

УДК 541.64:532.73

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КРИОГЕЛИ НА ОСНОВЕ СПИТОГО ПОЛИ(Н,Н-ДИЭТИЛАКРИЛАМИДА)

© 1997 г. В. И. Лозинский*, Е. В. Калинина*, В. Я. Гринберг**, Н. В. Гринберг**,
В. В. Чупов***, Н. А. Платэ***

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 01.07.97 г.
Принята в печать 14.07.97 г.

Радикальной сополимеризацией N,N-диэтилакриламида и N,N'-метилен-бис-акриламида в воде при +20°C и в замороженной системе при -10°C получены термочувствительные полидиэтилакриламидные соответственно макроизотропные гели и губчатые ячеистые гетерофазные криогели, обратимо коллапсирующие при переходе через критическую температуру. Обнаружено, что криогелям свойственны более высокие скорости протекания термоиндуцируемого коллапса. Это обусловлено морфологией криогелей, содержащих большое количество взаимосвязанных макропор, тонкие стенки которых построены из высококонцентрированного геля. Изучены осмотические и теплофизические свойства макроизотропных гелей и анизотропных криогелей. Показано, что при термоиндуцируемом конформационном переходе спицовых цепей полимерной фазы криогелей степень гидратации сетки снижается до предельно возможных величин.

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимерных материалов гелевой природы в последние годы большое внимание как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах привлекают гидрогели, обратимо коллапсирующие при изменении параметров внешней среды: температуры, pH, ионной силы, термодинамического качества растворителя, приложенного электрического поля и т.п. [1–3]. В частности, так называемые термочувствительные гидрогели, в которых цепи полимерной сетки обратимо изменяют конформацию при переходе через определенную критическую температуру (ВКТС или НКТС соответствующего линейного полимера), способны к значительным термоиндуцируемым обратимым изменениям своего объема (степени набухания) [2]. Примерами подобных термочувствительных гидрогелей, представляющих интерес вследствие перспективности их применения в медицине и биотехнологии, служат гели поли(Н-изопропилакриламида), поли(Н,Н-диэтилакриламида) и др. [2, 4, 5].

Важными характеристиками таких материалов, определяющими их эксплуатационные показатели, являются температурный диапазон, в котором происходит коллапс сетки, и скорость ответа системы на внешнее воздействие. Последняя обычно тем ниже, чем крупнее испытуемый образец при прочих одинаковых условиях, поскольку кинетика коллапса контролируется теплопереносом в массе геля и диффузией синергируемого растворителя из объема препарата во внешнюю среду и, следовательно, зависит от геометрических параметров образца. В термочувствительном геле, обладающем макропористой (ячеистой) структурой, синерезис растворителя при коллапсе сетки будет осуществляться из тонких стенок макропор, т.е. на малых расстояниях. Как результат, характерное время коллапса такого геля будет меньше, нежели у микропористого геля того же общего объема. В частности, в работе [6] поли(Н-изопропилакриламида) гель, полученный при температуре выше точки коллапса, вследствие сегрегации фаз в ходе образования полимера обладал более крупнопористой структурой (поры до нескольких сотен ангстрем)

и быстрее изменял степень набухания при коллапсе, чем гель, синтезированный ниже температуры коллапса (поры в несколько десятков ангстрем).

Одним из подходов к получению крупнопористых гелей с порами микрометровой величины является так называемое криоструктурирование [7, 8]. В этом случае гелеобразование протекает в среде замороженного растворителя, поликристаллы которого выполняют функцию порогена. В результате после оттаивания системы получаются губчатые гели (криогели), обладающие системой открытых взаимосвязанных макропор.

