ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2002, том 44, № 11, с. 1906–1914

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИ-N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА ПРИ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРА В ВОДНОЙ СРЕДЕ[1]

© 2002 г. В. И. Лозинский*, Е. В. Калинина*, О. И. Путилина*, В. К. Кулакова*, Е. А. Курская *, А. С. Дубовик**, В. Я. Гринберг**

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

**Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 22.01.2002 г.
Принята в печать 13.05.2002 г.

Исследовано влияние фазового состояния реакционной массы на свойства поли-N-изопропилакриламида, образующегося при радикальной полимеризации, инициируемой окислительно-восстановительной системой, в водной среде при трех температурах синтеза: 20 (гомогенный раствор), 60 (осадительная полимеризация) и –10°C (криополимеризация в неглубоко замороженной системе). Полученные полимеры проанализированы методами капиллярной вискозиметрии, ГПХ, ЯМР, термонефелометрии и высокочувствительной ДСК. Наибольшей ММ обладает продукт криополимеризации, но наибольшую термоиндуцируемую агрегативную способность в водном растворе проявляет полимер, синтез которого осуществлялся при 60°C, т.е. выше НКТС. Предполагается, что такое его поведение обусловлено конформационными особенностями, "приобретенными" полимером в процессе роста цепей, находившихся в состоянии плотных глобул.

ВВЕДЕНИЕ

Поли-N-изопропилакриламид (**ПНИПА**) является, пожалуй, самым известным [1] из водорастворимых полимеров, обратимо изменяющих конформацию цепей (переход клубок–глобула) и растворимость в области НКТС. В последнее время ПНИПА, а также полимеры других N-замещенных акриламидов [2] и гидрогели на их основе находят все более широкое применение для изготовления мембран с зависящей от температуры проницаемостью, материалов биотехнологического назначения, матриц для направленного транспорта лекарственных средств и т.д. [3, 4].

Обычно ПНИПА получают радикальной полимеризацией N-изопропилакриламида (НИПА) в органической среде (бензол, диоксан, метанол, ДМФА, ТГФ и другие). При этом инициирование проводят при 60–80°C с помощью ДАК или пероксида бензоила, и реакция протекает в гомогенной среде [1]. Синтезированные таким образом полимеры имеют ММ от 2.74×10^5 [5] до 3.1×10^6 [6] и НКТС водных растворов от 28 [6] до 34.2°C [7] (значения отличаются, поскольку измерены не только различными методами, но и для полимеров с разными ММ и ММР).

Синтез ПНИПА в водной среде исследован мало, хотя способность к температурно зависимому изменению конформации цепей подобных полимеров проявляется именно в воде. Тогда, проводя полимеризацию в водной среде и изменяя только температуру синтеза, можно варьировать термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру от "хорошего" (при температурах ниже НКТС образующийся полимер находится в растворимом состоянии) до "плохого" (выше НКТС

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (гранты 97-0678 и 00-0057) и частично Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32778).

E-mail: loz@ineos.ac.ru (Лозинский Владимир Иосифович).

происходит разделение системы на две фазы – обогащенную и обедненную полимером). В последнем случае, хотя полимеризация начинается в гомогенном растворе мономера, после образования первых полимерных фракций, она будет протекать в гетерофазной коллоидно-дисперсной системе. Еще одним интересным вариантом гетерофазного синтеза является криополимеризация, осуществляемая при неглубоком замораживании раствора мономера после введения необходимых инициаторов [8–10]. В случае таких процессов реакционная система тоже является гетерогенной (как минимум двухфазной), а химические превращения происходят в незамороженных включениях – так называемой незамерзшей жидкой микрофазе, где криоконцентрирование растворенных веществ очень часто благоприятствует протеканию реакций [11].

В этой связи целью настоящей работы было изучение влияния фазового состояния реакционной системы на образование полимерных продуктов при радикальной полимеризации НИПА в водной среде. При этом мы использовали окислительно-восстановительное инициирование, чтобы иметь возможность проводить полимеризацию данного мономера в достаточно широком диапазоне температур (от –10 до +60°C) с помощью одного и того же инициатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе без дополнительной очистки использовали НИПА с $T_{пл}$ = 62–63°C ("Polysciences Europe", Германия), персульфат аммония (**ПСА**) ("Serva", Германия) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (**ТМЭДА**) с n_d^{20} = 1.4179 ("Aldrich", США). Для приготовления растворов применяли бидистиллированную воду.

