

УДК 541.64

П.И. УРКИМБАЕВА

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИЭТИЛАКРИЛАТА

Радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилакрилата с метилакрилатом, а также с бутилакрилатом получены новые водорастворимые сополимеры (СПЛ). Определены составы СПЛ и константы сополимеризации. Установлено, что для водных растворов СПЛ характерно наличие нижней критической температуры растворения (НКТР), значение которой зависит от гидрофильно-гидрофобного баланса макрочепей. Для новых СПЛ изучены интерполимерные реакции в водных растворах с поликарболовой кислотой (ПАК). Методами турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии определены критические значения pH комплексообразования.

В последние годы среди водорастворимых полимеров особое внимание исследователей привлекают термочувствительные полимеры, водные растворы которых обладают нижней критической температурой растворения (НКТР). Многие из них уже в настоящее время начинают эффективно использоваться в биомедицине для обеспечения контролируемой доставки лекарственных веществ, в тканевой инженерии, пищевой индустрии, электронике и т.д. Однако круг доступных термочувствительных полимеров весьма ограничен, причем основная часть публикаций посвящена поли-N-изопропилакриламиду, в значительно меньшей степени исследованы полимеры поли-N-винилкапролактама и поли-винилметилового эфира [1]. В настоящей работе для синтеза новых термочувствительных полимеров использован подход, основанный на сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать соотношение гидрофильных и гидрофобных звеньев в макрочепях и, соответственно, температуру фазовых переходов в системе полимер-вода в широких пределах [2]. Существенно, что для таких сополимеров (СПЛ) в качестве исходных могут быть использованы мономеры, гомополимеры которых в водных растворах не обладают НКТР. В данной работе в качестве гидрофильных мономеров для синтеза стимулчувствительных сополимеров (СПЛ) использованы 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), в качестве гидрофобных – метилакрилат (МА) и бутилакрилат (БА).

### Экспериментальная часть

Мономеры ГЭА, МА, БА производства фирмы «Aldrich Chemical Co» (США) с содержанием основного продукта 99% очищали двукратной вакуумной перегонкой в токе аргона.

ПАК со средневесовой молекулярной массой  $2.5 \times 10^5$ , производства фирмы «Aldrich Chemical Co» (США) использовали без дополнительной очистки.

СПЛ ГЭА-МА и ГЭА-БА синтезировали методом радикальной полимеризации при температуре 333 К в присутствии инициатора динитрила азобис-изо-масляной кислоты. Реакционную смесь предварительно продували аргоном. После выделения и очистки СПЛ сушили в вакуумном шкафу при комнатной температуре до постоянной массы.

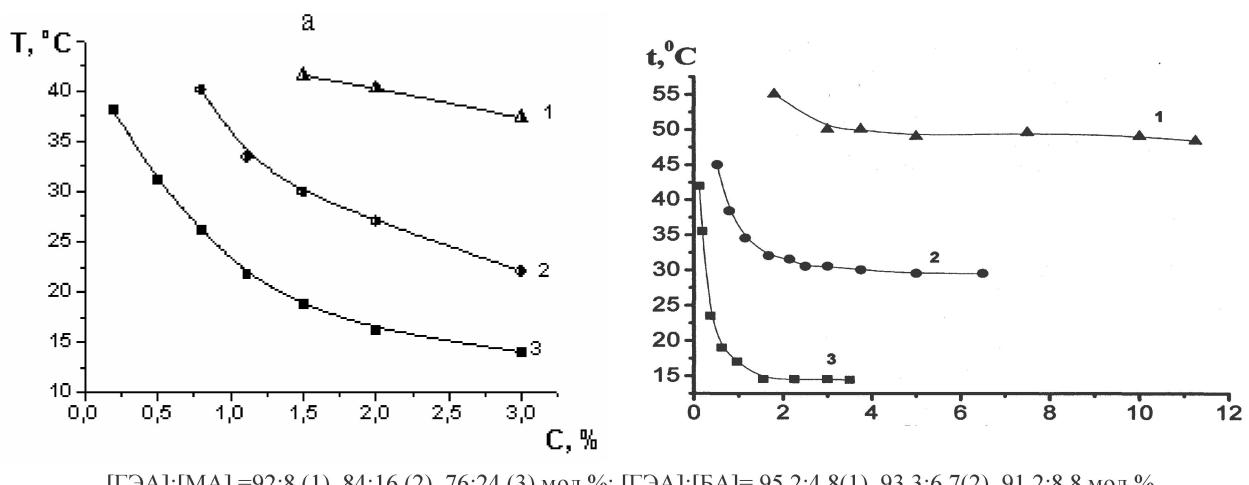
Составы СПЛ определяли методом ЯМР( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )-спектроскопии (ЯМР-спектрометр Bruker ARX300 (Германия).

