

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА рН-ЗАВИСИМЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ¹

© 1997 г. С. Н. Попович, [В. В. Чупов], Н. А. Платэ

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

Поступила в редакцию 30.06.97 г.
Принята в печать 14.07.97 г.

Синтезирован ряд сополимеров N-алкилзамещенных акриламидов с акриловой кислотой и определены их относительные реакционные способности в реакциях радикальной сополимеризации. Установлено, что водные растворы сополимеров изопропилакриламида и диэтилакриламида с акриловой кислотой обладают нижней критической температурой смешения, положение которой зависит от состава сополимеров, характера распределения звеньев акриловой кислоты в них и величины pH раствора. Показана возможность облегчения фазовых переходов в кислых средах, что проявляется в понижении величины нижней критической температуры смешения.

Создание и изучение физико-химических свойств термочувствительных полимеров, в частности полимеров, водные растворы которых обладают НКТС, представляется чрезвычайно актуальным как с точки зрения понимания особенностей процессов структурообразования в таких системах, так и в плане создания устройств для термоуправляемого транспорта лекарственных препаратов [1, 2].

Ранее нами было показано, что введение в состав полимеров на основе N-алкилзамещенных акриламидов (N-изопропилакриламида и N-диэтилакриламида) звеньев гидрофильных неионогенных мономеров, например акриламида, повышает НКТС, т.е. затрудняет осуществление фазового перехода (3). Введение же в полимеры гидрофобных звеньев N-*n*-октилакриламида понижает НКТС и облегчает протекание фазового перехода за счет усиления гидрофобных взаимодействий [4].

Представляет интерес выяснение влияния ионогенных звеньев, введенных в полимеры с НКТС, на особенности протекания фазовых переходов в указанных системах. С одной стороны, такие системы должны обладать как термочувствительностью, так и pH-зависимостью, а с другой – температуры фазовых переходов должны зависеть от степени ионизации ионогенных групп и характера их распределения.

В этой связи цель настоящей работы – синтез и изучение влияния pH среды на фазовые переходы в

полимерах N-изопропилакриламида и N-диэтилакриламида, содержащих введенные радикальной сополимеризацией звенья акриловой кислоты. Сочетание в макромолекулах таких сополимеров как ионогенных, так и термочувствительных фрагментов может привести к изменению механизма фазовых переходов в их водных растворах и к образованию систем, обладающих одновременно и НКТС, и pH-зависимостью от внешних условий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дважды перегнанный в токе сухого аргона при пониженном давлении диэтилакриламид (ДЭА), синтезированный в соответствии с методикой [5]; $T_{\text{пп}} = 55\text{--}56^\circ\text{C}/106 \text{ Па}$ и $n_D^{20} = 1.4677$. Изопропилакриламид (ИПА) фирмы "Aldrich" (США) перекристаллизовывали из смеси бензол–гексан. Предварительно высушеннную акриловую кислоту (АК) дважды перегоняли в вакууме.

Сополимеры ДЭА–АК и ИПА–АК получали радикальной сополимеризацией смесей мономеров в растворах в диоксане при 70°C , используя в качестве инициатора ДАК, взятый в количестве 0.01–0.03% от массы сомономеров. Сополимеры ИПА–АК выделяли из диоксановых растворов при охлаждении и промывали охлажденным диоксаном; сополимеры ДЭА–АК высаживали *n*-гептаном.

Составы сополимеров определяли с помощью метода элементного анализа на анализаторе

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09837а).

EA-1108 фирмы "Carlo Erba Instruments" (Италия). Относительную реакционную способность сомономеров в реакциях радикальной сополимеризации при 5–7%-ной конверсии рассчитывали по методу Файнмана–Росса [6]. Точность определения констант сополимеризации оценивали методом наименьших квадратов.

НКТС водных растворов сополимеров и гомополимеров определяли из кривых зависимости степени пропускания растворов ($\lambda = 500$ нм) от температуры в кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре "Hitachi U-3410" с терморегулируемой приставкой. Скорость нагревания составляла 1 град/мин.