Для получения ПНИПА водный раствор мономера необходимой концентрации дазаэрировали в вакууме (10 мм рт. ст./15 мин), затем 15 мин барботировали аргон, прибавляли компоненты инициирующей смеси из расчета 20 мкл ТМЭДА и 7 мг ПСА на 1 г НИПА, после чего помещали сосуд с реакционным раствором либо в ультратермостат UI ("MLW", ГДР) для полимеризации при положительных температурах, либо в прецизионный криостат FP 45 HP ("Julabo", Германия) для криополимеризации. По окончании синтеза реакционную массу или охлаждали до комнатной температуры (если полимеризацию проводили при нагревании), или размораживали в водяной бане при 25–30°C (в случае криополимеризации), а полученный ПНИПА очищали от низкомолекулярных и олигомерных фракций ($M < 2.0 \times 10^4$) исчерпывающим диализом через целлофан против деионизованной воды. Полимер высушивали лиофильно и далее сушили до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над прокаленным гранулированным $CaCl_2$.

Выход высокомолекулярного продукта определяли гравиметрически, а конверсию мономера – спектрофотометрически (UV-VIS-спектрофотометр Model 557, "Hitachi", Япония) по уменьшению оптической плотности водного раствора при 274 нм.

Исследование свойств растворов ПНИПА всегда проводили после 24 ч выдержки при комнатной температуре.

Характеристическую вязкость водных растворов ПНИПА измеряли при 20°C с помощью визкозиметра Уббелоде с диаметром капилляра 0.65 мм. Средневязкостную ММ полимера вычисляли по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, используя литературные значения параметров K и α [6]: $[\eta] = 1.45 \times 10^{-4} \times M_\eta^{0.5}$ (дл/г).

ГПХ-анализ образцов ПНИПА выполняли при 18–20°C на колонке (10 × 440 мм) со смолой CL-Sepharose 2B ("Amersham Pharmacia Biotech", Швеция). Детектирование веществ осуществляли при 220 нм с помощью проточного спектрофотометра Model 200-10 ("Hitachi", Япония). Элюент 0.2 М раствор NaCl; скорость потока 18 мл/ч. Калибровку колонки проводили с помощью набора ПЭГ ("Scientific Polymer Products, Inc.", США) известной ММ ($M_w \times 10^{-3}$ = 113.2, 157, 300, 630 и 917). Для определения рабочего объема колонки использовали голубой декстран ($M_w \sim 2 \times 10^6$) и олигоэтиленоксид (M_w = 400) (оба фирмы "Merck", Германия).

Термонефелометрические исследования водных растворов ПНИПА осуществляли с помощью спектрофотометра "Specol" ("Carl Zeiss", Jena), снабженного термостатируемой ячейкой Ti, соединенной с ультратермостатом U4 (MLW) и вакуумным фотоэлементом F3MO-19 с фотоумножителем Pho M3/19. Величину относительного рассеяния света (при 500 нм) детектировали под

углом 90°. В качестве эталона использовали рассеяние чистого растворителя (воды) при 20°C. Нагревание проводили от комнатной температуры до 70°C со скоростью около 1 град/мин. Согласно рекомендациям работы [12], за точку мутности принимали температуру T_{cp} (cloud point temperature), при которой рассеяние света раствором полимера на 10% превышало фон.

Спектры ЯМР снимали на приборе "Bruker WM-250" (Германия).

Калориметрическое исследование водных растворов ПНИПА (0.05 г/дл) проводили на дифференциальном адиабатном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4 (НПО "БИОПРИБОР", Пущино) в интервале 10–70°C при скорости нагревания 1 град/мин и избыточном давлении 2.5 атм. Первичную обработку результатов измерения и преобразование их в парциальную темлоемкость полимера осуществляли с помощью компьютерной программы WSCAL (Институт белка РАН, Пущино). При этом использовали значение удельного парциального объема полимера, равное 0.870 $см^3/г$ при 20°C [13]. Преобразование температурных зависимостей парциальной теплоемкости в функции избыточной теплоемкости фазового перехода выполняли с помощью компьютерной программы SCAL 2.0 (Институт белка РАН, Пущино). Базовую линию перехода аппроксимировали "поступательной" кривой, согласно работе [14]. За температуру фазового перехода T_t принимали температуру максимума функции избыточной теплоемкости. Энтальпию перехода $\Delta_t H$ определяли интегрированием функции избыточной теплоемкости. Инкремент теплоемкости перехода $\Delta_t C_p$ рассчитывали по разности парциальных теплоемкостей полимера в глобулярной и клубковой конформациях при температуре T_t.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении влияния фазового состояния реакционной системы на особенности образования ПНИПА в водной среде синтез полимера проводили в следующих трех режимах.