В данной работе описываются синтез и некоторые параметры первого представителя гидрогелей нового типа, сочетающих в себе свойства термоочувствительной сетки так называемых "умных" гелей [9], и морфологию, характерную для криогелей. Конкретно речь пойдет о криогелях на основе сшитого поли(*N,N*-диэтилакриламида) (ПДЭА), получаемых в замороженной водной среде при радикальной сополимеризации *N,N*-диэтилакриламида (ДЭА) и *N,N'*-метилен-бис-акриламида (МБА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Без дополнительной очистки использовали МБА, *N,N,N',N'*-тетраметилэтilentиендиамин (ТМЭД) и персульфат аммония (ПСА) ("Serva", ФРГ). ДЭА синтезировали из хлорангидрида акриловой кислоты и диэтиламина согласно методике [10]; непосредственно перед применением мономер очищали перегонкой в присутствии гидрохинона в токе сухого аргона при пониженном давлении ($T_{\text{кип}} = 55\text{--}56^\circ\text{C}/0.8 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.4677$).

Гели и криогели (ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ соответственно) получали из 5.66%-ных водных растворов смесей ДЭА и МБА (мольное соотношение от 250 : 1 до 25 : 1), инициируя радикальную полимеризацию окислительно-восстановительной системой ТМЭД-ПСА (из расчета 10 мкл ТМЭД и 5 мг ПСА на 1 г сомономеров). Синтез ПДЭАГ вели при 18–20°C в течение 18 ч. При формировании крио-ПДЭАГ к раствору сомономеров и ТМЭД прибавляли необходимое количество раствора ПСА, реакционную массу быстро перемешивали и помещали в камеру криостата (F34MH, "Julabo", ФРГ) при -24°C , где выдерживали 30 мин (за это время образец замерзал). Далее температуру поднимали до -10°C и выдерживали препарат в этих условиях в течение 18 ч, а за-

тем размораживали при комнатной температуре. Полученные гели и криогели многократно экстрагировали водой до отсутствия растворимых продуктов в промывных водах.

Весовую равновесную степень набухания образцов S_b (отношение массы воды в геле к массе сухого полимера) при 20 и 60°C определяли взвешивая препараты до и после высушивания. Гели ПДЭА сначала отделяли от свободного растворителя (воды) промакиванием фильтровальной бумагой, а из губчатых крио-ПДЭАГ несвязанную влагу отпрессовывали между слоями фильтровальной бумаги; при обработке сколлапсировавших при 60°C образцов, фильтры предварительно нагревали до той же температуры. Степень набухания вычисляли по формуле

$$S_b = (m_{\text{вл}} - m_{\text{сух}})/m_{\text{сух}},$$

где $m_{\text{вл}}$ и $m_{\text{сух}}$ – масса влажного и сухого образцов соответственно.

Скорость термоиндуцируемого коллапса ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ определяли по изменению объема цилиндрических образцов после их помещения в воду с температурой 60°C. Процесс коллапса записывали на видеопленку с помощью камеры TR 490E ("Sony", Япония) с работающим счетчиком времени; при воспроизведении записи измеряли на экране телемонитора текущие геометрические размеры образцов и вычисляли их объем.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4 ("Биоприбор", Пущино, Россия) при скорости нагревания 1 град/мин и избыточном давлении 2.5 атм в соответствии с методикой, подробно описанной в работе [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства и структура различных гелевых материалов зависят от множества параметров и связаны как с химической природой гелеобразователей, их концентрацией, характеристиками используемого растворителя, так и с условиями формирования сетки. В рассматриваемом случае большинство параметров было зафиксировано, варьировались же мольное соотношение винильного (ДЭА) и дивинильного (МБА) сомономеров, что давало возможность готовить гели с разной степенью сшивки. Кроме того, мы изменили агрегатное состояние реакционной массы, что позволяло получать обычные изотропные гели – ПДЭАГ

