

УДК 541.64:542.952

# СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ– N-ВИНИЛПИРРОЛИДОН И N,N-ДИЭТИЛАКРИЛАМИД–N,N-ДИМЕТИЛАКРИЛАМИД: ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ИХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ<sup>1</sup>

© 2007 г. Ю. М. Попков, Б. И. Нахманович, Ф. Х. Чибирова,  
Е. В. Бунэ, А. А. Арест-Якубович

Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 12.12.2006 г.

Принята в печать 01.02.2007 г.

С целью изучения факторов, влияющих на термочувствительность водорастворимых полимеров, исследовали сополимеризацию двух пар мономеров: N-винилкапролактам–N-винилпирролидон и N,N-диэтилакриламид–N,N-диметилакриламид, в каждой из которых первый сомономер дает термочувствительный полимер, а второй – полимер, растворимый в воде вплоть до температуры кипения. Найдено, что во всех случаях при введении второго (более гидрофильного) мономера величина температуры фазового разделения в водном растворе сополимера монотонно повышается, причем на начальном участке рост происходит сравнительно медленно и резко ускоряется при введении свыше 40–50 мол. % второго мономера. Кривые зависимости температура фазового разделения–состав сополимера для сополимеров N,N-диэтилакриламид–N,N-диметилакриламид изо- и гетеротактической структуры, синтезированных анионной полимеризацией, мало различаются между собой. В то же время сополимерам обоих типов, полученным радикальной полимеризацией, соответствуют более крутые кривые, что может быть связано с высоким содержанием в них синдиотактической структуры, однако в целом изменение пространственной структуры сополимера влияет на величину температуры фазового разделения в меньшей степени, чем присутствие звеньев более гидрофильного мономера. Введение относительно небольшого (~20–25 мол. %) количества менее гидрофильного мономера позволяет придать термочувствительность таким полимерам, как поливинилпирролидон или ПДМА, которые в чистом виде этим свойством не обладают.

Термочувствительные полимеры, обладающие НКТР в водных растворах, относятся к числу наиболее важных видов водорастворимых полимеров. Они находят разнообразное применение в медицине, биотехнологии и ряде других областей и в связи с этим в последнее время привлекают заметное внимание исследователей [1, 2]. Вместе с тем для большинства известных представителей этого вида полимеров, таких как поли-N-винилкапролактам (ПВКЛ), поли-N,N-диэтилакрила-

мид (ПДЭА), поли-N-изопропилакриламид, величины температуры фазового разделения  $T_{\text{ф.р.}}$ , по достижении которой полимер выпадает из водного раствора, лежат в весьма узких пределах (32–40°C). Расширение этого интервала является важной и интересной задачей.

Одним из наиболее очевидных, но тем не менее малоисследованным способом решения данной задачи является сополимеризация. Из общих соображений можно ожидать, что сополимеризация с менее гидрофильным мономером приведет к снижению  $T_{\text{ф.р.}}$ , а с более гидрофильным – к ее повышению. Первый путь для полимеров, имеющих  $T_{\text{ф.р.}}$  в указанных выше пределах, оставляет мало возможностей для ее регулирования и пото-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 03-03-32930 и 06-03-32505) и программы IPP (DOE, проект 1059).

E-mail: [arest@cc.nifhi.ac.ru](mailto:arest@cc.nifhi.ac.ru) (Арест-Якубович Александр Аронович).

му практически не исследовался; второй представляется более интересным.

Следуя таким путем, мы изучили сополимеризацию двух пар мономеров: N-винилкапролактам (ВКЛ)–N-винилпирролидон (ВП) и N,N-диэтилакриламид (ДЭА)–N,N-диметилакриламид (ДМА), в каждой из которых первый сомономер дает термочувствительный полимер, а второй – полимер, растворимый в воде вплоть до температуры ее кипения. Такой выбор определялся двумя факторами. Во-первых, исследованные пары представляют собой два наиболее распространенных типа термочувствительных полимеров – поли-N-виниламиды и поли-N-(ди)алкилзамещенные акриламиды; во-вторых, способность ДЭА и ДМА не только к радикальной, но и к анионной полимеризации давала возможность получить сополимеры разной пространственной структуры и оценить влияние этого фактора.

