

УДК

**Термо- и рН-чувствительные сополимеры N-(3-(диэтиламино)
пропил)-N-метилакриламида и
N,N-дипропилакриламида**

© 2023 г. Н.В.Захарова*, Е.Н. Даниловцева**, С.Н. Зелинский**,
В.В. Анненков**

** Институт высокомолекулярных соединений*

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Лимнологический институт Сибирского отделения*

Российской академии наук

664033 Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3

**e-mail: Na_Zar@inbox.ru*

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 28.12. 2023 г.

Методами потенциометрического титрования, светорассеяния и турбидиметрии, рефрактометрии и вискозиметрии изучены буферные растворы статистических (со)полимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида, содержащих от 0 до 95 мол. % звеньев N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида, с близкими ММ и одинаковой степенью полимеризации (170 ± 10). Образцы синтезированы путём взаимодействия полиакрилоилхлорида с N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамином и дипропиламином. Исследованы водные растворы в интервале концентраций от 0.0001 до 0.0350 г/см³ и рН от 7.0 до 13.0. Получены температурные зависимости оптического пропускания I^* , интенсивности рассеянного света I и гидродинамических размеров рассеивающих объектов. Установлены температуры фазового расслоения. Полученные результаты сопоставлены с данными для исследованных ранее сополимеров, но содержащих звенья N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-диэтилакриламида. Показано, что структурно-фазовый переход и характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров зависят от строения (со)полимеров и их состава.

ВВЕДЕНИЕ

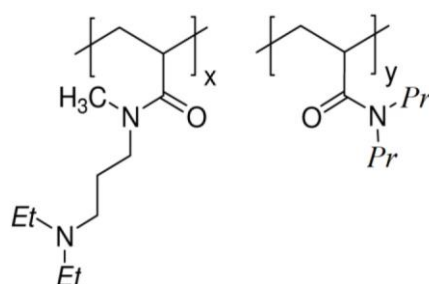
В настоящее время перспективными являются так называемые “умные” материалы, способные резко менять свои характеристики при изменении окружающей среды. [1, 2]. Отдельный интерес представляют термо- и pH-чувствительные полимеры, что связано с широкими возможностями их применения в различных областях промышленности. Способность “умных” полимеров обратимо изменять гидрофильно-гидрофобный баланс при варьировании внешних условий приводит к конформационным перестройкам на молекулярном уровне или образованию надмолекулярных структур [3–5]. Водорастворимые полимеры N-замещенных акрил- и метакриламидов – одни из самых распространённых реакционно способных функциональных полимеров, обладающих комплексом полезных свойств и имеющих многофункциональное назначение. Для многих полимеров этого класса характерна термочувствительность, обусловленная наличием N-замещенной амидной группы в боковой цепи, что обеспечивает возможность регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс. Для придания pH-чувствительности в макромолекулы вводят кислотные или основные мономерные звенья. Исследования влияния структуры термо- и pH-чувствительных гомо- и сополимеров акрил- и метакриламидов на их поведение в водных

растворах активно проводятся на протяжении многих лет. Результаты изучения двойной чувствительности (температура и pH) различных сополимеров в значительной степени обобщены в обзоре [6]. Термо- и pH-чувствительные сополимеры на основе акрил- и метакриламидов играют существенную роль в развитии фармацевтики (контролируемое выделение и доставка лекарственных веществ, иммобилизация ферментов, концентрация разбавленных растворов и т.д.), биотехнологии (очистка ферментов, биокатализаторы), электронике (датчики, сенсоры), экологии, гидрометаллургии и других областях жизнедеятельности [7–15].

Поли-N-(3-диэтиламино)пропил-N-метилакриламид (**поли-I**) получен путем модификации полиакрилоилхлорида (взаимодействие с N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамином) без деструкции его цепи [4]. Изучение водных 0.1 М NaCl растворов поли-I методами микрокалориметрии, потенциометрического титрования, турбидиметрии и светорассеяния показало его термо- и pH-чувствительность, причем температура фазового расслоения зависит от концентрации и pH. Аналогичным путем при взаимодействии полиакрилоилхлорида с N,N-диэтил-N'-метил-1,3-пропандиамином и диэтиламиноом синтезированы и изучены различными физико-химическими методами термо- и pH-чувствительные статистические

сополимеры N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида (**I**) и N,N-диэтилакриламида (**A**) с разным содержанием аминных звеньев [16–18]. Сополимеры исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии в буферных растворах в широких интервалах pH (от 7 до 13) и концентраций (от 0.0003 до 0.07 г/см³). Показано, что температура и ширина интервала фазового расслоения в растворах увеличиваются с ростом кислотности среды и уменьшением концентрации.

В данной работе исследованы сополимеры **I** и N,N-дипропилакриламида (**B**) различного состава, которые отличаются от сополимеров *co*-**I**-**A** наличием более гидрофобного сомономера (**B**). Структура сополимеров *c*-**I**-**B** приведена ниже.