Кинетику сополимеризации изучали методом дилатометрии.

Оптическую плотность растворов СПЛ измеряли на спектрофотометре «UV-2401PC» («Shimadzu», Япония) при  $\lambda=400$  нм, терmostатирование осуществляли с помощью термоэлектронного регулятора кювет «CPS-240A Shimadzu» (Япония).

pH растворов определяли на цифровом иономере «Ion Meter 3345» (Jenway LTD., UK) и регулировали добавлением небольших количеств 0.1 М растворов HCl или NaOH.

Люминесцентные спектры растворов полимеров и их комплексов в присутствии люми-



[ГЭА]:[МА] = 92:8 (1), 84:16 (2), 76:24 (3) мол.%; [ГЭА]:[БА] = 95,2:4,8(1), 93,3:6,7(2), 91,2:8,8 мол.%.

Рис. 1. Фазовая диаграмма растворимости сополимеров ГЭА-МА (а) и ГЭА-БА (б)

нофора пирена записывали с помощью спектрофотометра «Perkin-Elmer LS 55» (Великобритания).

### Результаты и их обсуждение

Для оценки относительной активности исходных реагентов в радикальной сополимеризации методом дилатометрии была исследована кинетика процесса. Установлено, что в исследуемых системах ГЭА-МА скорость сополимеризации снижается с увеличением концентрации гидрофобных компонентов в исходной мономерной смеси (ИМС), что свидетельствует о более высокой реакционной способности ГЭА по сравнению с МА. В то время, скорость сополимеризации в системе ГЭА-БА практически не зависит от ИМС.

Состав полученных новых сополимеров определен методом ЯМР(<sup>1</sup>H) спектроскопии, с использованием дейтерированных растворителей на ЯМР-спектрометре Bruker ARX300 (Германия) при частоте 300 МГц. В качестве внутреннего эталона был использован тетраметил силан. Качественный состав сополимера был подтвержден, также, методом ИК-спектроскопии, на спектрометре FTIR Satellite "Mattson" (США) в таблетках из KBr.

Обработка данных по составам сополимеров, выделенных на начальной стадии конверсии (до 10 масс.%) с использованием уравнений Майо-Льюиса и Файнмана-Росса показала, что для сомономеров ГЭА и МА характерны следующие константы сополимеризации:  $r_1=1,1$  (ГЭА)

и  $r_2=0,8$  (МА). Это указывает на более высокую реакционную способность ГЭА по сравнению с МА. Для системы сомономеров ГЭА и БА константы сополимеризации близки к единице и равны для  $r_1=0,97$  (ГЭА) и  $r_2=0,95$  (БА). Следовательно, ГЭА и БА проявляют практически одинаковую реакционную способность и для них характерна «азеотропная» сополимеризация.

Как известно, макромолекулы термочувствительных полимеров должны содержать в своей структуре функциональные гидрофильные группы, обеспечивающие растворимость в воде, а также гидрофобные фрагменты. С повышением температуры усиливаются гидрофобные взаимодействия и в системе термочувствительный полимер – вода реализуется возможность возникновения различного рода критических явлений: для линейных макромолекул это выражается в расслоении на две фазы -обогащенную и обедненную полимером.