Сополимеризации ВКЛ и ВП посвящено несколько статей Кирша с сотрудниками [3–7]. В них определены константы сополимеризации, а также исследована способность сополимеров к образованию комплексов с флуоресцентными агентами и некоторыми другими веществами. В одной из статей указывается, что при введении до 15 мол. % ВП величина  $T_{\text{ф.р}}$  практически не изменяется и остается на уровне ПВКЛ ( $\sim 40^\circ\text{C}$ ) [5]. Однако систематического исследования зависимости термочувствительности от состава сополимеров в этих работах не проводилось. Сополимеризация алкилакриламидов изучалась в работах Zhu с сотрудниками [8–10]. В них приведены кривые зависимости  $T_{\text{ф.р}}\text{--состав сополимера}$  для нескольких пар мономеров данного типа, в том числе для пары ДЭА–ДМА. Однако эти результаты получены только для радикальной полимеризации и соответственно характеризуют полимеры только одной пространственной структуры. В то же время ранее на примере анионной полимеризации ДЭА было показано, что пространственная структура полимера, которую можно варьировать, изменяя природу противоиона, заметно влияет на его  $T_{\text{ф.р}}$  [11, 12]. Поэтому представляло интерес исследовать свойства сополимеров ДЭА–ДМА, полученных с разными инициаторами, и сравнить их со свойствами радикальных сополимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики очистки мономеров (ВКЛ, ВП, ДЭА, ДМА) и растворителей (изопропанол и ТГФ), а также проведения радикальной и анионной полимеризации описаны ранее в статьях [4] и [12] соответственно.

Сополимеризацию ВКЛ с ВП проводили в среде кипящего изопропанола в присутствии 2 мас. % *трет*-бутилпероксида. Полученные сополимеры имели  $[\eta] = 0.12\text{--}0.14 \text{ дL/g}$  (вода,  $25^\circ\text{C}$ ), что для гомополимера ВКЛ соответствует  $M = (25\text{--}30) \times 10^3$  [13]. Сополимеризацию ДЭА–ДМА проводили в ТГФ в присутствии двух анионных инициаторов – дифенилгексиллития (ДФГ-Li) и его комплекса с триэтилалюминием (ДФГ-LiAl). Первый инициатор получали реакцией *n*-бутиллития с небольшим избытком 1,1-дифенилэтилена (мольное отношение  $\sim 1 : 1.2$ ), для получения второго ДФГ-Li непосредственно перед введением в мономерную смесь смешивали с раствором триэтилалюминия в отношении 1 : 2. С немодифицированным инициатором высокий выход сополимера достигается за несколько секунд при  $-50^\circ\text{C}$ , с менее активным литийалюминиевым комплексом процесс длится до 10 мин при комнатной температуре.

Величину  $T_{\text{ф.р}}$  определяли путем измерения оптической плотности 0.5%-ного водного раствора при длине волны 500 нм при скорости нагревания 0.5 К/мин. За температуру перехода принимали точку перегиба на кривой зависимости оптической плотности от температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов по исследованию зависимости величины  $T_{\text{ф.р}}$  от состава сополимеров, образующихся при радикальной сополимеризации ВКЛ–ВП и анионной сополимеризации ДЭА–ДМА с различными инициаторами, представлены соответственно на рис. 1 и 2. Для сравнения на рис. 2 приведены также литературные данные, полученные при радикальной сополимеризации этих же мономеров [8]. Видно, что во всех случаях введение более гидрофильного мономера, как и следовало ожидать, приводит к монотонному возрастанию величины  $T_{\text{ф.р}}$ . При этом экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые, рассчитанные в соответствии с

