

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

KHIMICHESKIE VOLOKNA

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 541(515+64)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СВОЙСТВА ТЕРМО- И pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

М.А. Симонова*, Е.Б. Тарабукина*, А.П. Филиппов*,
G. Fundueanu**, V. Harabagiu**, M. Constantin**, I. Popescu**

(*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург;

**«Petru Poni» Institute of Macromolecular Chemistry, Romania)

Методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных водных растворах изучено поведение линейного статистического сополимера поли-N-изопропилакриламида с малеиновой кислотой при фиксированном значении pH и двух сильно различающихся концентрациях (0.4 и 1.5 г/дл). Исследования проводились в широком температурном интервале — от 19 до 60 °С. Показано, что при комнатной температуре в растворах обеих концентраций существуют три типа частиц: унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные структуры и агрегаты. При понижении концентрации увеличивается доля мицеллоподобных структур и агрегатов. Размеры всех присутствующих в растворе частиц не зависят от концентрации. Установлено, что с разбавлением раствора возрастает температура начала интервала фазового расслоения и увеличивается его ширина.

«Умные» полимеры — новый класс высокомолекулярных соединений, привлекающий повышенное внимание исследователей ввиду возможности направленного регулирования их свойств. Благодаря нелинейному отклику на изменения окружающей среды они могут быть использованы как сенсоры в оптике, микроэлектронике, мембранных технологиях и т.д. Управлять конформацией полимерной цепи и процессами формирования надмолекулярных структур можно, варьируя pH среды, ионную силу, температуру и другие параметры.

Термо- и pH-чувствительные полимеры перспективны для применения в медицинских приложениях, так как многие из них являются нетоксичными, биосовместимыми или биodeградируемыми. При этом, варьируя химическую структуру, можно получать полимеры с нижней критической температурой растворения (НКТР), близкой к температуре человеческого тела [1-3].

В настоящее время ведутся активные исследования в области синтеза термочувствительных полимеров сложной архитектуры: линейных, звездообразных, молекулярных

щеток и т.д. и анализа их свойств. Свойства этих полимеров можно регулировать, варьируя параметры топологии. Например, в случае звездообразных полимеров можно изменять гидрофобность и размеры ядра, состав, длину и число лучей, а также число и распределение по объему макромолекулы функциональных групп. Для регулярных привитых сополимеров можно изменять длину и густоту прививки боковых цепей.

Влияние длины и числа лучей на термочувствительность исследовано на примере звездообразных поли-2-изопропил-2-оксазолинов [4]. При комнатной температуре у звезд с короткими лучами в водных растворах формируются три типа рассеивающих объектов: унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные структуры и большие агрегаты, в то время как у звезд с длинными лучами мицеллоподобные структуры в растворах отсутствуют. В работе [5] исследованы процессы агрегатообразования в водных растворах термо- и pH-чувствительного привитого сополимера с полиимидной основной и полидиметиламиноэтилметакрилатными боковыми цепями в интервале pH от 2 до 12.4. Показано, что при $pH \leq 7$ привитые сополимеры не являются термочувствительными, термочувствительность проявля-

ется только при $pH \geq 8.9$ и вызвана изменением степени протонирования аминных групп.

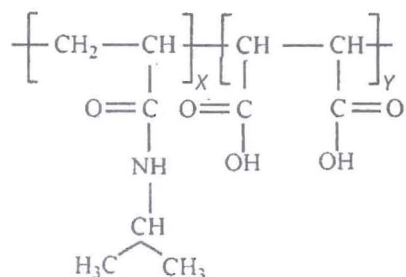
Поведение термочувствительных полимеров в значительной степени определяется химической природой их структурных единиц, от которой зависят НКТР и ширина интервала фазового расслоения. К группе термочувствительных и перспективных в медицинских приложениях полимеров относится линейный поли-N-изопропилакриламид (ПИПАА). Он является структурным аналогом полипептидов, что делает его биосовместимым. Для водных растворов ПИПАА при повышении температуры зафиксирован фазовый переход клубок — глобула [6]. Нижняя критическая температура растворения ПИПАА близка к 36°C . Выше температуры помутнения T_n макромолекулы ПИПАА компактизуются, и полимер теряет растворимость [7]. Это происходит из-за того, что преобладающими становятся гидрофобные взаимодействия.