Режим А. При гомофазной полимеризации (20°C), т.е. ниже НКТС, когда мономер, инициаторы и образующийся полимер растворены в реакционной среде.

Режим В. При гетерофазной (осадительной) полимеризации (60°C), т.е. выше НКТС, когда мономер и инициаторы растворены в реакционной среде, а формирование обогащенной полимером фазы происходит в результате образования макромолекулярных продуктов.

Режим С. При криополимеризации (–10°C), т.е. ниже точки кристаллизации растворителя, когда мономер, инициаторы и образующийся полимер концентрируются в незамерзшей жидкой микрофазе (по сути, такие реакции – жидкофазные, хотя макроскопически подобная замороженная система выглядит твердой).

Продолжительность полимеризации была найдена опытным путем и составила 24 ч для режимов А, С и 3 ч для режима В. По истечении указанных интервалов времени изменения оптического поглощения реакционных растворов при 274 нм (максимум поглощения мономера) прекращались. Для криополимеризации также было показано, что, если заморозить реакционную систему при –10°C, выдержать образец при этой температуре 5–10 мин и затем быстро разморозить, то ГПХ-анализ обнаруживал лишь следовые количества высокомолекулярных продуктов. Это указывало на незначительный вклад собственно стадий замораживания и оттаивания на конечные конверсию мономера и выход полимера при таком варианте полимеризации. Криополимеризация давала высокий конечный выход ПНИПА (см. ниже), т.е. протекала именно во время выдерживания системы в замороженном состоянии, а не на стадиях замораживания или размораживания.

Увеличение исходной концентрации НИПА от 0.125 до 0.5 М во всех случаях (режимы А, В и С) приводило к возрастанию конверсии мономера и соответственно выхода полимера (табл. 1). Однако при повышении температуры полимеризации от 20 до 60°C, вызывающем изменение фазового состояния реакционной массы (при всех использованных концентрациях НИПА это происходило очень быстро: за 1–3 мин прозрачный раствор становился мутным), заметного увеличения эффективности процесса, т.е. известного для полимеризации в растворе повышения выхода с ростом температуры [15] не наблюдалось. При одинаковых исходных концентрациях и конверсия НИПА, и выход ПНИПА для температур 20 и 60°C отличались незначительно.

Таблица 1. Конверсия мономера, выход полимера и средневязкостная ММ образцов ПНИПА, синтезированных в водной среде при различных фазовых состояниях реакционной системы

Режим	Температура синтеза, °С	Концентрация мономера, моль/л	Конверсия мономера, %	Выход полимера*, %	[η], дл/г	$M_\eta \times 10^{-3}$
A	+20	0.125	64.2 ± 9.5	43.1 ± 3.5	1.98	1870
		0.25	72.0 ± 1.5	46.2 ± 7.4	2.06	2020
		0.375	74.5 ± 5.0	48.1 ± 2.1	3.18	4810
		0.5	85.1 ± 5.0	52.0 ± 3.5	3.26	5060
B	+60	0.125	64.0 ± 6.5	29.6 ± 6.3	1.20	685
		0.25	79.2 ± 1.0	45.1 ± 4.0	1.87	1660
		0.375	82.1 ± 1.5	51.0 ± 6.5	1.90	1670
		0.5	87.0 ± 1.8	54.1 ± 8.1	1.91	1740
C	−10	0.125	85.2 ± 2.5	52.7 ± 9.7	2.83	3810
		0.25	88.9 ± 1.1	57.5 ± 2.5	2.85	3860
		0.375	89.5 ± 0.5	59.2 ± 6.2	3.56	6030
		0.5	92.0 ± 2.5	63.4 ± 9.4	4.25	8590

* После диализа через целлофановую мембрану, задерживающую фракции полимера с ММ выше $\sim 2 \times 10^4$.

Те же показатели эффективности полимеризации для процесса в неглубоко замороженной системе были иными. Как известно [15], при обычной жидкофазной свободнорадикальной полимеризации понижение температуры должно приводить к уменьшению выхода высокомолекулярных продуктов. Однако уже обсуждавшиеся выше эффекты криоконцентрирования реагентов в незамерзшей жидкой микрофазе и, по-видимому, определенное ингибирование процессов обрыва цепей (например, гель-эффект в высоковязкой среде) приводили к повышению выхода ПНИПА, образовавшегося в замороженных при −10°С образцах, по сравнению с результатами синтеза полимера при более высоких температурах: 20 и 60°С.