Таблица 1. Степень набухания гелей и криогелей ПДЭА при температурах выше и ниже точки термоиндуцируемого коллапса сетки

| Образец | Мольное соотношение ДЭА : МБА | S_b , г/г | | | | $S_b(20^\circ\text{C})/S_b(60^\circ\text{C})$ | |
|---------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---|------------|
| | | 20°C | | 60°C | | | |
| | | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ |
| 1 | 250 : 1 | 84.8 ± 5.3 | 3.37 ± 0.10 | 4.91 ± 0.44 | 0.69 ± 0.05 | 17.3 | 4.9 |
| 2 | 200 : 1 | 55.0 ± 3.9 | 2.98 ± 0.26 | 4.19 ± 0.41 | 0.64 ± 0.03 | 13.1 | 4.7 |
| 3 | 100 : 1 | 42.6 ± 3.5 | 2.81 ± 0.08 | 3.09 ± 0.27 | 0.58 ± 0.02 | 13.8 | 4.8 |
| 4 | 50 : 1 | 35.0 ± 2.9 | 2.43 ± 0.05 | 2.20 ± 0.21 | 0.54 ± 0.03 | 14.4 | 4.5 |
| 5 | 25 : 1 | 22.1 ± 1.8 | 1.17 ± 0.04 | 1.40 ± 0.15 | 0.49 ± 0.04 | 15.8 | 2.4 |

Таблица 2. Концентрация полимера в фазе геля в препаратах ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ при температурах выше и ниже точки термоиндуцируемого коллапса сетки

| Образец | Мольное соотношение ДЭА : МБА | C_n , г/г | | | | $C_n(60^\circ\text{C})/S_b(20^\circ\text{C})$ | |
|---------|-------------------------------|-------------|------------|-------|------------|---|------------|
| | | 20°C | | 60°C | | | |
| | | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ |
| 1 | 250 : 1 | 1.17 | 22.9 | 16.9 | 52.6 | 14.8 | 2.3 |
| 2 | 200 : 1 | 1.79 | 25.1 | 19.3 | 61.0 | 10.8 | 2.4 |
| 3 | 100 : 1 | 2.29 | 26.2 | 24.4 | 63.0 | 10.7 | 2.4 |
| 4 | 50 : 1 | 2.78 | 29.2 | 31.3 | 64.9 | 11.3 | 2.2 |
| 5 | 25 : 1 | 4.33 | 46.1 | 41.7 | 67.1 | 9.6 | 1.5 |

(полимеризация в растворе) и анизотропные макропористые гели – крио-ПДЭАГ (полимеризация в замороженной среде). Криотропное гелеобразование подробно исследовано для случая сополимеризации акриламида и МБА [8, 12–14], поэтому условия формирования крио-ПДЭАГ были выбраны по аналогии с известными для полиакриламидных криогелей, которые, как и крио-ПДЭАГ, представляют собой ячеистые гетеропористые губчатые гелевые материалы [15].

В табл. 1 приведены данные о степени набухания в воде для образцов ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ при 20 и 60°C. При этих температурах препараты находились соответственно в полностью набухшем состоянии и в сколлапсированном состоянии, так как температура коллапса для сеток на основе ПДЭА лежит (в зависимости от концентрации геля и степени спшивки) в области 33–36°C [5, 16–18]. В табл. 2 показано содержание полимера C_n в тех же образцах. Поскольку крио-ПДЭАГ представляют собой губчатые материалы, общее

количество поглощаемой ими при набухании жидкости складывается из объема свободного растворителя, занимающего пространство макропор (эта часть жидкости может быть отжата из материала при небольших нагрузках), и сольватного растворителя, удерживаемого тонкими гелевыми стенками этих макропор. Ранее было показано [12–14], что формирование собственно гелевого каркаса подобных полимерных губок происходит в незамерзших микрообластях замороженной реакционной массы (в так называемой жидкой микрофазе [19]). В этих областях имеет место концентрирование растворимых веществ при вымораживании большей части растворителя, поэтому сетка геля образуется в гораздо более концентрированной системе, нежели в исходном незамороженном растворе. В результате степень набухания гелевого каркаса у крио-ПДЭАГ в десятки раз меньше, чем у ПДЭАГ (табл. 1), а

