

УДК 541(515+64)

## **ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ КАТИОННЫХ СОМОНОМЕРОВ НА ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ИХ СОПОЛИМЕРОВ С N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Е.Б.Тарабукина<sup>1</sup>, А.П.Филиппов<sup>1</sup>, G.Fundueanu<sup>2</sup>, V.Narabagiu<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург  
<sup>2</sup>«Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, Iasi

Методами статического и динамического рассеяния света исследовано поведение в разбавленных водных растворах сополимера N-изопропилакриламида с метакриловой кислотой в широком интервале температур. Показано, что структурно-фазовый переход, наблюдаемый с повышением температуры в растворах сополимера, происходит в более низкотемпературной области и более узком интервале температур, чем в растворе той же концентрации и рН сополимера N-изопропилакриламида с малеиновой кислотой.

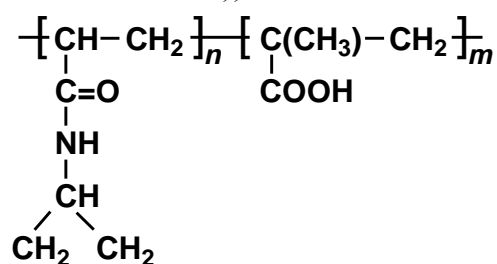
**Ключевые слова:** термо- и рН-чувствительные полимеры, N-изопропилакриламид, метакриловая кислота, температуры перехода, светорассеяние.

Одним из способов управления свойствами полимерного материала является комбинация в полимерной цепи сомономеров с различными свойствами. Таким путем можно широко варьировать характеристики полимеров, в том числе придавать им одновременно термо- и рН-чувствительность. Стимул-чувствительные полимеры интересны для использования их в качестве триггеров, работающих при небольших вариациях внешних условий. К таким системам относятся сополимеры термочувствительного поли-N-изопропилакриламида (поли-НИПААМ) со слабыми кислотами (акриловой, метакриловой, малеиновой и т.д.) [1 – 6]. При этом сомономер НИПААМ отвечает за изменения свойств сополимера с температурой, а сомономер кислоты обуславливает отклик на изменение рН. Сополимеры НИПААМ с кислотами могут быть использованы для разработки биомедицинских приложений, поскольку поли-НИПААМ в воде имеет нижнюю критическую температуру растворения, близкую к температуре человеческого тела – около 32 °С [7]. Выше этой температуры, вследствие усиления гидрофобных взаимодействий, в водном растворе поли-НИПААМ наблюдается фазово-структурный переход, в результате которого происходит агрегация макромолекул и потеря растворимости. Введение сомономера, реагирующего на присутствие в окружающей среде ионов, позволяет сместить интервал перехода полимера в нерастворимое состояние в область более

высоких или более низких температур, в зависимости от заряда сомономер и рН среды.

Свойства водных растворов одного из таких сополимеров, статистического сополимера НИПААМ с малеиновой кислотой (МК), были изучены авторами ранее [6; 8 – 10]. Было показано, что введение в полимерную цепь заряженного сомономера приводит к сдвигу температуры начала и завершения фазового расслоения раствора в область температур выше 32 °С. Этот сдвиг тем сильнее, чем выше рН среды и меньше концентрация. Таким же образом зависит от рН и концентрации ширина фазового перехода в растворах этого сополимера.

В настоящей работе изучен сополимер НИПААМ с МАК (П(НИПААМ-со-МАК)):



Целью исследований является установление влияния химического строения сомономера на параметры структурно-фазовых переходов в водных растворах сополимеров НИПААМ. Для этого данные, полученные для П(НИПААМ-со-МАК), сопоставляли с результатами исследования полимера П(НИПААМ-со-МК) [6].

Изучение этих сополимеров проводили при близких условиях. Во-первых, учитывая, что температуры начала и завершения структурно-фазового перехода зависят от концентрации [9; 10], концентрация раствора П(НИПААМ-со-МАК) была выбрана равной  $c$ , при которой изучали П(НИПААМ-со-МК). Во-вторых, поскольку поведение сополимера, содержащего карбоксильные группы, определяется также и величиной рН, исследовали растворы при близких рН. В-третьих, исследуемые сополимеры содержали близкое молярное количество карбоксильных групп.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Статистический сополимер П(НИПААМ-со-МАК) был получен методом свободной радикальной полимеризации в водном растворе. Структура и состав ПНИПААМ-со-МАК были подтверждены методом ЯМР-спектроскопии. Количество МАК в сополимере, по данным ЯМР, составляет 17.49%.