Таким образом, в отношении конверсии мономера и выхода полимера можно сделать вывод, что сегрегация фаз при температуре выше НКТС для ПНИПА являлась фактором, в определенной мере препятствующим повышению эффективности полимеризации с ростом температуры, в то время как неглубокое замораживание раствора НИПА (сразу после введения инициатора) – фактором, способствующим протеканию полимеризации данного мономера несмотря на понижение температуры.

Сравнение молекулярно-массовых характеристик образцов ПНИПА, синтезированных при различном фазовом состоянии реакционной системы, выявило следующие тенденции.

Для всех использовавшихся режимов проведения полимеризации с увеличением исходной концентрации мономера происходило закономерное возрастание ММ образующегося полимера (табл. 1).

Для образцов ПНИПА, полученных при одинаковой исходной концентрации мономера, но при различном фазовом состоянии реакционной массы, при повышении температуры от 20 до 60°С ММ полимера снижалась, что отвечало известным закономерностям для радикальной полимеризации в растворе. Иными словами, часто встречающиеся при осадительной полимеризации эффекты образования полимеров с повышенной ММ (вследствие снижения подвижности растущих макрорадикалов в фазе осадка, резко уменьшающей скорость их ре-

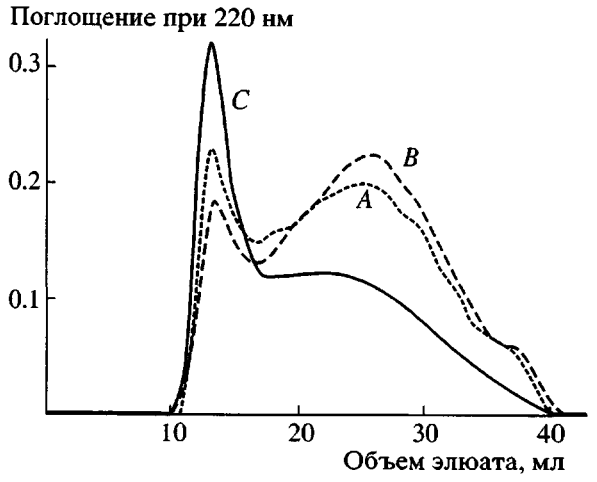

Рис. 1. Кривые ГПХ образцов ПНИПА, полученных в водной среде из 0.5 М раствора мономера при различном фазовом состоянии реакционной системы. Здесь и на рис. 2 и 3 температура синтеза полимеров +20°С (*A*), +60°С (*B*) и –10°С (*C*).

комбинации [15]) в рассматриваемом нами случае не наблюдались по крайней мере при температуре синтеза 60°С. По-видимому, это свидетельствовало о сохранении значительной подвижности растущих цепей ПНИПА в обогащенной полимером фазе.

Наибольшей ММ среди полимеров, синтезированных в системах с одинаковыми исходными концентрациями НИПА при различном фазовом состоянии реакционной массы, обладали образцы, полученные в замороженной среде. Таким образом, при криополимеризации НИПА (в данном случае при –10°С) повышался выход макромолекулярных продуктов и увеличивалась их ММ по сравнению с результатами синтеза в гомогенном растворе и гетерофазной коллоидной дисперсии.

ГПХ-анализ образцов ПНИПА, полученных по методикам А–С, показал (рис. 1), что для всех них характерно широкое ММР и наличие на хроматограммах (за исключением образцов ПНИПА, синтезированных из 0.125 М раствора мономера при 20 и 60°С – на рис. 1 не приведено) по крайней мере двух явных пиков, отвечающих фракциям с $M >> (1–2) \times 10^6$ и порядка $(3–8) \times 10^5$. Соотношение этих фракций зависело от концентрации НИПА в исходном растворе и, при одинаковой концентрации мономера, от фазового состояния реакционной системы. Наибольшее содержание высокомолекулярных фракций обнаруживалось в образце, полученном криополимеризацией (режим С, рис. 1), а наименьшее – в образце, синтезированном при коллоидно-дисперсном состоянии реакционной массы, т.е. при 60°С (режим В, рис. 1). Эти данные хорошо коррелируют с величинами средневязкостной ММ тех же образцов ПНИПА (табл. 1).

