

УДК 541(515+64)

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ЩЕТКИ С ПРИВИТЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИ-2-ЭТИЛ-2-ОКСАЗОЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
Санкт-Петербург

Методами светорассеяния и турбидиметрии исследовано поведение растворов привитого сополимера с полиэфирной основной цепью и боковыми цепями поли-2-этил-2-оксазолина при вариации рН. Получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света, оптического пропускания и размеры присутствующих в растворах частиц. Показано, что уменьшение кислотности среды приводит к ухудшению растворимости сополимера и, соответственно, к снижению температуры фазового расслоения.

Ключевые слова: термочувствительные полимеры, молекулярные щетки, температура фазового расслоения, светорассеяние, турбидиметрия

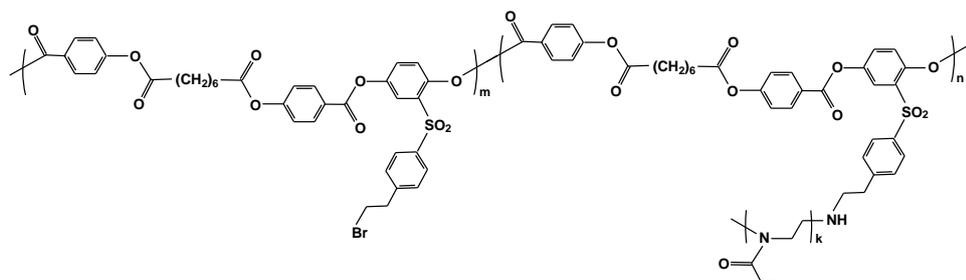
DOI 10.26456/vtchem2019.1.2

Термочувствительные поли-2-алкил-2-оксазолины (ПаОЗ) имеют широкий спектр практического применения. Благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах ПаОЗ перспективны для развития медицинских приложений, например, для создания систем доставки биологически активных веществ к пораженным органам и тканям. Термочувствительность водных растворов ПаОЗ, в частности, температуру фазового расслоения регулируют, варьируя строение 2-алкил-2-оксазолинового мономера, вводя в макромолекулы гидрофобные или гидрофильные фрагменты, проводя сополимеризацию или синтезируя привитые и звездообразные полимеры [1-4]. В ряде работ продемонстрированы преимущества использования в биомедицине именно полимеров сложной архитектуры [5]. Это обусловлено в том числе широкими возможностями управления их физико-химических свойств путем контролируемого изменения строения и длины основной и боковых цепей, а также плотности прививки последних.

Например, при исследовании привитых сополимеров АПЭ-прив-ПаОЗ, основной цепью которых является ароматический полиэфир (АПЭ), а боковыми цепями ПаОЗ [6-7], показано, что изменение плотности прививки z боковых цепей сильно влияет на характер процессов самоорганизации макромолекул АПЭ-прив-ПаОЗ в водных

растворах. В случае сополимера с $z = 0.7$ существует достаточно широкий температурный интервал, в котором превалирует компактизация макромолекул, тогда как в растворах АПЭ-*прив*-ПАОЗ с $z = 0.5$ доминирующим процессом является агрегация. Соответственно, при переходе от молекулярной щетки с $z = 0.5$ к щетке $z = 0.7$ наблюдается возрастание температуры фазового расслоения.

В настоящей работе проанализировано поведение водных растворов цилиндрической щетки АПЭ-*прив*-ПЭОЗ с основной АПЭ цепью и боковыми цепями поли-2-этил-оксазолина (рис. 1) при вариации кислотности среды.



Р и с . 1 . Структура АПЭ-*прив*-ПАОЗ

Синтез АПЭ-*прив*-ПЭОЗ описан в работе [8]. Исследован образец с $z = n/(m + n) = 0.5$ и молекулярной массой 59000 Да. Исследование растворов АПЭ-*прив*-ПЭОЗ проводили методами статического и динамического светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., Россия). Методика эксперимента подробно описана в работе [9]. Исследованы растворы с концентрацией $c = 0.0028$ г/см³ и рН = 5.6 и 12.4.

На рис. 2 приведены температурные зависимости интенсивности рассеянного света I и оптического пропускания I^* . Они имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров. Температуры начала T_1 и окончания T_2 спада I^* фиксируют интервал фазового расслоения. Хорошо видно, что увеличение основности среды сопровождается снижением температур T_1 и T_2 . По данным турбидиметрии при рН = 12.4 фазовый переход в растворах АПЭ-*прив*-ПЭОЗ начинается при $T_1 = 44$ °С, а заканчивается при $T_2 = 61$ °С. При рН = 5.6 фазовое расслоение начинается при более высокой температуре $T_1 = 54$ °С, при этом T_2 для данного раствора зафиксировать не удалось, так как она лежит выше температурного предела использованной аппаратуры (~ 70 °С). Таким образом, АПЭ-*прив*-ПЭОЗ ведет себя как полиоснование: при увеличении рН температура фазового расслоения снижается.