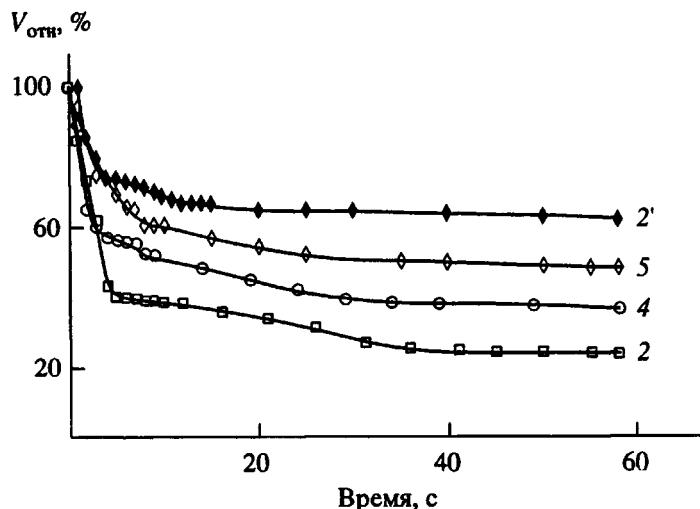


Рис. 1. Динамика термоиндуцируемого коллапса ПДЭАГ (2') и крио-ПДЭАГ (2, 4, 5) при 60°C. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1 и 2.

содержание полимерного вещества в тонких стенках макропор криогеля в 10–20 раз выше (табл. 2). При этом в обоих случаях величины S_b при 20°C закономерно уменьшались с увеличением доли дивинильного мономера в системе, т.е. с возрастанием частоты сшивок в сетке геля, от 84.8 до 22.1 г/г для ПДЭАГ и от 3.37 до 1.17 г/г для крио-ПДЭАГ (табл. 1). Соответственно возрастила концентрация полимера в гелевой фазе от 1.17 до 4.33% для ПДЭАГ и от 22.9 до 46.1% для крио-ПДЭАГ (табл. 2).

Термоиндуцируемый коллапс рассматриваемых гелевых объектов приводил к заметному уменьшению их степени набухания, очень существенному (в 13–17 раз) в случае ПДЭАГ и менее значительному (в 2.4–4.9 раз) в случае крио-ПДЭАГ (табл. 1). Однако достигаемые при 60°C величины S_b и C_n в случае обычных гелей (4.9–1.4 г/г и 16.9–41.7%) лишь приближались к таковым для еще не подвергнутых воздействию повышенной температуры крио-ПДЭАГ (3.4–1.2 г/г и 22.9–46.1%). Сетка крио-ПДЭАГ в свою очередь при 60°C сжималась до предельно низких степеней гидратации. Расчет показывает, что степень набухания полидиэтилакриламидного геля на уровне 0.7–0.5 г воды на 1 г полимера соответствует связыванию не более 5–3.5 молей H_2O на 1 моль мономерных звеньев, тогда как сетка сколлапсированного ПДЭАГ продолжала удерживать до 35–10 молей воды на 1 моль мономерных звеньев. Учитывая химическую структуру мономерного звена ПДЭА, содержащего три неподеленные пары электронов (две у карбонильного кислорода и одну у амидного азота), способных образовывать водородные связи с тремя молекулами воды, можно сделать

вывод, что степень гидратации крио-ПДЭАГ при 60°C близка к минимально возможной. Иными словами, при температурах выше критической точки коллапса полимерный каркас гетерофазных криогелей гидрофобизовался и “отторгнул” растворитель существенно сильнее, чем однофазный гель. Это может быть следствием определенных различий в структуре полимерной сетки, связанных, например, с различиями в константах сополимеризации ДЭА и МБА при разных температурах, а также с различиями в топологии сетки ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ (табл. 2). При этом относительные изменения степени набухания криогелей ($S_b(20°C)/S_b(60°C)$) практически не зависели от соотношения ДЭА : МБА, уменьшаясь лишь в случае наиболее сшитого препарата.