Полимодальный характер хроматографических профилей образцов вполне мог свидетельствовать о том, что полимеризация НИПА даже при 20°С (т.е. в формально гомогенном растворе при температуре ниже НКТС образующегося полимера) на самом деле протекала в не совсем однородной среде. Можно предположить, что данный мономер в силу своей амфифильной природы образует в воде ассоциаты типа мицеллоподобных структур, находящихся в динамическом равновесии с молекулами растворенного НИПА, причем внешне такая система представляет собой прозрачный раствор. Данное предположение базируется на хорошо известном явлении ассоциации молекул амфифильных веществ в водных растворах (см., например, обзор [16]). Тогда после введения инициатора полимеризация протекает параллельно и в растворе, и в пределах таких ассоциатов, т.е. в фазово-неоднородной среде. Эта микронеоднородность реакционной среды, ее гетерогенность уже на уровне исходного раствора мономера вполне может являться причиной полимодального фракционного состава образующегося полимера [17]. То, что ассоциация водорастворимых виниловых мономеров оказывает влияние на протекание их полимеризации, было показано, например, в работах Громова и других [18, 19]. Несомненно, что для подтверждения гипотезы о существовании мицеллоподобных ассоциатов в водных растворах НИПА необходимы специальные дополнительные эксперименты, выходящие за рамки данного этапа исследований.

Поведение полученных полимеров в водной среде при изменении температуры было исследовано с помощью методов термонефелометрии (рис. 2, характер температурно зависимой сегрегации фаз) и высокочувствительной ДСК (рис. 3, термограммы конформационных и фазовых переходов).

Рисунок 2 показывает, как с повышением температуры изменяется светорассеяние водных рас-

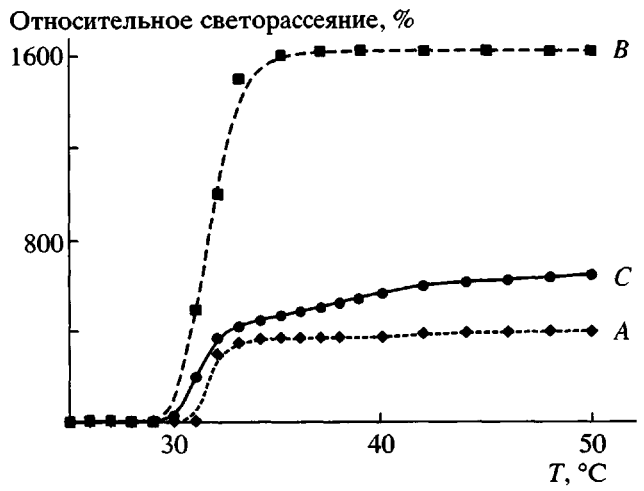

Рис. 2. Термонефелометрические кривые водных растворов (0.05 г/дл) образцов ПНИПА, полученных в водной среде из 0.5 М раствора мономера при различном фазовом состоянии реакционной системы.

творов ПНИПА, синтезированных из 0.5М раствора мономера при различных фазовых состояниях реакционной массы. Найденные в этих экспериментах значения T_{cp} приведены, наряду с данными ДСК, в табл. 2. Таким образом, по значениям T_{cp} образцы, средневязкостные ММ которых лежат в пределах порядка (1.7–8.6) × 10^6 (табл. 1), хотя и отличаются, но незначительно, что находится в согласии с известной из литературы [1] слабой зависимостью НКТС от ММ для ПНИПА высоких степеней полимеризации. Тем не менее, с увеличением длины цепи значения T_{cp} водных растворов равной концентрации этого полимера обычно несколько понижаются [3], тогда как в рассматриваемом случае самой низкой точкой помутнения, наоборот, обладает образец В с наименьшей ММ.

Кроме того, ход термонефелометрических кривых полимеров, полученных по режимам А–С (рис. 2), не был идентичным – наиболее интенсивно светорассеяние системы (термоиндуцируемое фазовое расслоение) нарастало также в случае полимера В, синтезированного выше НКТС в условиях осадительной полимеризации. Для растворов ПНИПА, полученных ниже НКТС, увеличение светорассеяния по мере повышения температуры происходило в существенно меньшей