($x = 5.0, 17.2, 59.7, 88.1, 95.8, 100.0$ мол.%); $y = (100 - x)$ мол.%).

Важно отметить, что сополимеры получены из одного и того же образца полимера-предшественника, т.е. отличаясь по составу, идентичны по степени полимеризации P . Цель настоящей работы –

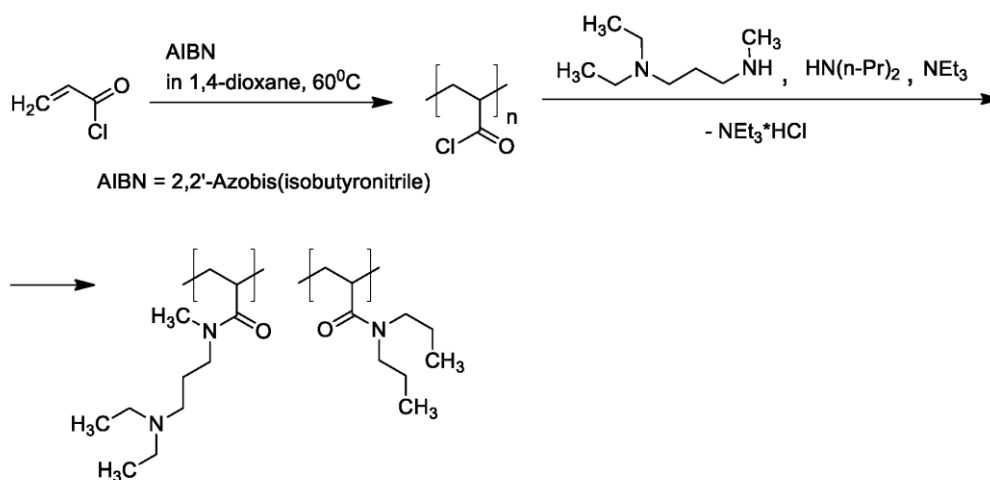
установление того, к каким изменениям характеристик буферных растворов рассматриваемых сополимеров приведет изменение содержания звеньев I (или B), а также возможность применения данного типа сополимеров для биомедицинских приложений, таких как покрытия для культивирования клеток, средства доставки лекарственных препаратов.

Для биологических целей, а именно для клеточной инженерии, необходимы полимеры, которые термо-и pH- чувствительны в нейтральной области (термочувствительность проявляется в диапазоне 30–40 °C и pH 6–8), и на их основе создавать покрытия по аналогии с покрытиями на основе имидазолсодержащего полимера [19]. Ранние исследования термо-и pH-лабильных сополимеров *co-I-A* [16–18] показали, что для применения такого типа полимеров в биомедицинских приложениях необходимо модифицировать макромолекулу сополимера, заменив один из компонентов на более гидрофобный, чтобы снизить температуру фазового перехода и уменьшить значение параметра кислотности до нейтрального. Для этой цели A был заменен на B. Все исследования растворов проводили при сравнении сополимеров с гомополимером поли-I (см.выше) и с ранее исследованными *co-I-A* [16–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, структура и молекулярно-массовые характеристики статистических N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида

Подробный синтез сополимеров и их характеристики были описаны ранее [17, 20]. Сначала акрилоилхлорид полимеризовали до поли(акрилоилхлорида) в 1,4-диоксане с добавлением ДАК в атмосфере аргона при 60 °С в течение 48 ч [21]. Затем полиакрилоилхлорид осаждали в гексан и повторно растворяли в ДМФА. Полученный раствор охлаждали до 0 °С и добавляли необходимые количества N,N-диэтил-N-метил-1,3-пропандиамина, дипропиламина и триэтиламина в ДМФА (охлаждённого до 0 °С). После завершения реакции смесь гасили водой и соляной кислотой, диализовали против дистиллированной воды и лиофилизировали. Ниже представлена схема синтеза сополимеров со-I–Б.



Мольные соотношения мономерных звеньев $x : y$ определяли из интегралов сигналов при 0,83 м.д. (метильные группы в N,N-дипропилакриламидных звеньях) и 1,24 м.д. (метильные группы в N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламид плюс метиленовые группы $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}$ в N,N-дипропилакриламидных звеньях) в спектрах ядерного магнитного резонанса ЯМР ^1H . Спектры ЯМР ^1H получали на спектрометре “Bruker DPX 400” (400,13 МГц, “Billerica”, США) в CDCl_3 .

Молекулярную массу и гидродинамические характеристики образцов определяли с использованием данных светорассеяния, которое изучали на установке “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия) с диодным лазером “Photocor-DL” в качестве источника света (мощность от 5 до 30 мВт, длина волны $\lambda = 659.1$ нм). Калибровку прибора проводили по бензолу ($R_V = 2.32 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света

получали с помощью коррелятора “Photocor-PC2” с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения Dynal S.

