mailto:afil@imc.macro.ru)

Поступила в редакцию 1 декабря 2018 года