ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2000, том 42, № 9, с. 1598–1601

УДК 541.64:536.7:532.73

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ СОПОЛИМЕРОВ N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА С ВИНИЛГЕПТАДЕЦИЛКЕТОНОМ

© 2000 г. В. М. Сидерко*, О. Л. Эпштейн*, А. И. Хмельницкий**, О. Г. Кулинкович*

Белорусский государственный университет.
Химический и физический** факультеты*
220050 Минск, пр. Ф. Скорины, 4

Поступила в редакцию 27.03.2000 г.
Принята в печать 11.05.2000 г.

Радикальной сополимеризацией получены сополимеры N-изопропилакриламида и винилгептадецилкетона с различным соотношением звеньев разного типа в полимерных цепях и изучены их фазовые переходы в водной и водно-органических средах. Нижняя критическая температура смешения в водном растворе понижается по мере увеличения числа звеньев винилгептадецилкетона в макромолекулах. Присутствие в водной среде неорганических солей приводит к снижению температуры фазового перехода, а добавки четвертичных солей пиридиния – к ее повышению. Температура фазового перехода растворов сополимера экстремально зависит от состава смешанного растворителя вода–тетрагидрофуран (диоксан, ацетон). Ее минимальное значение наблюдается при объемной доле, равной 0.3 для тетрагидрофурана, 0.45 для диоксана и 0.5 для ацетона.

В последние годы значительное внимание уделяется изучению полимерных систем, реагирующих на небольшие изменения во внешней среде, что связано с перспективностью их практического использования [1–5]. Поли-N-изопропилакриламид (**ПИПА**) способен изменять растворимость, гидрофобность и адгезионные свойства в водном растворе при прохождении через НКТС [6, 7]. Фазовый переход обратим и происходит в узком температурном интервале [8]. Поскольку гидрофобные взаимодействия являются движущей силой фазового расслоения в таких системах [9], значение НКТС можно регулировать, изменяя соотношение гидрофильных и гидрофобных фрагментов в полимерных цепях [10, 11]. Фазовые переходы в водных растворах синтетических полимеров, характеризующихся наличием НКТС, имеют много общих черт с денатурацией белков [12]; такие системы могут служить моделями поведения биополимеров в растворах.

В настоящей работе представлены данные по синтезу сополимеров N-изопропилакриламида (**ИПА**) с винилгептадецилкетоном (**ВГК**), влиянию на значение НКТС их водных растворов концентрации органических и неорганических солей и состава водно-органического растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все растворители перед применением подвергали тщательной очистки по известным методикам. Использовали ИПА производства фирмы "Eastman Kodak". ВГК синтезировали по методике [13]. ДАК перекристаллизовывали из этанола. Синтез сополимеров проводили в присутствии ДАК (5 мг) в ТГФ при 50°С в течение 24 ч в инертной атмосфере. В 10 мл ТГФ растворяли 1.13 г (10 ммоль) ИПА и 0.0882 г (0.3 ммоля) ВГК. Второй сополимер синтезировали в присутствии 0.0294 г (0.1 ммоль) ВГК. По окончании реакции раствор упаривали вдвое и полимер осаждали абсолютным диэтиловым эфиром, затем проводили переосаждение с применением той же системы растворитель–осадитель. Состав сополимеров определяли методом ПМР по отношению интенсивностей сигналов при $\delta = 0.9$ и 4.0 м.д., относящихся соответственно к протонам метильных групп гептадецильных заместителей и метиновым протонам изопропильных групп. Спектры растворов сополимеров в $CDCl_3$

записывали на спектрометре "Brucker AC-200" с тетраметилсиланом в качестве внутреннего стандарта.

β-(N-акрилоиламиноэтил)триэтиламмоний иодид (**АЭИ**) получали по методике [14]. Сополимеризацию АЭИ (0.35 ммоль) и ИПА (10.65 ммоль) осуществляли в метаноле (10 мл) в присутствии ДАК (27 мг) при 60°C в течение 24 ч в инертной атмосфере. По окончании реакции раствор упаривали до одной трети первоначального объема и сополимер осаждали диэтиловым эфиром. Затем проводили переосаждение сополимера и определяли его состав иодометрическим методом. НКТС находили из зависимостей оптической плотности водных растворов сополимеров (λ = 500 нм) от температуры, снятых на спектрофотометре КФК-3 в термостатируемой ячейке при скорости нагревания или охлаждения 0.2 град/мин [12]. Точность регистрации температуры составляла ±0.2°C. Температуру фазовых переходов сополимеров в водно-органических средах определяли визуально в запаянных ампулах с точностью ±0.5°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При мольном соотношении ИПА : ВГК = 100 : 1 в исходной реакционной смеси в сополимере содержится 3 мол. % звеньев ВГК, а при соотношении 100 : 3 – 5 моль. %. С увеличением содержания звеньев гидрофобного мономера температура фазового перехода в водном растворе сополимера уменьшается. Она соответствует 22°C для сополимера с содержанием 5 мол. % звеньев ВГК и 28.5°C для сополимера с меньшим числом звеньев гидрофобного мономера. Дальнейшие исследования фазовых переходов были проведены с использованием сополимера с содержанием в полимерных цепях 3 мол. % звеньев ВГК. Было показано, что НКТС водных растворов практически остается постоянной и равной 28.5°C в области концентраций сополимера от 1 до 10 г/дм^3.