Для измерения НКТС при различных значениях pH готовили 1%-ные растворы сополимеров в различных буферных растворах, pH которых измеряли с помощью pH-метра pH-121.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности сополимеризации N-замещенных акриламидов с неионогенными гидрофильными сомономерами были изучены ранее [7] на примере системы ДЭА (M_1)–акриламид. Определенные методом Файнемана–Росса, при конверсии 5–7% величины констант сополимеризации составили 0.019 ± 0.002 (r_1) и 1.242 ± 0.125 (r_2). Расчетанные переходные вероятности средних длин блоков, состоящих из звеньев ДЭА и характеризующих микроструктуру цепей сополимеров, показали, что при использовании сомономеров в соотношении $[M_1] : [M_2]$ меньшем чем 10 : 3, в сополимере преимущественно содержатся единичные звенья ДЭА, в силу чего величина НКТС водных растворов таких сополимеров возрастает вплоть до точки кипения воды. Значительное же количество их блоков появляется при большем соотношении $[M_1] : [M_2]$, т.е. в сополимерах, содержащих более 30 мол. % звеньев ДЭА; НКТС водных растворов таких сополимеров близки к НКТС растворов гомополимеров ДЭА.

Иные особенности наблюдаются при введении в сополимеризующуюся систему ионогенного гидрофильного мономера (АК).

В табл. 1 приведены данные по составу исходных мономерных смесей и сополимеров.

Как видно, сополимеризация ДЭА и ИПА с АК протекают неодинаково: если в системе ДЭА–АК наблюдается обогащение сополимеров звеньями ДЭА (что указывает на его более высокую реакционноспособность), то в системе ИПА–АК более реакционноспособной является АК (состав сополимера обеднен звеньями ИПА).

Таблица 1. Составы исходных мономерных смесей и сополимеров для систем ДЭА–АК и ИПА–АК

Содержание АК, мол. % в исходной смеси $[M_2]$	Содержание АК, мол. % в сополимере m_2	$\frac{m_1}{m_2}$
		Сополимеры с ИПА
0	0	—
10	22	3.5
15	27	2.7
20	33	2.1
30	35	1.9
Сополимеры с ДЭА		
0	0	—
10	9	3.2
20	15	5.6
40	30	2.3
50	41	1.4

Таблица 2. Величины pH 1%-ных водных растворов сополимеров ДЭА–АК и ИПА–АК в зависимости от их состава

Содержание АК в сополимере, мол. %	Значение pH 1%-ного водного раствора	НКТС, °C
Сополимеры с ИПА		
0	5.98	32.0
22	4.05	31.5
27	3.95	29.5
33	3.45	28.5
35	3.59	28.0
100	3.14	—
Сополимеры с ДЭА		
0	6.00	28.0
9	4.47	26.5
15	4.25	19.5
30	4.10	16.0
41	3.80	14.0
100	3.12	—

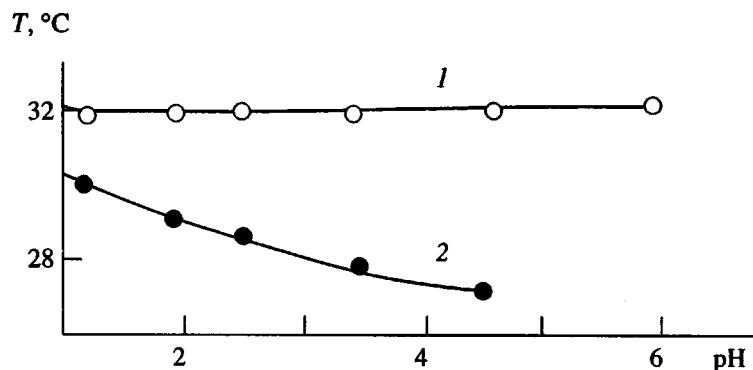


Рис. 1. Зависимость от pH НКТС 1%-ных водных растворов ПИПА (1) и сополимера ИПА-АК, содержащего 33 мол. % АК (2).