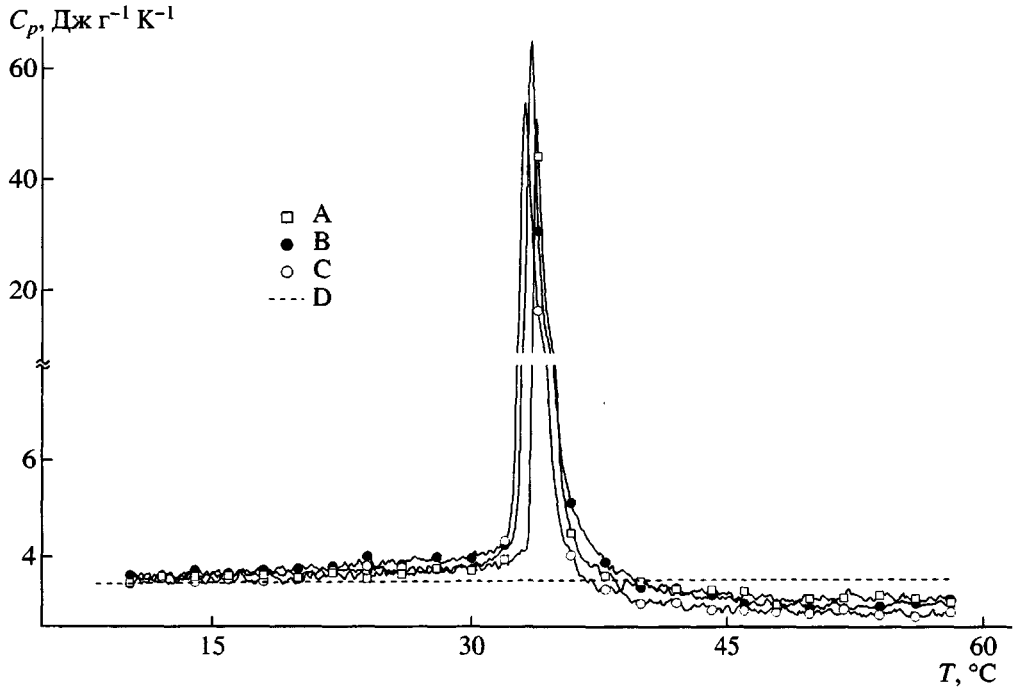

Рис. 3. Температурные зависимости парциальной теплоемкости образцов ПНИПА, синтезированных в водной среде из 0.5 М раствора мономера при разном фазовом состоянии реакционной системы. Кривая D представляет собой парциальную теплоемкость полимера при различных температурах в полностью развернутом состоянии, рассчитанную методом аддитивных групповых вкладов. Часть экспериментальных точек опущена для большей наглядности представления данных.

Таблица 2. Калориметрические данные для образцов ПНИПА, синтезированных в водной среде из 0.5 М раствора мономера при различных фазовых состояниях реакционной системы

Режим	Температура синтеза, °С	T_{cp}, °С	C_p(15°С), Дж г$^{-1}$К$^{-1}$	T_t, °С	$\Delta_t T$, °С	$\Delta_t H$, Дж г$^{-1}$	$\Delta_t C_p$, Дж г$^{-1}$К$^{-1}$
A	+20	31.0 ± 1.0	3.7 ± 0.1	34.2 ± 0.4	0.5 ± 0.1	40 ± 5	−0.6 ± 0.1
B	+60	28.5 ± 1.0	3.7 ± 0.1	33.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	53 ± 2	−0.6 ± 0.2
C	−10	29.5 ± 0.5	3.6 ± 0.1	33.5 ± 0.4	0.8 ± 0.1	52 ± 1	−0.8 ± 0.1

Примечание. T_{cp} – по данным термонефелометрии; C_p(15°С) – парциальная теплоемкость полимера при 15°С; T_t, $\Delta_t T$, $\Delta_t H$ и $\Delta_t C_p$ – температура, полуширина, энтальпия и инкремент теплоемкости фазового перехода в водном растворе ПНИПА.

степени, несмотря на то, что ММ этих образцов (А и С) была в несколько раз выше.

Таким образом, "наибольшей" способностью к температурно-индуцируемому расслоению в водном растворе обладает ПНИПА с наименьшей (из сравниваемых) ММ, синтез которого проводился при температуре выше НКТС, и его цепи могли бы "запомнить" конформацию плотной глобулы, например, из-за наведения вдоль по цепи определенной тактичности за счет усиления гидрофобных взаимодействий между изопропильными группировками при повышенной температуре. Однако спектры ЯМР ^{1}Н и ЯМР ^{13}С этих полимеров не выявили различий в их тактичности. Образцы ПНИПА, синтезированные в режимах А, В и С, имели практически одинаковые спектры ЯМР, отвечающие атактическому полимеру. Однако полностью исключить слабых различий в тактичности этих образцов, по-видимому, все же нельзя, поскольку менее чем 10%-ная разница в тактичности в пределах чувствительности использованного прибора достоверно не определялась, а температурно-зависимое агрегационное поведение образцов ПНИПА, синтезированных в жидкой среде либо в растворе (А), либо в незамерзшей микрофазе (С), сильно отличалось (рис. 2) от полимера, сформировавшегося в ходе осадительной полимеризации (В).