Методика эксперимента описана в [6]. Изучали раствор имеющий концентрацию  $c = 1.5 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> при рН = 4.4 в деионизованной воде.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  ( $I_0$  – интенсивность светорассеяния при начальной температуре измерений) от  $T$ , полученная для водного раствора П(НИПААМ-со-МАК) (рис. 1, кривая 1), позволяет выделить три области с характерным поведением сополимера. В интервале температур от 15 °С до  $T_1 = 33$  °С величина  $I/I_0$  не изменяется, в области от  $T_1$  до  $T_2 = 37$  °С наблюдается резкий рост  $I/I_0$ , и при  $T > T_2$  интенсивность светорассеяния падает. Качественно подобный ход зависимости наблюдается для термочувствительных полимеров [11], например, для статистического сополимера П(НИПААМ-со-МК) той же концентрации при близком значении  $pH = 4.2$  [6] (рис. 1, кривая 2).

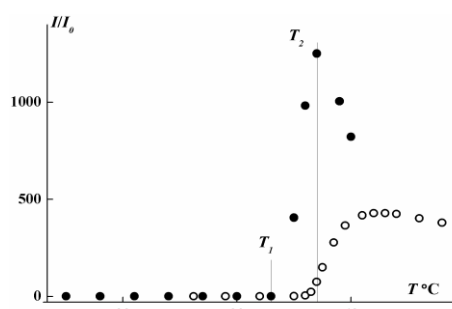


Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света  $I/I_0$  растворов П(НИПААМ-МАК) (сплошные знаки) и П(НИПААМ-МК) (открытые знаки) от температуры

Как было показано ранее для термочувствительных полимеров [11], в частности для П(НИПААМ-со-МК) [6; 8], резкое возрастание интенсивности и последующее ее снижение обусловлено фазово-структурным переходом, происходящим в растворе при нагревании. Соответственно температуры  $T_1$  и  $T_2$  являются температурами начала и завершения фазового перехода.

Из таблицы можно видеть, что  $T_1$  для сополимера с МАК на 3.5 °С ниже, чем для П(НИПААМ-со-МК). Кроме того, фазовый переход в растворе П(НИПААМ-со-МАК) более резкий, чем в растворе П(НИПААМ-со-МК): он происходит в два раза более узком температурном интервале  $\Delta T = T_2 - T_1$  (см. таблицу и рис. 1). Для того чтобы понять, что происходит в растворе П(НИПААМ-со-МАК) на молекулярном уровне, рассмотрим данные динамического рассеяния света.

*Поведение П(НИПААМ-со-МК) в низкотемпературной области.* Как можно видеть на рис. 2, где приведены зависимости гидродинамических радиусов растворенных частиц от  $T$ , основное отличие в поведении П(НИПААМ-со-МАК) и П(НИПААМ-со-МК) при  $c = 1.5 \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> и  $pH = 4$  при  $T < T_1$  заключается в том, что в растворах исследованного в данной работе сополимера наблюдается только две моды, быстрая и

медленная, с гидродинамическими радиусами  $R_{hf}$  и  $R_{hs}$  соответственно. Величина  $R_{hf}$  в пределах погрешности при нагревании практически не изменяется. Судя по средним размерам  $R_{hf} = 2.9$  нм, быструю моду определяет диффузия индивидуальных макромолекул. Медленная мода обусловлена движением ассоциированных макромолекул (рыхлых агрегатов). Вплоть до  $T_1$  гидродинамические размеры медленной моды также практически постоянны, средняя величина  $R_{hs} = 140$  нм.

Температуры фазового расслоения и гидродинамические радиусы рассеивающих объектов в растворах П(НИПААМ-МАК) и П(НИПААМ-МК)

Полимер	pH	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$R_{hf}, \text{нм}$	$(R_{hs})_{max}, \text{нм}$
П(НИПААМ-МАК)	4.4	33.0	37.0	3.0	2.9	600
П(НИПААМ-МК)	4.2	36.5	43.0	6.5	3.7	290

*Поведение П(НИПААМ-со-МАК) в области структурно-фазового перехода.* В области быстрого роста интенсивности рассеянного света  $T_1 < T < T_2$  гидродинамические радиусы, соответствующие быстрой моде, в пределах экспериментальной погрешности остаются постоянными, а размеры агрегатов резко (более чем в 4 раза) возрастают (рис. 2). Максимальные размеры агрегатов  $(R_{hs})_{max}$  в растворах П(НИПААМ-со-МАК) в два раза превышают  $(R_{hs})_{max}$  в растворах П(НИПААМ-со-МК) (рис. 2, таблица). При этом вклад медленной моды в интегральную интенсивность рассеяния растворами П(НИПААМ-со-МАК) возрастает при  $T > T_1$  и при  $\approx 35^\circ\text{C}$  становится преобладающим. Кроме того, в этом интервале температур в растворе появляется третий вид рассеивающих частиц (средняя мода) с гидродинамическим радиусом  $R_{hm} \approx 40$  нм. Учитывая литературные данные [12; 13], можно полагать, что это – мицеллоподобные структуры. Заметим, что в растворах П(НИПААМ-со-МК) мицеллоподобные структуры присутствуют и при комнатных температурах.