Прямое сопоставление свойств обычных гелей и криогелей, приготовленных из одинаковых исходных растворов сомономеров, можно проводить лишь на качественном уровне, поскольку ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ обладают принципиально различной морфологией. Корректнее сравнивать характеристики образцов с разной степенью сшивки в ряду обычных гелей и в ряду криогелей отдельно. В этом контексте закономерное снижение степени набухания препаратов и повышение содержания в них полимера с увеличением доли дивинильного мономера, наблюдавшееся и при 20, и при 60°C, и в случае гелей, и для криогелей, вполне понятно. Вместе с тем немонотонное изменение отношений $S_b(20°C)/S_b(60°C)$ и $C_n(60°C)/C_n(20°C)$ для ПДЭАГ пока что не находит своего объяснения. Отметим, что аналогичный по тенденции результат был получен и для других гелей ПДЭА в работе [18].

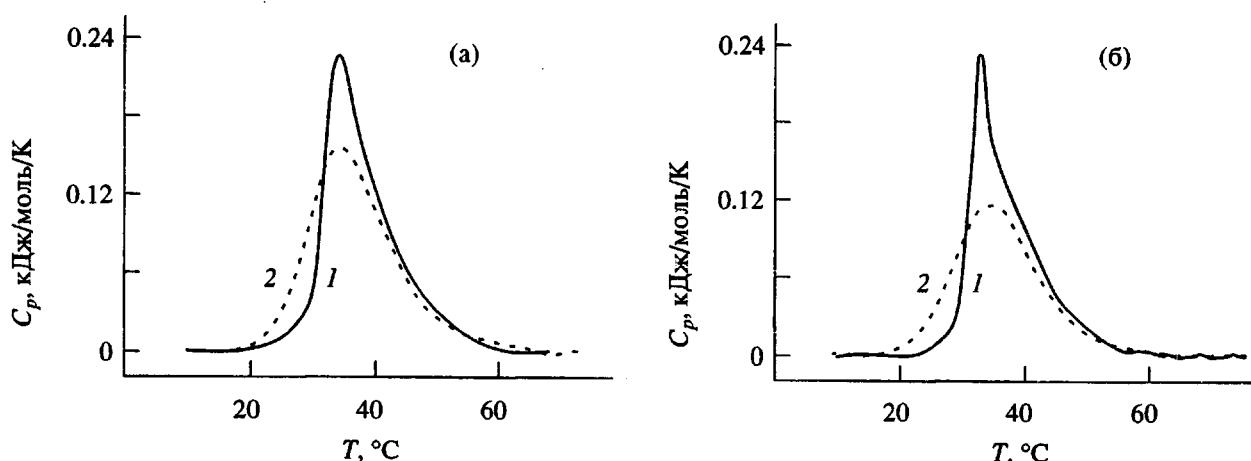


Рис. 2. Температурные зависимости избыточной теплоемкости образцов ПДЭАГ (1) и крио-ПДЭАГ (2), полученных при соотношении ДЭА : МБА = 200 : 1 (а) и 50 : 1 (б).

Данные табл. 1 и 2 отражают равновесные уровни гидратации полимерной сетки полидиэтилакриламидных гелей и криогелей заведомо ниже и выше температуры коллапса, не давая представления о макроскопическом поведении этих систем в ходе самого коллапса. Чтобы оценить скорость изменения объема ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ в процессе коллапса, была осуществлена видеосъемка коллапсирующих при 60°C образцов; в исходном состоянии образцы находились в равновесии с водой при 20°C. Зафиксированные результаты представлены на рис. 1 в виде зависимости относительного объема ($V_{\text{отв}} = V_{\text{тек}}/V_{\text{исх}} \times 100\%$) цилиндрических препаратов от времени их пребывания в воде при 60°C.