Значения M_w и гидродинамических радиусов R_{h-D} макромолекул гомополимера и сополимеров определяли методами статического и динамического рассеяния света в этаноле (для всех образцов) и в хлороформе, а также в щелочном буфере при pH 13.01 и 10.01 для образцов поли-I при температуре 21 °С. Асимметрия светорассеяния в указанных растворах отсутствовала, поэтому M_w сополимеров находили по уравнению Дебая

$$Hc/I_{90} = 1/M_w P(90^\circ) + 2A_2c, \quad (1)$$

где I_{90} – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом 90° ,

$P(90^\circ)$ – дебаевский фактор рассеяния (для угла 90° равен единице),

H – оптическая постоянная раствора, c – концентрация раствора,

$$H = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4, \quad (2)$$

n_0 – показатель преломления растворителя (dn/dc – инкремент показателя преломления и N_A – число Авогадро) λ – длина волны света.

Инкременты показателя преломления dn/dc измеряли на рефрактометре “Refractometer RA-620” (КЕМ, Япония). Данные исследования проводили в растворителях, в которых образуются

молекулярно-дисперсные растворы, т.е. агрегации исключены. В перечисленных выше растворах присутствовали только индивидуальные макромолекулы с гидродинамическим радиусом R_h около (3.3 ± 0.5) нм. Использование экстраполяции Дебая дало значение $M_w \sim (31.0\text{--}33.0) \times 10^3$. Погрешность измерения M_w не превышала 5%, $R_{h-D} - 15\%$. Степень полимеризации поли-I составляла $160 \leq P \leq 180$. Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов измеряли в вискозиметре Оствальда с использованием термостата “Optima T100” (“Grant Instruments”, UK) в этаноле, а также для поли-I в деионизованной воде (**DI**) при 30 °C. Время истечения растворителя равно 103.7 с для этанола и 53.5 с для воды. Значения $[\eta]$ определяли, используя построение Хаггинса.

Табл.1

Все молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики представлены в табл. 1.

Отметим, что значения M_w , полученные для поли-I (табл. 1) методом рассеяния света, хорошо согласуются с молекулярной массой $M_\eta = 26.0 \times 10^3$, рассчитанной по характеристической вязкости ($[\eta]_{\text{поли-I}} = 21.6 \text{ см}^3/\text{г}$), погрешность измерения которой составляет $\leq 10\%$, с использованием экспериментального уравнения Марка–Куна–Хаувинка $[\eta] = K_\eta M^a$. Для оценки M_η мы использовали

данные для полиакриламида с близкой ММ (19.4×10^3), полученной в воде при 30 °C [22]: $K_{\eta} = 6.31 \times 10^{-3}$ мл/г, $a = 0.8$.

Изучение водных растворов сополимеров со–I–Б

Изучение термо- и pH- чувствительности и процессов самоорганизации в водных растворах (термо- и pH-чувствительность) поли-I (для сравнения) и со–I–Б, кинетика и обратимость происходящих в исследуемых растворах процессов при нагревании и охлаждении, а также анализ стабильности характеристик растворов исследовали методами статического и динамического светорассеяния, а также турбидиметрии на описанной выше установке “Photocor Complex”. Эксперименты выполняли в интервале температур 15–70 °C. Температуру изменяли дискретно с шагом от 0.3 до 5 °C и контролировали с точностью 0.1 °C. Скорость нагревания/охлаждения раствора составляла 1.5 град/мин. Для поддержания устойчивого pH среды использовали готовые буферные растворы с pH 7.01, 10.01 и 13.01 (“Hanna Instruments”, США), а также буферы с физиологическим показателем pH среды (PBS, HEPES), растворы на основе 0.1 М КОН (pH 12.56), 0.1 М NaOH (pH 11.0 и 11.5), приготовленные по стандартной методике. Растворы сополимеров изучали в интервале концентраций $c = 0.00035$ – 0.01 г/см³. Растворы фильтровали через фильтры “Chromafil Xtra PA” с диаметром пор 0.45 мкм.

Процедура измерений подробно описана в работе [23]. После установления температуры определяли только зависимости интенсивности рассеянного света I (на угле рассеяния 90°) и оптического пропускания I^* от времени t . Когда изменения I составляли менее 1% за время, необходимое для накопления и обработки автокорреляционной функции, или I не изменялось вовсе, получали распределение I по гидродинамическим радиусам R_h рассеивающих объектов. Вклад S_i каждого типа присутствующих в растворах частиц в суммарную интенсивность светорассеяния оценивали по площади под кривой распределения интенсивности $I(R_h)$ по размерам. Эти измерения проводили в интервале углов светорассеяния от 35° до 135° .

Для всех исследованных растворов полиакриламидных сополимеров время t_{eq} , необходимое для достижения постоянных во времени значений их характеристик, составляло 800–1100 с при низких температурах, а вблизи интервала фазового расслоения t_{eq} иногда превышало 3000 с. Все обсуждаемые ниже результаты получены в условиях “равновесного” состояния системы, т.е. когда характеристики растворов не изменяются во времени.