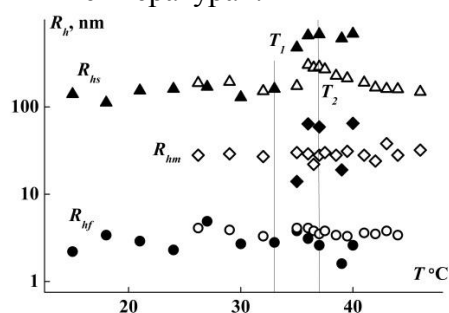


Рис. 2. Значения гидродинамических радиусов  $R_h$  рассеивающих частиц в растворах ПНИПААМ-МАК (сплошные знаки) и ПНИПААМ-МК (открытые знаки) при различных температурах

Таким образом, наблюдаемый резкий рост интенсивности светорассеяния обусловлен структурными перестройками в водном растворе П(НИПААМ-со-МАК), что подтверждает сделанное выше заключение о том, что область быстрого увеличения I является интервалом структурно-фазового перехода.

Третий температурный интервал ( $T > T_2$ ) – это область, в которой фазовое расслоение раствора завершено. При этих температурах наблюдается спад интенсивности рассеянного света.

Резкое изменение характеристик растворов П(НИПААМ-со-МАК) с ростом температуры, так же как и в случае сополимера П(НИПААМ-со-МК), указывает на его термочувствительность. Замена звеньев МК на звенья МАК в сополимере с НИПААМ делает более резким переход макромолекул из растворимого в нерастворимое состояние при нагревании их водного раствора. При близких внешних условиях (концентрация, pH) и близком содержании карбоксильных групп в сополимерах интервал температур, в котором происходит структурно-фазовый переход, заметно уже в случае П(НИПААМ-со-МАК), а температура начала перехода для него ниже. При этом максимальные размеры агрегатов в растворах П(НИПААМ-со-МАК) намного превышают  $(R_{hs})_{max}$ , наблюдаемые в растворах П(НИПААМ-со-МК).

Можно полагать, что различия обусловлены присутствием метильной группы в сомономере МАК, повышающей гидрофобность сополимера. Кроме того, на изменение характеристик фазово-структурного перехода в растворе катионного сополимера может влиять наличие только одной карбоксильной группы в мономерном звене П(НИПААМ-со-МАК), в отличие от П(НИПААМ-со-МК).

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

**Список литературы**

1. 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.
2. Kokardekar R.R., Shah V.K., Mody H.R. // Internet J. Medic. Upd. 2012. V. 7. P. 59.
3. Constantin M., Bucatariu S., Harabagiu V., et al. // Eur. J. Pharm. Sci. 2014. V. 62. P. 86.
4. Yoo M.K., Sung Y.K., Lee Y.M., Cho C.S. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5713.
5. Taşdelen B., Kayaman-Apohan N., Guven O., Baysal B.M. // Rad. Phys. Chem. 2004. V. 69. P. 303.
6. Filippov A.P., Tarabukina E.B., Simonova M.A., et al. // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2015. DOI: 10.1080/00222348.2015.1057444.
7. Schild H.G. // Prog. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 163.
8. Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П. // Физико-химия полимеров. Синтез, свойства и применение: сб. науч. тр. Тверь: Тверской гос. ун-т, 2015. Вып. 21. С. 80.
9. Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П., и др. // Хим. волокна. 2015. С. 19.
10. Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatariu S. et al. // Int. J. Polym. Anal. Char. 2015. DOI: 10.1080/1023666X.2015.1089459.
11. Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M. // Adv. Polym. Sci. 2011. V. 242. P. 29.
12. Filippov A.P., Belyaeva E.V., Zakharova N.V., et al. // Colloid. Polym. Sci. 2015. V. 293. P. 555.
13. Steinschulte A.A., Schulte B., Rütten S., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 4917.

**EFFECT OF CATIONIC COMONOMERS STRUCTURE ON THEIR COPOLYMERS WITH N-ISOPROPYLACRYLAMIDE THERMOSENSUTUVUTY IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**E.B.Tarabukina, A.P.Filippov, G.Fundueanu, V.Harabagiu**

<sup>1</sup>Institution of Russian Academy of Sciences, Institute of Macromolecular Compounds of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg

<sup>2</sup>«Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, Iasi

Behavior of N-isopropylacrylamide with methacrylic acid copolymer in dilute aqueous solutions in a wide temperature range was investigated using methods of static and dynamic light scattering. It was shown that structural-phase transition observed in its solutions with temperature increase occurs at lower temperatures and within a narrower temperature interval than in solutions of the copolymer of N-isopropylacrylamide with maleic acid of similar pH and concentration.

*Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 2.*

**Keywords:** *thermo- and pH-sensitive polymers, N-isopropylacrylamide, methacrylic acid, transition temperatures, light scattering.*

*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, заведующий лаб., ИВС РАН, afil@imc.macro.ru

FUNDUEANU Gheoghe – PhD, senior researcher, “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, ghefun@icmpp.ro

HARABAGIU Valeria – PhD, deputy director, “Petru Poni” Institute of Macromolecular Chemistry of Romanian Academy, hvaleria@icmpp.ro