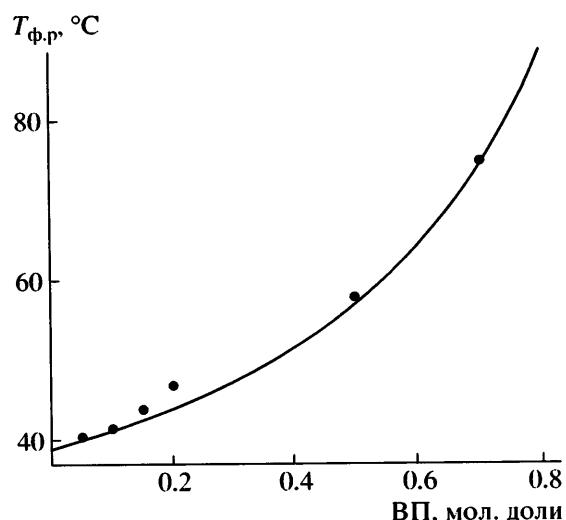


Рис. 1. Зависимость величины  $T_{\phi,p}$  от состава сополимера ВКЛ–ВП.

предложенным для замещенных акриламидов уравнением (1) [8]

$$T_{\phi,p} = \frac{\mu_1 T_1 + K \mu_2 T_2}{\mu_1 + K \mu_2}, \quad (1)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – мольные доли сомономеров,  $T_1$  и  $T_2$  – температуры выпадения их гомополимеров,  $K$  – весовой коэффициент, учитывающий влияние звеньев второго сомономера; индекс “1” относится к менее гидрофильному (термочувствительному) компоненту.

Соблюдение уравнения (1) предполагает статистическое распределение мономерных звеньев в цепи сополимера. Для системы ВКЛ–ВП это следует из экспериментально найденной близости констант сополимеризации ( $r_{\text{ВКЛ}} = 1.7$ ,  $r_{\text{ВП}} = 2.8$  [4]), для системы ДЭА–ДМА, как уже отмечалось в литературе [8], такое допущение может быть принято, исходя из сходства химического строения сомономеров. Очевидно, что величина

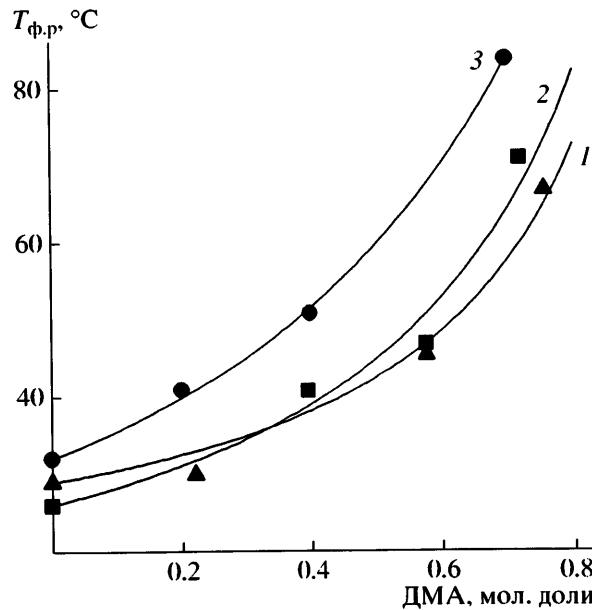


Рис. 2. Зависимость величины  $T_{\phi,p}$  от состава сополимеров ДЭА–ДМА, образующихся при анионной полимеризации с ДФГ–Li (1) и с ДФГ–LiAl (2), а также при радикальной полимеризации (3) [8].

$T_2$  не может быть определена экспериментально в обычных условиях. Для поли-*N*-винилпирролидона (ПВП) принято приведенное в литературе значение 170  $^{\circ}\text{C}$  [1]; для различных стереоизомеров ПДМА величина  $T_2$  была получена математической обработкой соответствующих экспериментальных кривых.

Рассчитанные значения температуры  $T_2$  и константы  $K$  приведены в таблице. Было найдено, что величины констант  $K$  во всех исследованных случаях близки и лежат в пределах 0.1–0.2. Сходство зависимостей, полученных с двумя парами мономеров, относящимися к разным химическим типам, и близость численных значений константы взаимодействия  $K$  свидетельствуют об общем характере явления, связанного с тем, что введе-

Величины параметров  $T_2$  и  $K$  (по уравнению (1)) для сополимеров ВКЛ–ВП и ДЭА–ДМА, полученных в различных условиях