Удобным способом управления свойствами полимеров является сочетание в одной макромолекуле термочувствительных и pH-чувствительных мономеров. В работе [8] описан синтез статистического линейного сополимера П(ИПАА-МК) N-изопропилакриламида (ИПАА) с малеиновой кислотой (МК). Мономеры малеиновой кислоты, которая является слабым полиэлектролитом, вводятся для придания сополимеру pH-чувствительности. Свойства сополимеров П(ИПАА-МК) в водных растворах в широком интервале температур при различных значениях pH и при концентрации $C = 1.5$ г/дл были исследованы методами светорассеяния [8, 9]. Установлено, что П(ИПАА-МК) проявляет двойную термо- и pH-чувствительность. С повышением температуры наблюдается структурно-фазовый переход, причем температура начала интервала фазового расслоения T_s , а также ширина этого интервала зависят от pH, увеличиваясь с возрастанием основности среды.

Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации на свойства П(ИПАА-МК) в водных растворах при фиксированном значении pH.

Синтез статистического сополимера П(ИПАА-МК) описан в работе [8]. Структура, а также состав сополимера подтверждены методом ЯМР-спектроскопии. Мольная доля МК

составляет 6.1%. Молекулярная масса исследованного образца $M = 28000$ г/моль определена методом седиментационно-диффузионного анализа в 0.5-молярных водных растворах NaCl [8]. Химическая структура мономерных звеньев П(ИПАА-МК) представлена ниже:



Исследования проводились методами статического и динамического рассеяния света на установке «Photocor» («Антекс-97», Россия) с He-Ne-лазером «Spectra-Physics» в качестве источника света (длина волны $\lambda_0 = 632.8$, мощность 10 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора «Photocor-FC» с числом каналов 288. Автокорреляционную функцию флуктуации интенсивности рассеяния анализировали методом кумулянтов и регуляризации. Измерения проводили при угле рассеяния 90°C .

В качестве растворителя использовали деионизованную воду (плотность $\rho_0 = 0.997$ г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.893$ сПз, показатель преломления $n_0 = 1.33$). Исследуемые растворы и растворитель фильтровали через мембранные фильтры («Millipore», США-Франция) с диаметром пор 0.20 мкм.

Исследовали растворы П(ИПАА-МК) при pH = 3.5 и концентрациях $C = 0.4$ и 1.5 г/дл. Температуру T растворов варьировали от комнатной до 60°C , изменяя дискретно с шагом от 0.5 до 5 град. В равновесном состоянии системы (характеристики раствора не изменяются во времени) определяли интенсивность рассеянного света I и гидродинамические радиусы R_h рассеивающих объектов. Поскольку в растворах присутствовал набор разных частиц, долю каждого их типа оценивали по площади S_i под соответствующим пиком на зависимости интенсивности I от гидродинамических размеров. Если после изменения температуры характеристики растворов изменялись быстро, то анализировали только зависимость интенсивности светорассеяния от времени t . В случаях, когда

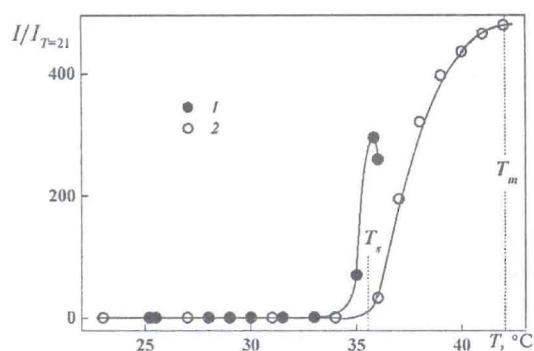


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света $I/I_{T=21}$ от температуры T для растворов П(ИПАА-МК) при концентрации $C = 0.4$ (1) и 1.5 (2) г/дл. $I_{T=21}$ — интенсивность светорассеяния при $T = 21$ °C.