Методом турbidиметрии исследовано влияния температуры на растворимость СПЛ ГЭА-МА и СПЛ ГЭА-БА в воде. Установлено, что с увеличением температуры, при достижении ее определенного значения наблюдается достаточно резкое повышение мутности раствора, свидетельствующее о фазовом расслоении, обусловленным ухудшением термодинамического качества растворителя. На основе полученных данных были построены фазовые диаграммы полимер-вода (рис.1), из которых следует, что водные растворы новых СПЛ характеризуются наличием нижней критической температурой ра-

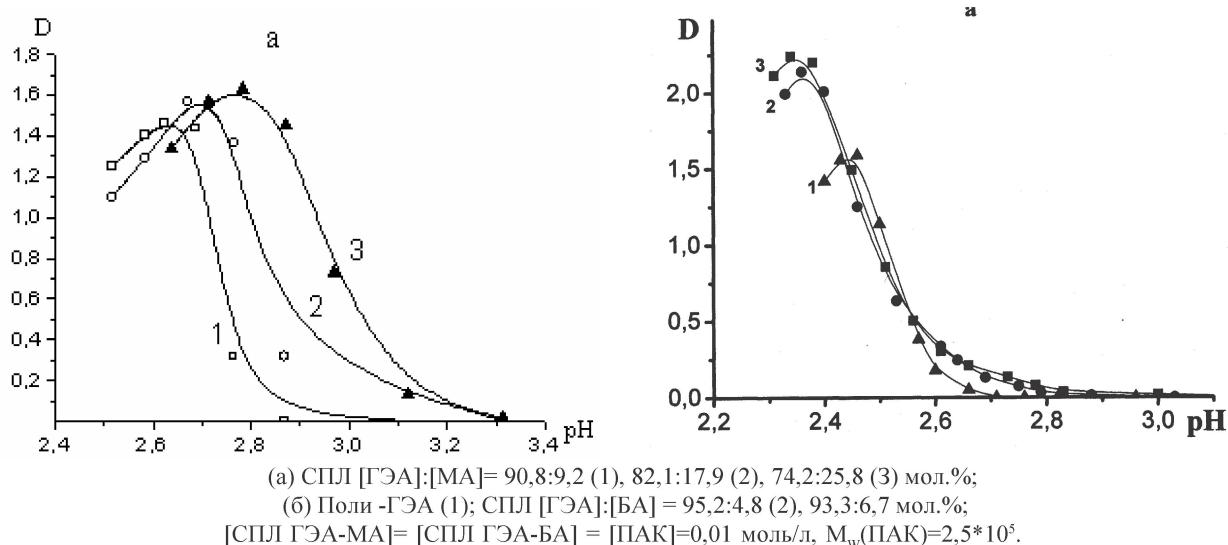


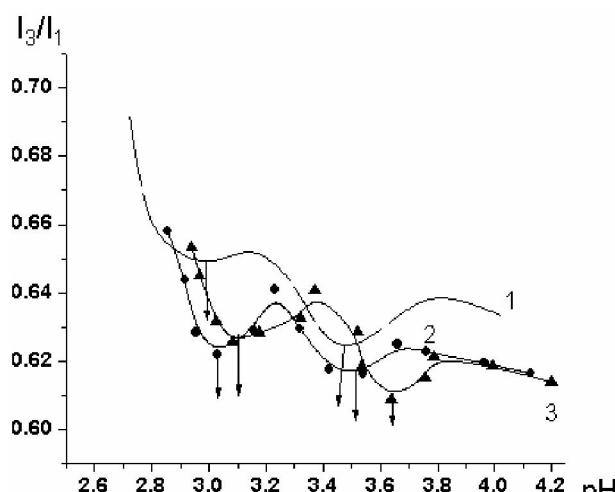
Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов сополимера ГЭА-МА (а) и ГЭА-БА (б) с ПАК от pH среды