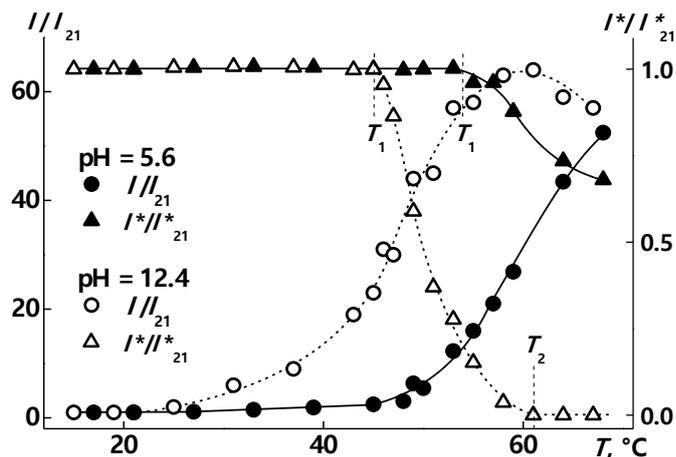


Рис. 2. Зависимости I/I_{21} и I^*/I_{21}^* от температуры T . (I_{21} и I_{21}^* – интенсивность рассеянного света и оптическое пропускание при 21°C)

Кислотность среды влияет также и на размеры присутствующих в растворах частиц. При обоих значениях рН методом динамического рассеяния света были зафиксированы две моды с гидродинамическими радиусами R_f и R_s (рис. 3). Размеры частиц, ответственных за быструю моду, совпадают при рН = 5.6 и 12.4 и не зависят от температуры. Среднее значение R_f совпадает с величиной гидродинамического радиуса макромолекул АПЭ-прив-ПЭОЗ $R_{h-D} = (13 \pm 2)$ нм [7]. Соответственно, можно заключить, что быстрая мода определяется диффузией индивидуальных макромолекул привитого сополимера.

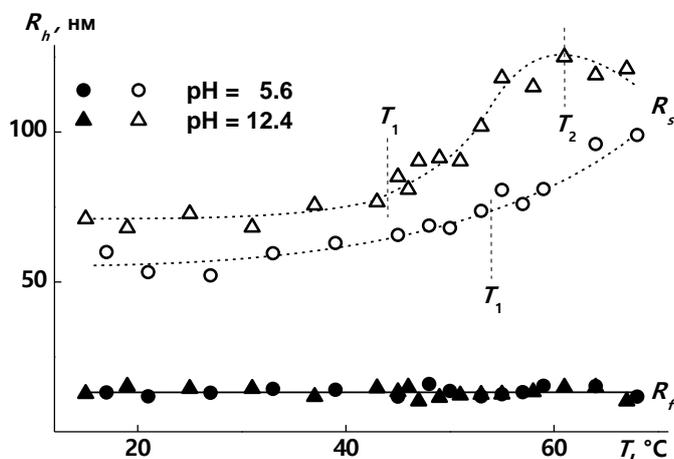


Рис. 3. Значения гидродинамических радиусов макромолекул R_f и агрегатов R_s в растворах АПЭ-прив-ПЭОЗ при различных температурах

Медленная мода обусловлена присутствием в растворах агрегатов, которые формируются за счет взаимодействий основных

АПЭ цепей, а также дегидратированных звеньев ПЭОЗ. На рис. 3 видно, что при всех температурах более крупные надмолекулярные структуры образуются в растворах с более высоким рН. При нагревании растворов радиусы агрегатов R_s возрастают по крайней мере при $T > 35$ °С. Соответственно, возрастает вклад медленной моды в суммарную интенсивность светорассеяния растворами АПЭ-прив-ПЭОЗ. Это иллюстрирует рис. 4, на котором приведены зависимости отношения S_s/S_f вклада агрегатов S_s и макромолекул S_f от температуры. В области умеренных температур (до $T \sim 45$ °С) значения S_s/S_f для исследованных растворов совпадают в пределах погрешности. При более высоких температурах S_s/S_f для раствора при рН = 12.4 выше, чем для раствора при рН = 5.6. Отметим, однако, что рН = 12.4 в растворах АПЭ-прив-ПЭОЗ при 44 °С начинается фазовое расслоение, и, соответственно, обсуждаемое различие обусловлено ускорением агрегатообразования в данном растворе.