Влияние неорганических солей на фазовый переход сополимера в водных растворах представлено на рис. 1. Наиболее сильное снижение НКТС системы вызывает калий *о*-фосфат (кривая *1*). Однако в отличие от ПИПА, для которого фазовые переходы были изучены в интервале концентрации этой соли 0.01–0.9 моль/дм^3 [15], при концентрации соли выше 0.1 моль/дм^3 сополимер выпадает в осадок, не растворяющийся при охлаждении системы до температуры замерзания. Аналогичное поведение характерно для водных растворов полипептидов в присутствии этой соли [16]. Калий хлорид (кривая *2*) понижает НКТС в большей степени, чем калий иодид (кривая *3*) при их одинаковых концентрациях. Это согласуется с положением в лиотропном ряду изученных анионов [17] и с данными по влиянию указанных солей на температуру фазовых переходов гидрогеля ПИПА [18], а также растворов блок-сополимера ИПА и этиленгликоля [19].

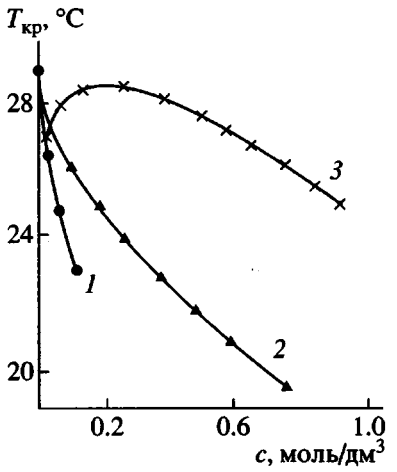

Рис. 1. Зависимость температуры фазового перехода $T_{кр}$ от концентрации c *о*-фосфата (*1*), хлорида (*2*) и иодида калия (*3*) для сополимера ИПА с ВГК в водной среде.

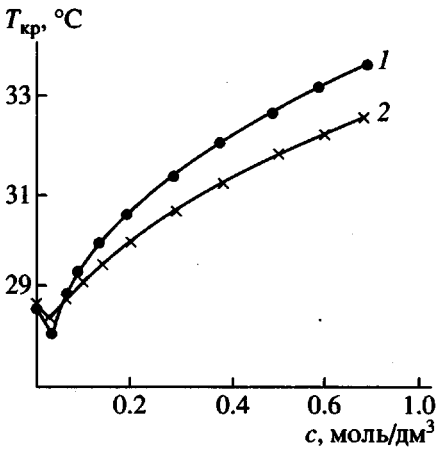

Рис. 2. Влияние концентрации иодида N-метил-4-метилпиридиния (*1*) и дииодида N,N'-диметилпиридиния (*2*) на температуру фазового перехода сополимера ИПА с ВГК в водном растворе.

В отличие от неорганических солей, четвертичные соли пиридиния по мере возрастания их концентрации повышают НКТС водных растворов сополимера (рис. 2). N-метил-4-метилпиридиний иодид (рис. 2, кривая *1*) оказывает более сильное влияние. Это, вероятно, обусловлено наличием в пиридиновом цикле дополнительного метильного заместителя, обеспечивающего взаимодействие молекул соли с гидрофобными фрагментами по-

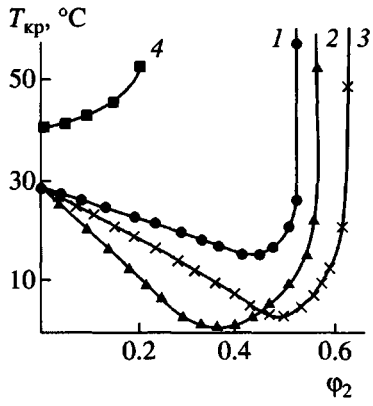

Рис. 3. Зависимость НКТС сополимеров ИПА с ВГК (*1–3*) и АЭИ (*4*) от состава смеси вода–органический растворитель. *1* – диоксан, *2* – ТГФ, *3*, *4* – ацетон.

лимерных цепей, что приводит к повышению сорбции данной соли макромолекулами, увеличению степени их гидратации и повышению НКТС.