Термоиндуцируемый коллапс как для ПДЭАГ, так и для крио-ПДЭАГ включал по крайней мере две кинетические стадии – первоначально быстрое (в течение нескольких секунд), а затем более медленное уменьшение объема образцов. При этом соответствующие криогели коллапсировали в 2–3 раза быстрее (рис. 1, кривые 2 и 2'), вытесняя не только связанный растворитель из стенок макропор, но и существенную часть свобод-

ного растворителя из объема макропор, тогда как при коллапсе обычного геля синергировалась только вода, связанная набухшей полимерной сеткой. И хотя сетка обычного геля скималась в значительно большей степени ($S_b(20^\circ\text{C})/S_b(60^\circ\text{C}) > 13$), чем у криогеля ($S_b(20^\circ\text{C})/S_b(60^\circ\text{C}) < 5$), суммарный эффект уменьшения объема препаратов был гораздо сильнее выражен для крио-ПДЭАГ главным образом как раз из-за вытеснения большого количества слабо связанной жидкости из пространства макропор.

Сравнение кинетики коллапса образцов крио-ПДЭАГ, имеющих разную степень сшивки полимерного каркаса (рис. 1, кривые 2, 4 и 5), показало, что чем большее количество дивинильного мономера входило в состав сетки этих гелей, тем медленнее они коллапсировали при выбранных условиях. Эта закономерность вполне очевидна, поскольку чем в большей степени сшиты полимерные цепи, тем более затруднен термоиндуцируемый конформационный переход участков цепи между узлами. Определенным подтверждением этому явились данные калориметрических

Таблица 3. Калориметрические данные для термоиндуцируемого коллапса ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ

| Образец* | Мольное соотношение ДЭА : МБА | Температура перехода, °C | | Энталпия перехода**, кДж/моль/К | |
|----------|----------------------------------|--------------------------|------------|---------------------------------|------------|
| | | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ | ПДЭАГ | крио-ПДЭАГ |
| 2 | 200 : 1 | 34.0 | 34.4 | 2.6 | 2.6 |
| 4 | 50 : 1 | 32.8 | 34.7 | 2.2 | 2.0 |

* Номера образцов соответствуют табл. 1 и 2.

** В расчете на 1 моль повторяющегося звена полимера.

измерений энергетики коллапса образцов ПДЭАГ и крио-ПДЭАГ.

Из температурных зависимостей избыточной теплоемкости препаратов C_p , обусловленной их коллапсом при нагревании (рис. 2), видна очевидная разница формы термограмм, отвечающих гелям и криогелям. Термоиндуцируемый конформационный переход в крио-ПДЭАГ был менее кооперативен (широкий пик с небольшой амплитудой), чем в ПДЭАГ (узкий пик большей амплитуды) при сопоставимой энталпии перехода (табл. 3). Однако для криогелей соответствующие пики были практически симметричными в отличие от асимметричныхиков теплопроводности обычных гелей, что могло указывать на наличие по крайней мере двух конформационных переходов в последних. Увеличение в 4 раза доли МБА в исходной реакционной смеси в случае криогелей приводило к незначительному (на 0.3°C) повышению пиковой температуры коллапса, но его энталпия снижалась на ~23% (табл. 3, с 2.6 до 2.0 кДж/моль/К). Это как раз и свидетельствовало о затруднении конформационных переходов при повышении степени сшивки гелевого каркаса крио-ПДЭАГ. В случае же обычных гелей с возрастанием концентрации дивинильного компонента энталпия коллапса также уменьшалась, хотя и в несколько меньшей степени (на 15%). Пиковая температура конформационного перехода при этом несколько снижалась, с 34.0 до 32.8°C, причина чего пока что неясна.