Интенсивность рассеянного света в ходе эксперимента менялась на несколько порядков. Для сохранения линейности прибора по I

величина фиксируемого светорассеяния ослаблялась диафрагмами и путем уменьшения мощности лазера так, чтобы измеряемая величина I не превышала 1.5 мГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис.1

При потенциометрическом титровании сополимеров (рис.1) можно отметить, что в случае всех образцов происходит падение основности аминогрупп (уменьшение pK) при уменьшении α (увеличении степени протонирования). Это явление обычно наблюдается в случае полиэлектролитов и объясняется электростатическими эффектами. Повышение содержания гидрофобных звеньев уменьшает основность сополимеров при высоких α , вероятно, из-за компактизации полимерных цепей, усиливающей электростатические эффекты [4]. Это явление аналогично процессам, протекающим при потенциометрическом титровании полиметакриловой кислоты, когда ионизация макромолекул полиметакриловой кислоты в компактной форме затрудняется, по сравнению с полиакриловой кислотой ПАК, из-за сближения ионизованных и ионизируемых звеньев [24]. По мере протонирования полимерных цепей влияние гидрофобных звеньев ослабевает.

Среднее значение $M_w = 30800 \pm 1500$ соответствует степени полимеризации $P = 170 \pm 10$. Для всех алкилакриламидных сополимеров методом динамического рассеяния света в использованных растворителях зафиксировано унимодальное распределение рассеивающих объектов, гидродинамический радиус R_{h-D} которых равен (3.1 ± 0.4) нм. Такое значение R_{h-D} соответствует

Рис.2

ММ образцов, т.е. данные частицы являются изолированными молекулами сополимера (рис.2). Исключения составляют сополимеры со–I–Б, содержащие наибольшее количество гидрофобных звеньев Б, которые в хлороформе образуют агрегаты, что связано, вероятно, с гидрофобными взаимодействиями в цепях образцов.

Поведение полимеров в растворе при нагревании изучено методом динамического рассеяния света, а также путём измерения пропускания под углом 90° для условий, в которых, по данным потенциометрического титрования, можно было ожидать гетерогенизации системы, а также при существенно более низких значениях pH. В опытах при pH 5 и 7.0–8.2 использовали 20 мМ ацетатный и метилимидазольный буферы соответственно, эксперименты при более высоких pH проводили в отсутствие буфера, поскольку исследуемые полимеры обладают достаточно высокой буферной ёмкостью в этой области. Так, со–I–Б-4 ($x = 17.2$ мол.%) и

co-I-B-3 ($x = 59.7$ мол.%) растворимы в воде при $pH < 8.5$ и $pH < 9.5$ соответственно. Как и ожидалось, наиболее гидрофобный сополимер, содержащий всего 5 мол. % звеньев I, выделяется в осадок при комнатной температуре ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) уже в нейтральной области. Наиболее выражено появление мутности (снижение пропускания и увеличение рассеяния) при низкой концентрации полимера и NaCl (0.3 мг/мл и 0.02M). В этих условиях, а также при больших концентрациях полимеры и соли кривые, полученные при нагревании и охлаждении растворов, существенно отличаются: помутнение при нагревании происходит при более высокой температуре, чем просветление при охлаждении. В случае поли-I помутнение наблюдали лишь при достаточно высоких начальных pH (10.4 и 10.8 соответственно). Пропускание снижалось почти до нуля в интервале $2\text{--}4\text{ }^{\circ}\text{C}$, причём кривые нагревания и охлаждения практически совпадали. Изменение рассеяния происходило более медленно, что указывает на трансформацию частиц осадка после его выпадения при дальнейшем нагревании.

В растворах гомополимера при появлении мутности ($pH \geq 9$, $c = 1\text{ мг (4 мг)/ мл}$, $89 \geq T \geq 40$) а также при нагревании более кислых растворов, не дающих осадков, наблюдаются очень крупные ассоциаты, гидродинамический радиус которых соответствует

нескольким микронам. Плотные образования подобных размеров должны достаточно быстро осаждаться, чего не происходило; это указывает скорее на образование сильно набухших гидрогелевых частиц.

Поведение алкилакриламидных (со)полимеров в буферных растворах аналогично и качественно подобно тому, что наблюдалось для ранее исследованных сополимеров со-I-A, и зависит от концентрации c и pH [16–18]. До начала фазового перехода характеристики раствора не изменяются (рис. 3), а в интервале температур от T_1 до T_2 быстрая мода исчезает, а агрегаты либо появляются, либо растут в размерах, как в случае поли-I (рис. 4).

Рис.3

Рис.4

Отсутствие агрегации макромолекул со-I-B при низких температурах и её появление при увеличении содержания аминных звеньев может быть обусловлено проявлением водородных связей с участием частично протонированных аминогрупп. Возможность подобной ассоциации, сочетающейся с гидрофобными взаимодействиями, отмечалась ранее [25].