скорость изменения интенсивности во времени была невысока (изменение I не превышало 1% за время, необходимое для анализа корреляционной функции и, соответственно, надежного определения гидродинамических радиусов R_h и площадей S_i под пиками рассеяния), определяли значения R_h и S_i .

При комнатной температуре методом динамического рассеяния света в растворах П(ИПАА-МК) зафиксировано существование трех типов рассеивающих объектов: унимолекулярных мицелл, мицеллоподобных структур и агрегатов [8]. Отметим, что их гидродинамические радиусы не изменяются при переходе от одной концентрации к другой и составляют $R_{h-f} = 5.3$ нм для унимолекулярных мицелл, $R_{h-m} = 24$ нм для мицеллоподобных структур и $R_{h-s} = 180$ нм для агрегатов. Однако интенсивность светорассеяния при четырехкратном разбавлении раствора уменьшается не в 4, а менее чем в 2 раза. Это может быть объяснено перераспределением доли каждого типа частиц в растворе. Соотношение количества мицеллоподобных структур и агрегатов не изменяется с изменением концентрации: отношение $S_s/S_m = 0.28$ для растворов обеих концентраций [S_s и S_m — площади под пиками, соответствующими медленной (агрегаты) и средней (мицеллоподобные структуры) мод на зависимости I от гидродинамических размеров]. Иная ситуация зафиксирована для отношений S_m/S_f и S_s/S_f , значения которых при понижении концентрации увеличиваются от 1.1 до 2.8 и от 0.20 до 0.9 соответственно [S_f — площадь под пиком, соответствующим быстрой моде (унимолекулярные мицеллы)]. То

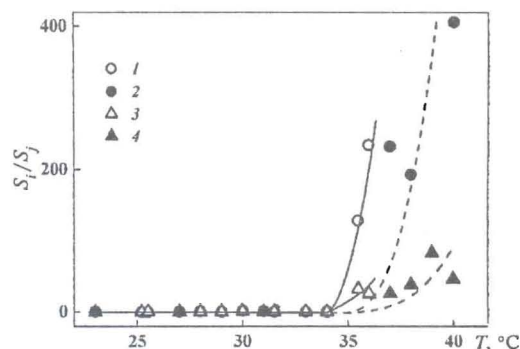


Рис. 2. Температурные зависимости S_s/S_f (1, 2) и S_m/S_f (3, 4) для растворов П(ИПАА-МК) при концентрации $C = 1.5$ (1, 3) и 0.4 (2, 4) г/дл.

есть, доля мицеллоподобных структур и агрегатов по сравнению с содержанием маленьких частиц увеличивается при разбавлении, уменьшая происходящее при этом изменение интенсивности светорассеяния.

Зависимость относительной интенсивности рассеянного света от температуры растворов сополимера П(ИПАА-МК) показана на рис.1. При низких температурах интенсивность рассеяния света обоими растворами не изменяется до температуры T_g . Это и понятно, поскольку при $T < T_g$ не изменяются ни гидродинамические радиусы R_{h-f} , R_{h-m} и R_{h-s} , ни относительная доля рассеивающих объектов в растворе. На последнее указывают приведенные на рис.2 температурные зависимости S_m/S_f и S_s/S_f . Видно, что эти соотношения постоянны до T_g .