Рассчитанные из этих данных величины относительной реакционной способности (r_1 и r_2) приведены ниже.

Мономер M_1	r_1	r_2
ДЭА	1.104 ± 0.011	0.308 ± 0.045
ИПА	0.231 ± 0.033	0.269 ± 0.001

Близкие значения величин r_1 и r_2 для системы ИПА-АК свидетельствуют в пользу чередующегося строения данного сополимера, что отмечали для сополимера ДЭА-метилакрилат, для которого значения параметров r_1 и r_2 составляли 0.38 ± 0.15 и 0.42 ± 0.12 соответственно [8].

Сополимеры ДЭА-АК и ИПА-АК хорошо растворяются в воде, образуя растворы, значения pH которых определяются составом сополимера (табл. 2). При этом величины НКТС этих сополимеров зависят от состава сополимера. Так, из рис. 1 (кривая 1) следует, что гомополимер ИПА имеет НКТС 32°C , не зависящую от вели-

чины pH. Введение в состав сополимера 33 мол. % звеньев АК приводит к тому, что положение НКТС сополимера начинает зависеть от pH, понижаясь с ростом последнего до значения pH, равного pK_a АК, после чего НКТС раствора сополимера исчезает вообще (рис. 1, кривая 2).

Зависимость величины НКТС от состава сополимеров при различных значениях pH приведена на рис. 2. Как видно, при pH 4.5 (выше значения pK_a звеньев АК, составляющей величину около 4.3 [9]) НКТС водных растворов незначительно уменьшается с повышением содержания звеньев АК как для сополимеров ДЭА-АК, так и для сополимеров ИПА-АК. При pH 2.3 (при полном отсутствии заряженных карбоксильных групп) с ростом количества АК в сополимерах НКТС уменьшается довольно резко, понижаясь почти до 0°C . При значениях pH выше 5 НКТС в этих растворах не реализуется вообще.

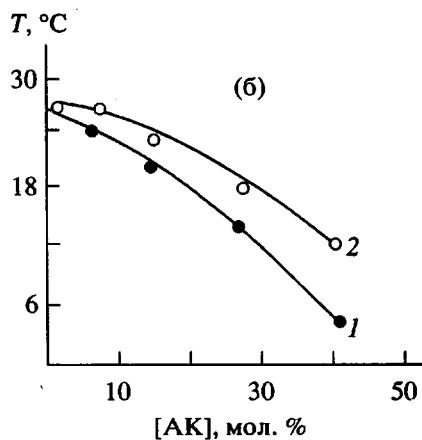
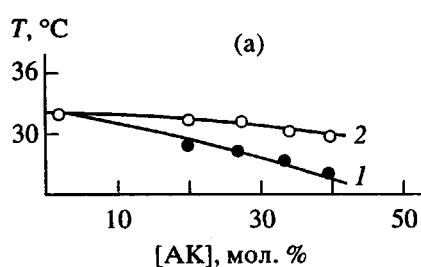


Рис. 2. Зависимость от состава НКТС 1%-ных водных растворов сополимеров ИПА-АК (а) и ДЭА-АК (б) при pH 2.3 (1) и 4.5 (2).

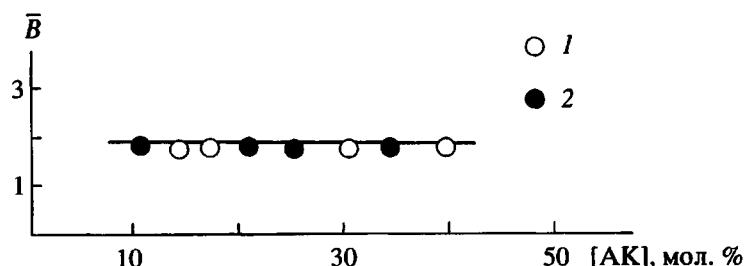


Рис. 3. Зависимость средней длины блоков АК в сополимерах ДЭА-АК (1) и ИПА-АК (2) от содержания АК в исходных мономерных смесях.