При нагревании в области умеренных температур при всех концентрациях и pH характеристики растворов сополимеров (интенсивность рассеянного света I , оптическое пропускание I^* , гидродинамические радиусы R_h рассеивающих объектов и их вклад S_i

в интегральную интенсивность светорассеяния) остаются постоянными. Поведение растворов кардинально изменяется при температуре T_1 , при которой начинаются резкий рост интенсивности I и спад оптического пропускания I^* , продолжающиеся до температуры T_2 (рис. 3, 4). Выше T_2 для большинства растворов наблюдается снижение I , а I^* не изменяется с температурой (при $c > 0.0003$ г/см³ $I^* = 0$, а при более низких концентрациях пропускание I^* имеет минимальное значение). Температуры T_1 и T_2 можно рассматривать как температуры начала и завершения интервала фазового расслоения.¹

Вид температурных зависимостей I и I^* в интервале от T_1 до T_2 объясняется ухудшением термодинамического качества растворителя, вызванного дегидратацией аминогрупп при повышении температуры. Температуры фазового расслоения растворов сополимеров T_1 и T_2 увеличиваются с уменьшением концентрации, что представляется естественным, так как все исследованные концентрации лежат в области разбавленных растворов $[\eta] \ c \ll 1$. Как и можно было ожидать, T_1 и T_2 снижаются с ростом рН, что вызвано изменением

¹ Для всех растворов величины температур T_1 и T_2 , определенные по данным светорассеяния и турбидиметрии, различались не более чем на 1°C.

степени протонирования аминокрупп при уменьшении кислотности среды. Отметим, что ширина интервала фазового расслоения $\Delta T = T_1 - T_2$ возрастает при разбавлении раствора и уменьшении pH.

Уменьшение содержания звеньев I и увеличение звеньев B приводит к снижению температур T_1 и T_2 , тем большому, чем ниже pH среды. Возможно, при начале фазового перехода (T_1) усиливается взаимодействие между боковыми полиаминными цепями, препятствующее электростатически и стерически дальнейшей агрегации, и чем больше в сополимере звеньев I, тем большая температура требуется для завершения фазового перехода.

При исследовании растворов сополимеров в водных растворах наиболее интересным и подходящим для биологических целей оказался образец со-I-B-4 ($x = 17.2$ мол.% групп I): уже при pH 7.01 после 30 °C начинается процесс перераспределения типов и соотношения частиц в растворе, и затем начинается фазовый переход (табл. 2).

Табл.2

Остальные образцы сополимеров со-I-B, содержащие от 59.7 до 95.8 мол.% звеньев I, и сам гомополимер поли-I (рис. 2, 3) обладают термочувствительностью в щелочной области при высоких температурах (pH > 9.18, $T > 55$ град), что неприемлемо для их использования в биомедицинских приложениях. Образец,

практически состоящий только из звеньев Б ($x = 5$ мол.%), не растворим в водных растворах в нейтральной области pH и выше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение состава сополимеров N-(3-(диэтиламино)пропил)-N-метилакриламида и N,N-дипропилакриламида сопровождается изменением их поведения в водных растворах.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что характеристики водных растворов сравниваемых сополимеров сильно зависят от состава звеньев, как и в случае ранее исследованных образцов статистических сополимеров со-I-A [18]. При большем содержании звеньев Б температуры фазового расслоения снижаются. В результате исследований показано, что введение небольшого (10–17%) количества аминогрупп в сополимер (в составе I) способствует проявлению термо-и pH-чувствительности уже в нейтральной области значений pH (pH 7–8) и в области физиологических температур тела. Сополимеры, содержащие большое количество компонента I, смещают фазовый переход в щелочную область, при этом температуры фазового перехода увеличиваются тем больше, чем больше в полимере данного компонента. Минимальное

количество компонента I в *co*–I–Б приводит к нерастворимости сополимера в нейтральных водных растворах.

Полученные результаты для образцов поли-I и сополимеров *co*–I–Б при сопоставлении с данными для исследованных ранее статистических сополимеров *co*–I–А, содержащих 20.0, 7.5 и 5.0 мол. % звеньев I [16–18] показали резкое смещение величин рН и температур фазового расслоения (в одинаковых условиях) в сторону уменьшения при замене одного из компонентов сополимера А на Б. Таким образом, полученная информация является необходимой фундаментальной базой для применения новых акриламидных полимеров в разных областях, а отдельные их представители могут быть использованы в биомедицинских приложениях, например при конструировании и выборе "интеллектуальных" покрытий для модельных клеточных линий, позволяющих многоразовое использование в технологиях клеточных культур, а также как средства доставки лекарственных препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 22-24-00474 от 21.12.2021 г.).