В интервале температур от T_g до T_m наблюдается очень быстрый рост интенсивности рассеянного света I с повышением температуры. Он обусловлен двумя факторами. Во-первых, заметно возрастают гидродинамические радиусы R_{h-s} агрегатов. При этом для сравниваемых концентраций изменение R_{h-s} с изменением температуры происходит практически одинаково, и при $T \rightarrow T_m$ размеры агрегатов приближаются к 400 нм. Отметим, что гидродинамические радиусы унимолекулярных мицелл R_{h-f} и мицеллоподобных структур R_{h-m} не зависят от T во всем исследованном интервале температур. Во-вторых, выше T_g в растворе сильно увеличивается содержание мицеллоподобных структур и особенно агрегатов, что иллюстрирует возрастание отношений S_m/S_f и S_s/S_f с повышением температуры (рис.2), а унимолекулярные мицеллы исчезают. Возрастание размеров надмолекулярных структур связано с

Температуры начала T_s и окончания T_m интервала фазового расслоения для растворов П(ИПАА-МК)

C , г/дл	T_s , °C	T_m , °C	ΔT , °C
1.5	35	35.5	0.5
0.4	36	? 42	? 6

ухудшением термодинамического качества растворителя при нагревании и усилении гидрофобных взаимодействий, приводящих к агрегации.

Выше температуры T_m происходит уменьшение интенсивности светорассеяния I и гидродинамических размеров средней R_{h-m} и медленной R_{h-s} мод, что отражает компактизацию макромолекул сополимера в результате потери растворимости. В результате значительная часть полимера выпадает в осадок.

Температурный интервал от T_s до T_m следует рассматривать как область фазового расслоения. Значения T_s и T_m для исследованных растворов П(ИПАА-МК) приведены в таблице. Видно, что с уменьшением концентрации раствора температуры начала T_s и окончания T_m интервала фазового расслоения повышаются. При этом T_m изменяется быстрее, и соответственно ширина интервала фазового расслоения $\Delta T = T_m - T_s$ увеличивается при разбавлении. Такое поведение — возрастание температур и ширины области расслоения при уменьшении C в области низких концентраций — характерно для термически рН-чувствительных полимеров вне зависимости от архитектуры их макромолекул.

— Анализ экспериментальных результатов, полученных для статистического сополимера поли-N-изопропилакриламида с малеиновой кислотой, показывает, что четырехкратное изменение концентрации не приводит к качественным изменениям его поведения в водных ра-

створах. При обеих концентрациях в растворах существуют унимолекулярные мицеллы, мицеллоподобные структуры и агрегаты. При этом их гидродинамические размеры практически не изменяются с изменением концентрации.

— С другой стороны, при понижении концентрации относительная доля мицеллоподобных структур и агрегатов по сравнению с содержанием маленьких частиц увеличивается. Кроме того, при разбавлении растворов температуры начала и завершения интервала фазового расслоения повышаются. Соответственно увеличивается и ширина этого интервала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00231) и министерства образования Румынии CNCS-UEFISCDI (проект № PN-II-RU-PD-2012-3-0059).

Библиографический список

1. Gil E.S., Hudson S.M. // Prog. Polymer Sci. 2004. V.29. — P.1173-1222.
2. Kumar A., Srivastava A. e.a. // Prog. Polymer Sci. 2007. V.32. — P.1205-1237.
3. Dimitrova I., Trzebicka B. e.a. // Prog. Polymer Sci. 2007. V.32. — P.1275-1343.
4. Филиппов А.П., Амирова А.И. и др. // Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. Тверь. 2015. Вып.80. — С.86-91.
5. Filippov A.P., Belyaeva E.V.e.a. // Colloid Polymer Sci. 2015. V.293. № 2. — P.555-565.
6. Heskins M., Guillet J.E. // J. Macromol. Sci. Part A: Chem. 1968. V.2. — P.1441-1455.
7. Li J., Wang B., Wang Y. // Int. J. Pharmacol. 2006. V.2. — P.513-519.
8. Filippov A.P., Tarabukina E.B. e.a. // J. Macromol. Sci. 2015. Part B: Phys.
9. Симонова М.А., Тарабукина Е.Б., Филиппов А.П. // Физикохимия полимеров. Синтез, свойства и применение: Сб. науч. тр. Тверь. 2015. Вып.80. — С.80-85.