створения (НКТР). Значение НКТР зависит от состава СПЛ, при этом система с большим содержанием гидрофобного компонента (МА и БА) претерпевает фазовое расслоение при более низких температурах. Необходимо отметить, что для водных растворов поли-ГЭА с повышением температуры фазовое расслоение не наблюдается, а поли-МА и -БА в воде практически не растворим. Следовательно, наличие НКТР для СПЛ ГЭА обусловлено определенным сочетанием гидрофильных и гидрофобных звеньев в структуре сополимера. Гидрофильные звенья ГЭА обеспечивают растворимость СПЛ в воде, а звенья МА и БА участвуют в гидрофобных взаимодействиях, которые усиливаются с повышением температуры и способствуют фазовому расслоению водного раствора СПЛ.

Для новых СПЛ ГЭА-МА, -БА исследованы интерполимерные взаимодействия с полиакриловой кислотой (ПАК). Показано, что смешение растворов данных полимеров сопровождается экстремальным повышением мутности и снижением приведенной вязкости раствора, что свидетельствует о формировании в этих условиях интерполимерных комплексов (ИПК), образованных кооперативной системой водородных связей и имеющих более компактную конформацию по сравнению с исходными полимерными компонентами. При этом установлено, что положение экстремумов на кривых титрования, указывающее на соотношение компонентов в поликомплексе, зависит от состава сополимеров.

Известно, что критическая величина pH комплексообразования ( $pH_{\text{крит}}$ ) может быть использована в качестве критерия способности системы неионогенный полимер-поликарбоновая кислота к образованию поликомплексов [3]. Чем выше величина pH комплексообразования, тем большей комплексообразующей способностью обладает неионогенный сополимер по отношению к поликарбоновым кислотам. В данной работе величины  $pH_{\text{крит}}$  для сополимеров ГЭА-МА и ГЭА-БА различного состава были определены методом турбидиметрии и люминесцентной спектроскопии. Из рисунка 2 видно, что при достижении кислотности среды, соответствующей  $pH_{\text{крит}}$ , наблюдается резкое помутнение в системе полимер-вода, что свидетельствует о межфазном расслоении, обусловленным формированием ИПК. При этом с повышением содержания гидрофобных звеньев МА в структуре СПЛ ГЭА-МА, критические значения pH комплексообразования в системах СПЛ – ПАК сдвигаются в область больших значений. Это указывает на то, что увеличение содержания гидрофобного компонента в составе СПЛ способствует повышению их комплексообразующей способности в системе неионный полимер-ПАК. Наличие БА в структуре сополимера существенно не влияет на  $pH_{\text{крит}}$  комплексообразования с ПАК, она лишь незначительно смещается в область больших значений.

В работе с использованием люминесцентной спектроскопии исследовано влияния pH на обра-



СПГ [ГЭА]:[МА] = 92,2:7,8 (1), 84,1:15,9(2), 76,5:23,5 (3)  
мол.%  
[СПГ ГЭА-МА] = [ПАК]=0,01М,  $M_w$  (ПАК)= $2,5 \cdot 10^5$ ;

Рис. 3. Данные люминесцентной спектроскопии по влиянию pH на отношение интенсивности вибрационных пиков  $I_3/I_1$  в системе СПГ ГЭА-МА/ПАК в зависимости от состава сополимера