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики
(со)полимеров

Образец	x , мол. %	ММ стр.зв.	Растворитель	$M_w \times 10^3$	P	R_{h-D}^{21} , нм	A_2 , $\text{см}^3 \cdot \text{моль} / \Gamma^2$	dn/dc , $\text{см}^3 / \Gamma^{-1}$	$[\eta]$, $\text{см}^3 / \Gamma$
Поли-І	100	198	Этанол	32.7	165	3.3	3.90 E-03	0.1657	20.7
			Буф. рН 13.0	32.8	166	3.6	1.34 E-03	0.1721	19.8
			Буф. рН 10.0	31.8	161	3.3	1.39 E-03	0.1722	19.7
Со-І-Б-1	95.8	196.7	Этанол	32.5	165	3.4	1.26E-03	0.1636	19.9
Со-І-Б-2	88.1	194.3	Этанол	32.3	166	3.2	1.13E-03	0.1595	18.5
Со-І-Б-3	59.7	185.5	Этанол	31.5	170	3.1	1.89E-03	0.1568	17.5
			Хлороформ	32.4	175	2.7	-2.72E-04	0.0840	—
			DI вода	34.4	185	3.8	1.28E-03	0.1742	—
Со-І-Б-4	17.2	172.3	Этанол	31.2	181	3.0	1.18E-03	0.1649	16.9
			Хлороформ	—	—	8.1	—	0.0809	—
Со-І-Б-5	5.0	168.6	Этанол	30.4	180	2.9	1.68E-03	0.1613	16.2
			Хлороформ	—	—	10.4	—	0.0682	—

Примечание. ММ стр.зв. – средняя масса структурного звена с учётом состава сополимера, P – степень полимеризации.

Таблица 2. Термо-и рН- чувствительность *co*–I–Б-4 ($x = 17.2$ мол.%) в водных растворах

рН	c , г/дл	R_{h-f}^{21} , нм, °C	R_{h-s}^{21} , нм, °C	T_1 , °C	T_2 , °C	ΔT , °C
7.01 (“Hanna”)	3.0016	2.9	–	44.0	47	3.0
	0.9093	3.6	–	46.5	51	4.5
7.35 (PBS)	1.0394	13.1	51.6	30.0	40	10.0
8.00	0.5019	–	34.5	30.0	35	5.0
9.18	0.2017	–	32.7	30.0	37	7.0
	0.4957	Опалесцирует				
10.01-13.01	0.01–0.20	Нерастворим				

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anderson D.G., Burdick J.A., Langer R.* // *Smart Biomater. Sci.* 2004. V. 305. №5692. P.1923.
2. *Гросберг А.Ю, Хохлов А.Р.* Полимеры и биополимеры с точки зрения физики. М.: ИД Интеллект, 2010.
3. *Aseyev V., Tenhu H., Winnik F.M.* // *Adv. Polym. Sci.* 2011. V. 242. P. 29.
4. *Danilovtseva E.N., Aseyev V., Beloserova O. Yu., Zelinskiy S. N. Annenkov V. V.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 446. P. 1.
5. *Mano Joao F.* // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V.10. №6. P. 515.
6. *Kocak G., Tuncer C., Bütiin V.* // *Polym. Chem.* 2017. V.8. P. 144.
7. *Zardad A.Z., Choonara Y.E, du Toit L.C., Kumar P., Mabrouk M., Kondiah P.P.D., Pillay V.* // *Polymer.* 2016. V. 8. № 10. Art.359.
8. *Chen J.K., Chang C.J.* // *Materials.* 2014. V. 7. № 2. P. 805.
9. *Li J.X., Fan X.G., Yang L., Wang F., Zhang J., Wang Z.Y.* // *Int. J. Polymeric Mater. Polymeric Biomateri.* 2018. V. 67. №6. P. 371.
10. *Ciocioiu O.N., Staikos G., Vasile C.* // *Carbohydr. Polymers.* 2018. V. 184. P. 118.
11. *Nagase K., Yamato M., Kanazawa H., Okano T.* // *Biomaterials.* 2018. V. 153. P. 27.

12. Gong, D.Y., Cao T., Han S.C., Zhu X.T., Iqbal A., Liu W.S., Qin W.W., Guo H.C. // *Sens Actuat. B.* 2017. V. 252. P. 577.
13. Yamada A., Hiruta Y., Wang J., Ayano E., Kanazawa H. // *Biomacromolecules.* 2015. V.16. № 8. P. 2356.
14. Isikver Y., Saraydin D. // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 55. №4. P. 843.
15. Sun F., Wang Y., Wei Y., Cheng G., Ma G. // *J. Bioact. Compatible Polymers.* 2014. V.29. №4. P.301.
16. Zakharova N.V., Simonova M.A., Khairullin A.R., Filippov A.P., Danilovtseva E.N., Zelinskii S.N., Annenkov V.V. // *Polymer Science A.* 2018. V.60. №2. P. 127.
17. Simonova M.A., Zakharova N.V., Khayrullin A.R., Filippov A.P., Annenkov V.V. // *Int. J. Polym. Analysis Characterization.* 2018. T. 23. № 3. P. 236.
18. Zakharova N. V., Filippov A. P., Zelinskii S. N., Danilovtseva E. N., Annenkov V. V. // *Polymer Science A.* 2019. V. 61. № 1. P. 1.
19. Zelinskiy S.N., Savin A.M., Palshin V.A., Strelova M.S., Danilovtseva E.N., Zakharova N.V., Annenkov V.V. // *Limnol. Freshwater Biol.* 2022. V 5. P. 1656.
20. Danilovtseva E.N., Krishnan U.M., Pal'shin V.A., Annenkov V.V. // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 624.