Сомономеры	Инициирование	Преобладающая структура сополимера	$T_2$ , $^{\circ}\text{C}$	$K$
ВКЛ–ВП	Радикальное	Смесь синдио- и гетеротактической	170 [1]	0.16
ДЭА–ДМА	Радикальное	Смесь синдио- и гетеротактической	186	0.22
	Анионное, ДФГ–Li	Изотактическая	210	0.08
	Анионное, ДФГ–LiAl	Гетеротактическая	200	0.12

ние более гидрофильных звеньев второго мономера нарушает гидрофобное взаимодействие в цепи термочувствительного полимера и тем самым препятствует его выпадению. Пологий начальный участок кривых зависимостей  $T_{\text{ф.р}} - \mu_2$ , соответствующий низким значениям константы  $K$ , можно рассматривать как указание на то, что существует некоторая минимальная последовательность звеньев мономера  $M_1$ , обуславливающая сохранение термочувствительности полимера. При превышении некоторой пороговой величины  $\mu_2$  последовательности  $M_1$  разбиваются на все более мелкие участки и начинается быстрый рост  $T_{\text{ф.р}}$  вплоть до полной растворимости сополимера.

Полученные данные позволяют сделать также некоторые выводы о влиянии пространственной структуры сополимеров, несмотря на недостаток сведений в этой области. В книге [1] указывается, что ПВКЛ имеет почти чистую синдиотактическую структуру, в то время как ПВП содержит примерно равное количество *синдио-* и *гетеро-*структур при ~20% изотактики. На примерах ПДЭА и ПДМА известно, что использованные в работе анионные инициаторы дают полимеры разного пространственного строения. ДФГ-Li образует полимеры с преобладанием изотактической структуры (50–60% *изо*-триад в ПДМА [14, 15] и ~60% в ПДЭА [11]), в то время как оба полимера, полученные с литий-алюминиевым комплексом, содержат до 70–80% *гетеро*-триад [12]. Структура полимеров диалкилакриламидов, образующихся при радикальной полимеризации, менее исследована. С большой степенью вероятности можно утверждать, что изотактическая структура в них практически отсутствует (менее 3% в ПДМА по статье [14]). В ранней работе [16] указывалось, что радикальный ПДМА имеет преимущественно синдиотактическую структуру (содержание *мезо*-диад составляло 10%, что при полном отсутствии изотактики соответствует 80%-ному содержанию *синдио*-триад). Согласно спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ , приведенным в более поздней работе [14], такой полимер содержит смесь *синдио*- и *гетеро*-структур, хотя количественных оценок в этой работе не приводится из-за плохого разрешения сигналов. Согласно сообщению [17], радикальный ПДЭА также имеет высокое (50–60%) содержание синдиотактической структуры.

Рассматривая экспериментальные результаты с учетом приведенных выше соображений, можно отметить, что для анионных сополимеров ДЭА–ДМА изо- и гетеротактической структуры характер кривых и величины констант  $K$  мало отличаются между собой. В то же время для сополимеров обоих типов (ДЭА–ДМА и ВКЛ–ВП), синтезированных радикальной полимеризацией, получены заметно более высокие значения  $K$  и соответственно более крутые кривые  $T_{\text{ф.р}} - \mu_2$ , чем для анионных. Естественно предположить, что эти различия связаны с высоким содержанием синдиотактических структур в радикальных сополимерах. По-видимому, в синдиотактических полимерах минимальная величина отрезка цепи, необходимая для придания полимеру термочувствительности, больше, чем в изо- и гетеротактических, поэтому их  $T_{\text{ф.р}}$  начинает расти уже при меньшем содержании второго сомономера.