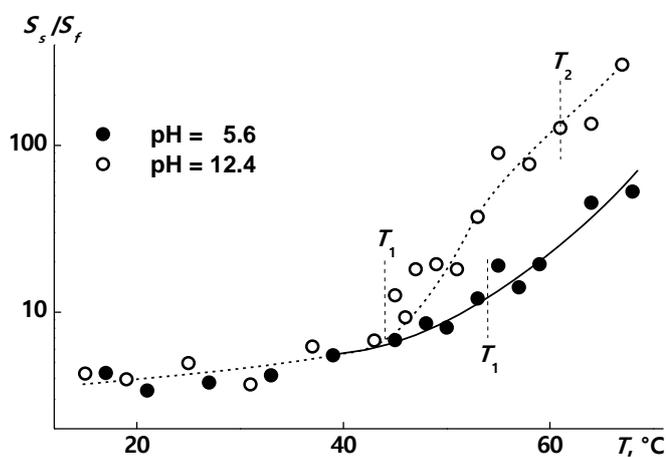


Рис. 4. Зависимости отношения S_s/S_f от температуры для растворов АПЭ-прив-ПЭОЗ

Увеличение R_s и S_s/S_f при нагревании вызывает возрастание интенсивности рассеянного света I/I_{21} (рис. 2). Для раствора с более высоким рН увеличение I/I_{21} продолжается до температуры T_2 , выше которой величина I/I_{21} начинает снижаться. При этом прослеживается и уменьшение размеров агрегатов (рис. 3). Данные факты могут отражать компактизацию макромолекул АПЭ-прив-ПЭОЗ вследствие высокой гидрофобности цепей ПЭОЗ. Однако следует учитывать, что в этих условиях раствор очень мутный и светорассеяние не является классическим.

В заключение отметим, что температура T_1 для АПЭ-прив-ПЭОЗ находится в хорошем соответствии с нижней критической температурой растворения (НКТР) линейных ПЭОЗ [10-11], а уменьшение

температуры фазового перехода для привитого сополимера по сравнению с НКТР = 60 – 69 °С для ПЭОЗ можно объяснить наличием в макромолекулах АПЭ-прив-ПЭОЗ гидрофобной основной АПЭ цепи.

Таким образом, методами светорассеяния и турбидиметрии показано, что привитой сополимер АПЭ-прив-ПЭОЗ проявляет рН-чувствительность. Его поведение – снижение температур фазового расслоения при увеличении рН – соответствует тому, что наблюдается для слабых полиоснований. Наблюдаемый эффект достаточно сильный, но причина его остается непонятной, так как в структуре макромолекул АПЭ-прив-ПЭОЗ отсутствуют группы, которые могли бы придать сополимеру рН-чувствительность. Можно предположить, что некоторую роль играет мостик –NH– между АПЭ макроинициатором и термочувствительными цепями ПЭОЗ, однако число таких групп в макромолекуле невелико и вряд ли они могут обеспечить зафиксированное изменение температуры фазового расслоения при вариации кислотности среды.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00356.

Список литературы

1. Kowalczyk A., Kronek J., Bosowska K. // Polym. Int. 2011. V. 60. P. 1001.
2. Boerman M.A., Van der Laan H.L., Bender J.C.M.E. et al. // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2016. V. 54. P. 1573
3. Hoogenboom R., Schlaad H. // Polym. Chem. 2017. V. 8. P. 24.
4. Tenkovtsev A.V., Amirova A.I., Filippov A.P. / in Temperature-responsive polymers: chemistry, properties and applications. Ed. by V.Khutornyanskiy and T.Georgiou. John Wiley & Sons. 2018. P. 67.
5. Zardad A.-Z., Essop Choonara Y., du Toit L.C. et al // Polymers. 2016. V. 8. P. 359.
6. Кудрявцева А.А., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., Курлыкин М.П., Теньковцев А.В. // Вестн. ТвГУ. Сер.: Хим. 2017. С. 21-26.
7. Kudryavtseva A.A., Kurlykin M.P., Tarabukina E.B., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P. // Int. J. Polym. Anal. Char. 2017. V. 22. P. 526.
8. Курлыкин М.П., Бурсиан А.Э., Теньковцев А.В. // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59. С. 135.
9. Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., et al. // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2015. V. 54. P. 1105.
10. Lin P.Y., Clash C., Pearce E.M., Kwei T.K., Aponte M.A. // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1988. V. 26. P. 603.
11. Chen F.P., Ames A.E., Taylor L.D. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4688.

UNUSUAL BEHAVIOR OF THERMO-SENSITIVE CYLINDRICAL BRUSH WITH GRAFTED POLY-2-ETHYL-2-OXAZOLINE CHAINS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Е.В.Тарабукина, А.Р.Филиппов, М.В.Курлыкин, А.В.Тенковцев

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

The behavior of the solutions of a graft copolymer with a polyester main chain and poly-2-ethyl-2-oxosaline side chains with pH variation were investigated using the methods of light scattering and turbidimetry. Temperature dependences of the light scattering intensity, optical transmittance, and the size of the particles present in the solutions were obtained. It was shown that a decrease in the medium acidity leads to a deterioration in the copolymer solubility and, accordingly, to a decrease in the phase separation temperature.

Keywords: thermo-sensitive polymers, molecular brushes, phase separation temperature, light scattering, turbidimetry

Об авторах:

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

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

КУРЛЫКИН Михаил Петрович – ведущий инженер, ИВС РАН, mike_x@mail.ru

ТЕНЬКОВЦЕВ Андрей Витальевич – доктор химических наук, зав. лаб., ИВС РАН, tenkovtsev@yandex.ru

Поступила в редакцию 1 декабря 2018 года