21. *Buruiana E.C., Buruiana T., Hahui L.* // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V.189. № 65. P. 7222.
22. *Sholtan W.* // Macromol. Chem. 1954. V. 14. P. 169.
23. *Amirova A.I., Dudkina M.M., Tenkovtsev A.V., Filippov A.P.* // Colloid Polym. Sci. 2015. V. 293. № 1. P. 239.
24. *Nekrasova T. N., Gabrielyalv A. G., Ptitsyn O. B.* // Polymer Science U.S.S.R. 1968. V. 10. № 2. P. 348.
25. *Pottier C., Morandi G., Dulong V., Souguir Z., Picton L., Cerf D. Le* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2015. V. 53. P. 2606.

Подписи к рисункам

Рис. 1. Зависимость pK сопряженной кислоты от степени ионизации α при титровании сополимеров поли-І (1), co -І-Б-1 (2), co -І-Б-2 (3) и co -І-Б-3 (4). Концентрации аминогрупп – 7 ммоль/л, титрант 0.1 М NaOH, $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Рис. 2. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света I/I_{max} от гидродинамического радиуса R_{h-D} рассеивающих объектов для раствора co -І-Б-3 при $c = 0.0110\text{ г/см}^3$ и $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$ в этаноле. I_{max} – максимальная интенсивность рассеянного света для данной концентрации раствора.

Рис. 3. Зависимости I/I_{21} (1, 2) и I^*/I_{21}^* (3, 4) от T для растворов поли-І при рН 9.18 и $c = 0.005\text{ г/см}^3$ (а), а также для растворов co -І-Б-1 (1, 3) и co -І-Б-2 (2, 4) при рН 13.01 и $c = 0.005\text{ г/см}^3$ (б). I_{21} и I_{21}^* – величины светорассеяния и оптического пропускания при 21°C соответственно.

Рис. 4. Температурные зависимости R_{h-s} и R_{h-f} (а) и S_s/S_f (б) для раствора поли-І при рН 10.01.