Результаты калориметрического исследования водных растворов синтезированных полимеров приведены на рис. 3 и в табл. 2. На рисунке сопоставлены температурные зависимости парциальной теплоемкости этих полимеров. Зависимости весьма схожи. При низких температурах экспериментальная парциальная теплоемкость (кривые A–C) приближается к теоретической парциальной теплоемкости ПНИПА в полностью развернутом состоянии (кривая D), рассчитанной в приближении аддитивных групповых вкладов [13]. Такой результат свидетельствует о том, что в этих условиях почти вся поверхность макромолекулы ПНИПА доступна для растворителя. Подобное поведение, вероятно, должно быть типичным для полимерных клубков в хорошем растворителе. В области фазового перехода парциальная теплоемкость проходила через довольно острый максимум. Изменение имело вид импульсной функции: резкий взлет и плавный спад. Формально такое поведение напоминает изменение теплоемкости в точке фазового перехода второго рода [20].

При высоких температурах парциальная теплоемкость достигала некоторой постоянной величины, которая заметно ниже теплоемкости полимера в полностью развернутом состоянии. Известно, что парциальная теплоемкость полимера в водной среде определяется главным образом гидратационным фактором [21]. Гидратация полярных (гидрофильных) групп снижает теплоемкость, а гидратация неполярных (гидрофобных) – наоборот, повышает ее. При этом эффект "гидрофобной" гидратации значительно превышает эффект "гидрофильной". В таком ключе уменьшение парциальной теплоемкости ПНИПа в результате фазового перехода можно рассматривать как следствие уменьшения числа гидрофобных фрагментов структуры полимера, доступных для молекул воды. Таким образом, можно сделать вывод о существовании гидрофобного "полимерного интерьера" в концентрированной фазе системы.

Таблица 2 свидетельствует о том, что по ряду термодинамических показателей синтезирован-

ные полимеры достаточно близки. В пределах точности определения их низкотемпературная парциальная теплоемкость, а также температура, полуширина и инкремент теплоемкости фазового перехода неразличимы. Существенная разница наблюдается только для энтальпии перехода. Если энтальпия фазового перехода образцов, синтезированных при +60 и –10°С, составляет 52–53 Дж/г, то для образца, синтезированного при +20°С, она равна ~40 Дж/г. Причину этого расхождения трудно понять, основываясь только на полученных термодинамических данных. С одной стороны, заниженная величина энтальпии перехода образца А может свидетельствовать о дефектности гидратной структуры данного полимера при температурах ниже НКТС или о незавершенности формирования гидрофобного интерьера концентрированной фазы. Однако эти предположения противоречат тому, что все изученные полимеры имеют одну и ту же низкотемпературную парциальную теплоемкость C_p, которая является функцией совершенства гидратной структуры полимера, и практически одинаковые инкременты теплоемкости перехода $\Delta_t C_p$, отражающие степень дегидратации полимера в результате фазового перехода. Мы полагаем, что последующее исследование (в частности, с помощью динамических методов ЯМР) гидратной структуры этих полимеров до и после фазового перехода поможет выяснить природу различий в их термодинамическом поведении.