Подобное влияние АК на положение НКТС аналогично влиянию введенных в сополимеры звеньев сильно гидрофобных мономеров (таких как N-*n*-октилакриламид [4], облегчающих фазовый переход за счет ассоциации алифатических участков, что приводит к существенному понижению температуры перехода. Поскольку АК является мономером гидрофильным, причинами наблюдаемых эффектов могут оказаться особенностями структуры сополимеров и их заряд.

Оценка микроструктуры цепей сополимеров с использованием известного математического аппарата [11], проведенная на основе рассчитанных переходных вероятностей и средних длин блоков, показала (рис. 3), что при использованных соотношениях $[M_1] : [M_2]$ звенья АК в продуктах сополимеризации присутствуют главным образом в виде диад. Такой характер микроструктуры цепей сополимеров неудивителен, если принять во внимание тот факт, что исходная АК образует ациклические димеры за счет водородных связей [12].

При высоких значениях pH звенья АК в сополимере полностью заряжены, полимерные цепи распрымлены, звенья ИПА или ДЭА в них отделены друг от друга димерами звеньев АК, и положение НКТС не достигается за счет невозможности образования блоков ИПА или ДЭА, проводящих к фазовому переходу. При pH < 3 все звенья АК незаряжены, проявляют гидрофобный характер и облегчают фазовый переход, который для самой акриловой кислоты в этих условиях происходит при 50°C [13].

В области pH вблизи значения pK_a АК часть ее звеньев диссоциирована, система более гидрофильна, полимерная цепочка развернута [14], в силу чего фазовый переход происходит при более высокой температуре по сравнению с ситуацией, когда все звенья кислоты недиссоциированы.

Таким образом, введение гидрофильных ионогенных звеньев АК в полимеры ИПА и ДЭА поз-

воляет в значительной степени регулировать положение НКТС их водных растворов за счет усиления гидрофобных взаимодействий звеньев АК в недиссоциированной форме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Лебедева Т.Л., Мальчугова О.И., Валуев Л.И., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 113.
- Valuev L.I., Chuprov V.V., Zeforiva O.N., Lebedeva T.L., Plate N.A. // Pure Appl. Chem. 1995. V. 67. № 6. P. 963.
- Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
- Попович С.Н., Чупов В.В., Платэ Н.А. // Тез. докл. Междунар. конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (К 90-летию академика В.А. Каргина). М., 1997. С. 2.
- Ulbrich K., Cech L., Kalal J., Kopecek J. // Coll. Czech. Chem. Commun. 1977. V. 42. № 9. P. 2666.
- Езрилев А.И., Брохина Э.О., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 1670.
- Синани В.А., Коробова Н.О., Попович С.Н., Обыденнова И.В. Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия (в печати).
- Dimitriu E., Opera S., Maxim S., Nathanson F., Dima M. // Colloid Polym. J. 1979. V. 257. № 11. P. 1203.
- Dong L.Ch., Hoffman A.S. // J. Controlled Release. 1991. V. 15. № 1. P. 141.
- Галаев Ю.И. // Успехи химии. 1995. Т. 54. № 5. С. 505.
- Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
- Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 326.
- Elliassaf J., Silberberg A. // Polymer. 1962. V. 3. № 4. P. 555.
- Dong L.Ch., Hoffman A.S. // J. Controlled Release. 1990. V. 13. № 1. P. 21.

Synthesis and Properties of pH-Dependent Thermosensitive Copolymers

S. N. Popovich, V. V. Chupov, and N. A. Platé

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

Abstract—A series of copolymers of N-alkyl-substituted acrylamides and acrylic acid were synthesized, and the relative reactivities of these comonomers in free radical copolymerization were determined. It was established that aqueous solutions of isopropylacrylamide–acrylic acid and diethylacrylamide–acrylic acid copolymers show LCST, the position of which depends on the composition of the copolymers, the pattern of distribution of acrylic acid units in the copolymers, and the pH of the solution. It was shown that it is possible to facilitate phase transitions in acidic solutions, which is manifested as a depression in LCST.