В целом на основании данных калориметрии можно сделать следующий вывод. Поскольку при одном и том же составе исходной реакционной смеси крио-ПДЭАГ имели более высокую, чем у ПДЭАГ, эффективную плотность сшивки, по-видимому, за счет большего числа топологических зацеплений, и, следовательно, меньшую длину цепей сетки, которые можно рассматривать как кооперативные единицы системы, и сама кооперативность термоиндуцируемых переходов клубок-глобула в них оказывалась ниже, чем у ПДЭАГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами впервые получены макропористые термочувствительные криогели на основе сшитого поли(N,N -диэтилакриламида). Для таких гелей, являющихся ячеистыми полимерными материалами, осмотический "ответ" (изменение степени набухания) на увеличение температуры выше точки термоиндуцируемого коллапса происходил в 2–3 раза быстрее по сравнению с коллапсом обычных полидиэтилакриламидных гелей. Проведенные сопоставительные

исследования обычных гелей и криогелей показали существенную разницу их свойств, обусловленную различиями в структуре макроизотропных довольно хрупких ПДЭАГ и анизотропных гетерофазных мягких губчатых крио-ПДЭАГ.

Авторы благодарят А.Л. Зубова (ИНЭОС РАН) за видеосъемку процессов термоиндуцируемого коллапса изучаемых гелевых объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tanaka T., Fillmore D., Sun S.T., Nishio I., Swislow G., Shah A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
2. Hirotsu S. // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 119. P. 1.
3. Miyata T., Nakamae K., Hoffman A.S., Kanzaki Y. // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. № 4. P. 1111.
4. Bae Y.H., Okano T., Kim S.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 6. P. 923.
5. Yeh P.-Y., Kopečková P., Kopeček J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 9. P. 1627.
6. Yan Q., Hoffman A.S. // Polymer. 1995. V. 36. № 4. P. 887.
7. Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Рогожин С.В. А. с. 1008214 СССР // Б.И. 1983. № 12. С. 131.
8. Лозинский В.И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 1994.
9. Azuma C., Ogata N. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1975. V. 13. № 3. P. 741.
10. Галаев И.Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
11. Mikheeva L.M., Grinberg N.V., Mashkevich A.Ya., Grinberg V.Ya., Than Le M., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 9. P. 2693.
12. Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Titova E.F., Belavtseva E.M., Rogazhin S.V. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 10. P. 769.
13. Lozinsky V.I., Morozova S.I., Vainerman E.S., Titova E.F., Shtil'man M.I., Belavtseva E.M., Rogazhin S.V. // Acta Polymerica. 1989. B. 40. № 1. S. 8.
14. Gusev D.G., Lozinsky V.I., Bakhmutov V.I. // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. № 1. P. 49.
15. Belavtseva E.M., Titova E.F., Lozinsky V.I., Vainerman E.S., Rogazhin S.V. // Colloid Polym. Sci. 1984. V. 262. № 10. P. 775.
16. Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
17. Valuev L.I., Zefirova O.N., Obydennova I.V., Plate N.A. // J. Bioactive and Compatible Polymers. 1994. V. 9. № 1. P. 55.
18. Платэ Н.А., Чупов В.В., Ноа О.В., Синани В.А., Ужинова Л.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 3. С. 510.
19. Сергеев Г.Б., Батюк В.А. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 5. С. 793.

Thermoresponsible Cryogels Based on Cross-Linked Poly(N,N'-diethylacrylamide)

V. I. Lozinskii*, E. V. Kalinina*, V. Ya. Grinberg**, N. V. Grinberg**,
V. V. Chupov*, and N. A. Platé*****

* *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
 ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

** *Emanuel' Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
 ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

*** *Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
 Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract—Thermoresponsible poly(diethylacrylamide) macroisotropic gels and spongy cellular heterophase hydrogels, which undergo reversible collapse upon transition through the critical temperature, were synthesized by radical copolymerization of N,N-diethylacrylamide and N,N'-methylenbisacrylamide in water at +20°C and in a frozen system at -10°C, respectively. It was discovered that cryogels are characterized by higher rates of thermally induced collapse. This is related to the morphology of cryogels containing large amount of interconnected macropores, the thin walls of which are built up of highly concentrated gel. The osmotic and thermal properties of macroisotropic gels and anisotropic cryogels were studied. It was shown that, upon thermally induced conformation transition of the cross-linked chains of the polymer phase of cryogels, the extent of hydration of a network drops to the possible limiting values.