В заключение необходимо отметить, что совокупность полученных разными методами данных свидетельствует о том, что ПНИПА, синтезированный при 60°С по режиму В, хотя и имел наименьшую ММ, проявлял наибольшую термоиндуцируемую агрегационную способность в водном растворе: фазовое расслоение начиналось при самой низкой температуре (табл. 2), протекало наиболее интенсивно (рис. 2) и с наибольшим тепловым эффектом (табл. 2). Таким образом, можно предположить, что конформация макромолекул полимера В, "приобретенная" в процессе роста цепей, находившихся в состоянии плотных глобул, способствовала проявлению указанных особенностей его поведения в растворе при нагревании. Скорее всего, это могло быть следствием даже небольших различий в тактичности цепей полимера В по сравнению с образцами ПНИПА, образование которых протекало в среде "хорошего" растворителя. При этом наиболее благоприятные условия для роста цепей создавались, как оказалось, в неглубоко замороженных растворах НИПА. Интересно, что в случае также обладающего НКТС в водных растворах поли-N-винилкапролактама, полученного нами ранее [22] в таких же трех (А, В и С) режимах проведения синтеза, тенденция была иной: наибольшей ММ обладал полимер В, а наименьшей – С. Таким образом, индивидуальные особенности как исходных амфифильных мономеров, так и продуктов их полимеризации в водных средах при различных фазовых состояниях реакционной массы, позволяют в известной мере управлять характеристиками подобных полимеров, что важно при их использовании, например, в процессах биосепарации [3, 4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schild H.G.* // Progr. Polym. Sci. 1992. V. 17. P. 163.
2. *Platé N.A., Lebedeva T.L., Valuev L.I.* // Polym. J. 1999. V. 31. № 1. P. 21.
3. *Shibayama M., Tanaka T.* // Adv. Polym. Sci. 1993. V. 109. P. 1.
4. *Галаев И.Ю.* // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505.
5. *Tiktopulo E.I., Uversky V.N., Lushchik V.B., Klenin S.I., Bychkova V.E., Ptitsyn O.B.* // Macromolecules. 1995. V. 28. № 22. P. 7519.
6. *Fujishige Sh.* // Polym. J. 1987. V. 19. № 3. P. 297.
7. *Han Ch.K., Bae Y.H.* // Polymer. 1998. V. 39. № 13. P. 2809.
8. *Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Коршак В.В.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 273. № 5. С. 1140.
9. *Егоров В.В., Лейзерович В.С., Сергеев Б.М.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 3.
10. *Lozinsky V.I., Ivanov R.V., Kalinina E.V., Timofeeva G.I., Khokhlov A.R.* // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 17. P. 1441.
11. *Сергеев Г.Б., Батюк В.А.* // Криохимия. М.: Химия, 1978. С. 178.
12. *Boutris C., Chatzi E.G., Kiparissides C.* // Polymer, 1997. V. 38. № 10. P. 2567.
13. *Grinberg V.Y., Dubovik A.S., Kuznetsov D.V., Grinberg N.V., Grosberg A.Y., Tanaka T.* // Macromolecules. 2000. V. 33. № 23. P. 8685.
14. *Takahashi K., Sturtevant J.M.* // Biochemistry. 1981. V. 21. № 20. P. 6185.
15. *Ерусалимский Б.Л.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1977. Т. 3. С. 260.

16. *Schmid R.* // Chem. Monthly. 2001. V. 132. № 11. P. 1295.

17. *Зубов В.П.* // Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия. 1972. Т. 1. С. 609.

18. *Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Телешов Э.Н.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 6. С. 530.

19. *Barabanova A.I., Bune E.V., Gromov A.V., Gromov V.F.* // Eur. Polym. J. 2000. V. 36. № 3. P. 479.

20. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. С. 228.

21. *Makhatadze G.I., Privalov P.L.* // J. Mol. Biol. 1990. V. 213. № 2. P. 375.

22. *Lozinsky V.I., Simenel I.A., Kurskaya E.A., Kulakova V.K., Galaev I.Yu., Mattiasson B., Grinberg V.Y., Grinberg N.V., Khokhlov A.R.* // Polymer. 2000. V. 41. № 17. P. 6507.

Effect of the Phase State of a Reaction System on the Properties of Poly(N-isopropylacrylamide) Synthesized in an Aqueous Medium

V. I. Lozinsky*, E. V. Kalinina*, O. I. Putilina*, V. K. Kulakova*, E. A. Kurskaya*, A. S. Dubovik, and V. Ya. Grinberg****

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

***Emanuel' Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The effect of the phase state of the reaction mixture on the properties of poly(N-isopropylacrylamide) synthesized by free-radical polymerization initiated by a redox system in the aqueous medium at three temperatures: 20 (homogeneous solution), 60 (precipitation polymerization), and −10°C (cryopolymerization in a moderately frozen system) was studied. The synthesized polymers were examined by the methods of capillary viscometry, size-exclusion chromatography, NMR spectroscopy, thermonephelometry, and high-sensitivity DSC. The polymer produced by cryopolymerization was found to exhibit the highest molecular mass. However, the highest thermally induced aggregation ability in aqueous solutions is demonstrated by the polymer synthesized at 60°C, that is, above the LCST. It is assumed that this behavior is related to the conformational features "acquired" by the polymer during the growth of chains occurring in the state of dense globules.