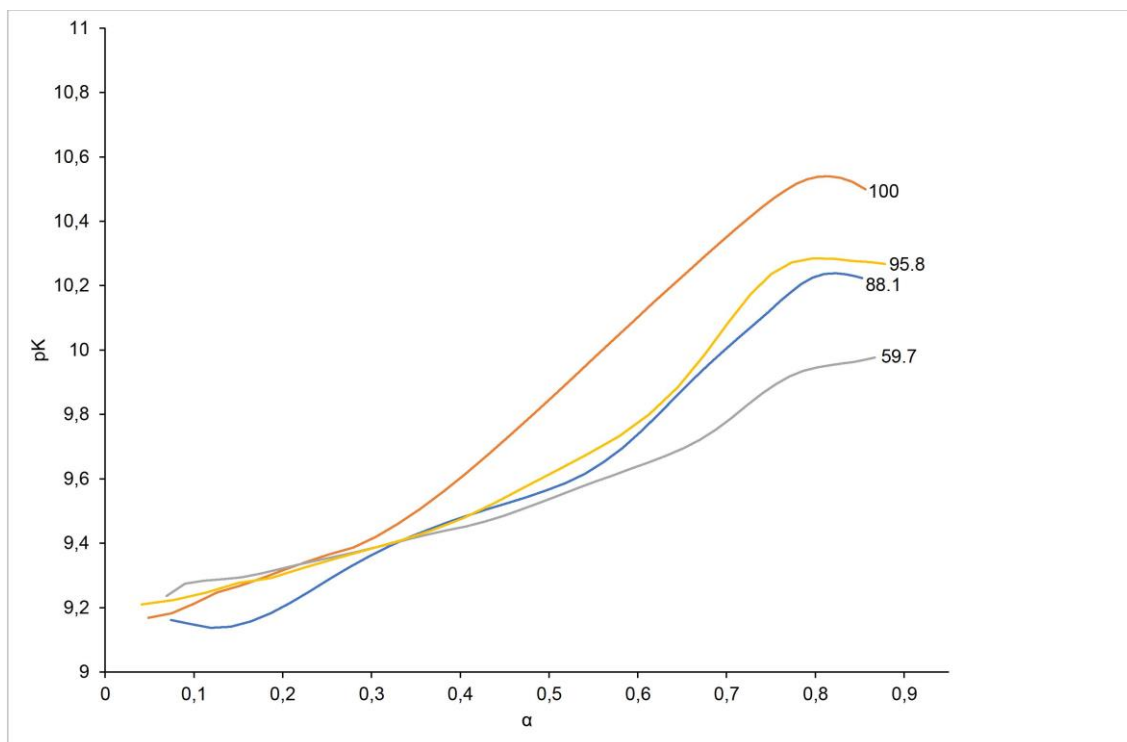


Рис. 1

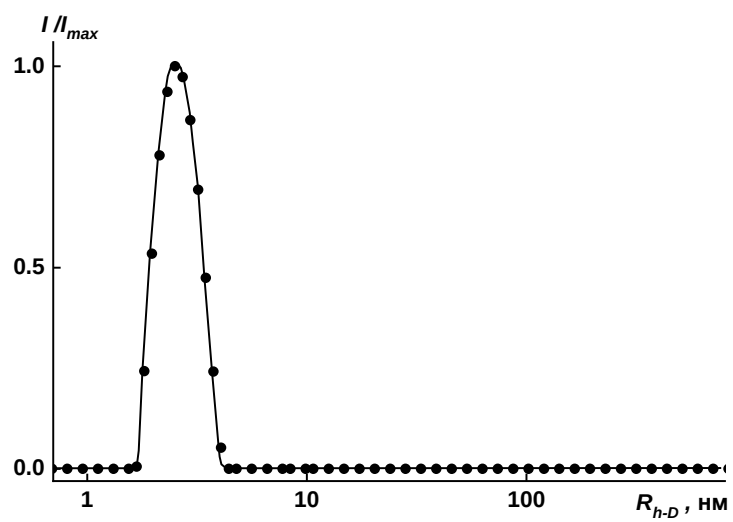
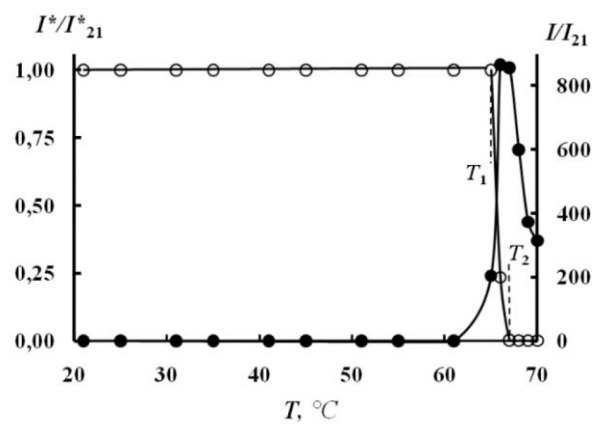
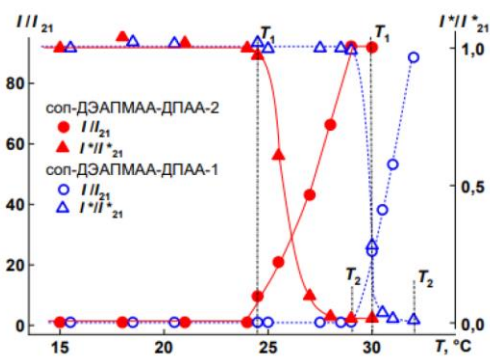


Рис. 2



a)



б)

Рис.3

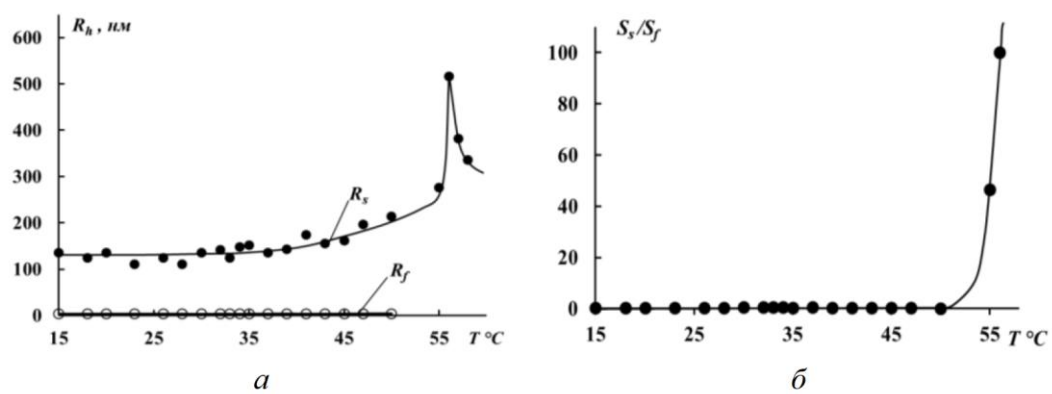


Рис. 4.