Приведенные выше результаты показывают, что величину температуры фазового разделения в водных растворах термочувствительного полимера можно эффективно регулировать введением в его цепь звеньев более гидрофильного мономера, а также (в несколько меньшей степени) изменением пространственной структуры (ко)полимера. Другой важный вывод из полученных данных состоит в том, что введение относительно небольшого (~20–25 мол. %) количества звеньев менее гидрофильного мономера позволяет придать термочувствительность таким полимерам, как ПВП или ПДМА, которые в чистом виде этим свойством не обладают.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кириш Ю.Э. Поли-*N*-винилпирролидон и другие поли-*N*-виниламиды. М.: Наука, 1998.
- Aseyev V.O., Tenhu H., Winnik F.M. // Adv. Polym. Sci. 2006. V. 196. P. 1.
- Сусь Т.А., Карапутадзе Т.М., Байрамов Ю.Ю., Казарин Л.А., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 439.
- Скорикова Е.Е., Карапутадзе Т.М., Овсепян А.М., Аксенов А.И., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 11. С. 869.
- Yanul N.A., Kirsh Yu.E., Anufrieva E.V. // J. Thermal Analysis Calorimetry. 2000. V. 62. № 1. P. 7.

6. Ануфриева Е.В., Krakovjak M.G., Шевелева Т.В., Луцник В.Б., Громова Р.А., Паутов В.Д., Кирш Ю.Э., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 11. С. 1837.
7. Anufrieva E.V., Gromova R.A., Kirsh Y.E., Yanul N.A., Krakovjak M.G., Lushchik V.B., Pautov V.D., Sheveleva T.V. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 2. P. 323.
8. Liu H.Y., Zhu X.X. // Polymer. 1999. V. 40. № 25. P. 6985.
9. Liu H.Y., Zhu X.X. // Polym. Prepr. 2000. V. 41. № 1. P. 998.
10. Zhu X.X., Avoce D., Liu H.Y., Benrebohm A. // Macromol. Symp. 2004. V. 207. P. 187.
11. Kobayashi M., Ishizone T., Nakahama S. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 12. P. 4411.
12. Нахманович Б.И., Урман Я.Г., Кристальныи Э.В., Арест-Якубович А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 6. С. 978.
13. Eisele M., Burchard W. // Macromol. Chem. Phys. 1990. V. 191. № 1. P. 169.
14. Xie X., Hogen-Esch T.E. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 5. P. 1746.
15. Nakhmanovich B.I., Urman Ya.G., Arest-Yakubovich A.A. // Macromol. Chem. Phys. 2001. V. 202. № 8. P. 1327.
16. Huang S.S., McGrath J.E. // Polym. Prepr. 1983. V. 24. № 2. P. 138.
17. Freitag R., Baltes T., Eggert M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1994. V. 32. № 15. P. 3019.

## Copolymerization in N-Vinylcaprolactam–N-Vinylpyrrolidone and N,N-Diethylacrylamide–N,N-Dimethylacrylamide Systems: The Effect of Composition and Spatial Structure of Copolymers on Their Temperature Sensitivity

**Yu. M. Popkov, B. I. Nakhmanovich, F. Kh. Chibirova,  
E. V. Bune, and A. A. Arest-Yakubovich**

*Karpov Institute of Physical Chemistry,  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia  
e-mail: arest@cc.nifhi.ac.ru*

**Abstract**—Factors that affect the temperature-responsive properties of water-soluble polymers were revealed by studying the copolymerization of two pairs of monomers: N-vinylcaprolactam–N-vinylpyrrolidone and N,N-diethylacrylamide–N,N-dimethylacrylamide. In each pair, the first monomer forms a temperature-responsive polymer and the second gives a polymer soluble in water up to the boiling point. It was found that, in all cases, the addition of the second (more hydrophilic) monomer resulted in a monotonic increase in the phase separation temperature in an aqueous copolymer solution, with the temperature rise being comparatively slow in the initial stage and sharply accelerating after the addition of more than 40–50 mol % second monomer. The phase-separation temperature versus copolymer composition curves for N,N-diethylacrylamide–N,N-dimethylacrylamide copolymers of iso- and heterotactic structure synthesized via anionic polymerization are rather similar. At the same time, the copolymers of both types prepared via radical polymerization are characterized by steeper curves, a pattern that may be due to a high content of the syndiotactic structure, however, changes in the copolymer spatial structure have a lesser effect on the phase separation temperature than the presence of units of a more hydrophilic monomer. The addition of a relatively low amount (20–25 mol %) of a less hydrophilic monomer imparts temperature sensitivity to polymers, such as polyvinylpyrrolidone or polydimethylacrylamide, that do not possess this property in the pure form.