В водно-органических растворах сополимера ИПА с ВГК, как и для ПИПА [20, 21], НКТС изменяется экстремально с прохождением через минимальное значение по мере увеличения объемной доли органического растворителя φ_2 (рис. 3). При этом диоксан оказывает более сильное влияние на фазовые переходы в случае сополимера: НКТС его раствора в смеси 45 об. % диоксана и 55 об. % воды (рис. 3, кривая *1*) достигает своего минимального значения, равного 14°C, в то время как для ПИПА в растворителе того же состава температура фазового перехода составляет 30°C [21]. Более полярные, чем диоксан, ТГФ (рис. 3, кривая *2*) и ацетон (кривая *3*) [22] оказывают большее влияние на структуру воды и вызывают более резкое снижение температуры фазового перехода.

Подтверждением того, что гидрофобные взаимодействия играют решающую роль в фазовом расслоении растворов сополимера ИПА с ВГК, может служить систематическое повышение температуры фазового перехода сополимера ИПА с АЭИ (2 мол. %) (рис. 3, кривая *4*) с увеличением объемной доли ацетона в смешанном растворителе.

Представленные данные свидетельствуют о том, что неорганические соли в большей степени понижают НКТС для водных растворов сополимера ИПА с ВГК, чем для растворов ПИПА при одинаковых условиях. В то же время в присутствии солей пиридиния наблюдается более медленное повышение температуры фазового перехода для растворов сополимера. Таким образом, сополимеры ИПА с ВГК могут успешно применяться для получения полимерных систем с фазовыми переходами, параметры которых поддаются регулированию в достаточно широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
2. *Валуев Л.И., Зефирова О.Н., Обыденнова И.В., Платэ Н.А.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 1. С. 83.
3. *Deng Y., Xiao H., Pelton R.* // J. Colloid Interface Sci. 1996. V. 179. № 1. P. 188.
4. *Kitano H., Kawabata J.* // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. № 5. P. 1721.
5. *Kanazawa H., Yamamoto K., Matsushima Y., Takai N., Kikuchi A., Sakurai Y., Okano T.* // Anal. Chem. 1996. V. 68. № 1. P. 100.
6. *Schild H.G., Tirrell D.A.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 10. P. 4352.
7. *Tanahashi T., Kawaguchi M., Honda T., Takahashi A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 606.
8. *Kubota K., Fujishige S., Ando I.* // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 12. P. 5154.
9. *Тагер А.А., Сафронова А.Н., Березюк Е.К., Галаев И.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 572.
10. *Taylor L.D., Cerankowski L.D.* // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 11. P. 2551.
11. Reversible Polymeric Gels and Related Systems. Washington: Am. Chem. Soc., 1987.
12. *Fujishige S., Kubota K., Ando I.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 8. P. 3311.
13. *Савченко А.И., Свиридов С.В., Кулинкович О.Г.* // Журн. орган. химии. 1994. Т. 30. № 3. С. 333.
14. *Makosza M., Bialcka E.* // Synth. Commun. 1976. V. 6. № 4. P. 313.
15. *Сидерко В.М., Теплякова О.А., Шевчук Т.А., Кулинкович О.Г.* // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 1998. № 2. С. 30.
16. *Urry D.W.* // Angew. Chem. 1993. B. 105. № 6. S. 859.
17. Chemistry and Technology of Water-Soluble Polymers. New York: Plenum Press, 1983.
18. *Park T.G., Hoffman A.S.* // Macromolecules. 1993. V. 26. № 19. P. 5045.

19. *Yoshioka H., Mikami M., Mori Y.* // J. Macromol. Sci. A. 1994. V. 31. № 1. P. 121.

20. *Winnik F.M., Ringsdorf H., Venzmer D.A.* // Macromolecules. 1990. V. 23. № 8. P. 2415.

21. *Schild H.G., Muthukumar M., Tirrell D.A.* // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 948.

22. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991.

Phase Transitions in the Aqueous and Aqueous–Organic Solutions of N-Isopropylacrylamide Copolymers with Vinyl Heptadecyl Ketone

V. M. Siderko*, O. L. Epshtein*, A. I. Khmel'nitskii, and O. G. Kulinkovich***

Department of Chemistry and Physics**, Belarussian State University, pr. F. Skoriny 4, 220050 Minsk, Belarus*

Abstract—The copolymers of N-isopropylacrylamide with vinyl heptadecyl ketone with the varying ratio of the comonomer units were synthesized by free-radical polymerization, and the phase transitions of these copolymers in aqueous and aqueous–organic media were studied. The lower critical solution temperature in aqueous solution decreases as the content of vinyl heptadecyl ketone units in macromolecules increases. The presence of inorganic salts in aqueous medium leads to a reduction in the temperature of phase transition, while in the case of quaternary pyridinium salts, the effect is reversed. The phase transition temperature of copolymer solutions shows an extremum dependence on the composition of the mixed solvent water–tetrahydrofurane (dioxane, acetone), and its minimum value is observed at the volume fraction of organic component equal to 0.3, 0.45, and 0.5 for tetrahydrofurane, dioxane, and acetone, respectively.