зование поликомплексов СПГ ГЭА-МА с ПАК в водных растворах [3]. В качестве люминесцентной метки был использован пирен. Из-за наличия в своей структуре сопряженной системы бензольных колец пирен сильно поглощает в УФ-диапазоне и начинает флюоресцировать в области 350-500 нм. О протекании процессов, связанных с изменением полярности среды, принято судить по величине отношения интенсивностей третьего вибрационного пика к первому ( $I_1$  при 373.0 нм,  $I_3$  при 383.5 нм), полученных из люминесцентных спектров водных растворов веществ в присутствии пирена.  $I_3/I_1$  (далее относительная интенсивность) для пирена, солюбилизированного дистиллированной водой, составляет 0.60-0.64 [4]. Увеличение относительной интенсивности, как правило, свидетельствует об усилении гидрофобных взаимодействий в жидкой фазе, что позволяет использовать данное свойство при изучении реакций полимеров, сопровождающихся блокировкой гидрофильных групп и образованием гидрофобных доменов, солюбилизирующих пирен в большей степени.

Из рисунка 3 видно, что на кривой зависимости  $I_3/I_1$ -pH, полученной из данных люминесцентной спектроскопии для эквимолярного раствора СПГ ГЭА-МА/ПАК, вполне отчетливо

проявляются 2 минимума. При этом первый минимум, который можно обозначить как  $pH_{krit.1}$ , расположен в области более низких значений pH и его величина соответствует критическому значению комплексообразования  $pH_{krit.}$ , найденному из данных турбидиметрии. Ниже  $pH_{krit.1}$  образуются гидрофобные частицы ИПК, солюбилизирующие пирен, при этом, как и следовало ожидать, значения  $I_3/I_1$  увеличиваются.

Сложный переход обнаруживается выше значения  $pH_{krit.1}$ , найденного из данных турбидиметрии, а именно, при постепенном повышении pH относительная интенсивность сначала падает до минимального значения, затем повышается и снова снижается. Можно полагать, что в области pH между двумя минимумами имеет место еще одна перестройка структуры, вероятно, связанная с образованием промежуточных продуктов взаимодействия СПГ с ПАК. Из полученных данных видно, что в области второго минимума имеет место формирование ассоциатов с ярко выраженной гидрофильностью по природе еще более гидрофильных, нежели отдельно взятые исходные полимеры.

На основании полученных данных, а также результатов исследований системы полиэтиленоксид-ПАК, проведенных ранее авторами [5] методом люминесцентной спектроскопии, можно сделать вывод о существовании критического явления, для которого наблюдается переход «гидрофильный ассоциат – физическая смесь полимеров». В качестве критерия такого перехода может служить величина второй критической pH комплексообразования ( $pH_{krit.2}$ ). Следовательно, можно констатировать, что для систем неионный полимер-ПАК существует два типа критических pH комплексообразования ( $pH_{krit.1}$  и  $pH_{krit.2}$ ), определяющих конформационное состояние комплементарных макромолекул в процессе комплексообразования. Значение  $pH_{krit.1}$  практически совпадает с  $pH_{krit.}$  комплексообразования, определяемой из данных турбидиметрии. Значение  $pH_{krit.2}$  соответствует второму минимуму на кривой зависимости  $I_3/I_1$ -pH, наличие которого свидетельствует о формировании ассоциатов с ярко выраженной гидрофильностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Галаев И.Ю. «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине // Успехи химии. 1995. 64 (5).

2. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkaliева G.T., Shmakov S.N., Khutoryanskiy V.V., Lee S.C., Park K. Novel Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymer based on 2-hydroxyethyl acrylate and Vinyl Butyl Ether and Their Interactions with Poly(acrylic acid) // J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 2006, V. 44, P. 195-204.

3. Oyama H.T., Tang W.T., Frank C.W. Effect of hydrophobic interaction in the poly(methacrylic acid)/pyrene-end-labeled poly(ethylene glycol) complex // Macromolecules – 1987. – V.20. – P.1839-1847.

4. Kalyanasundaram, K., & Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems // J. Am. Chem. Soc. – 1977. – V.99. – P.2039–2044

5. Khutoryanskiy V.V., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Mun G.A. pH Effects in the Complex Formation and Blending of Poly(acrylic acid) with Poly(ethylene oxide), Langmuir, 2004, 20, 3785-3790.

### Резюме

Метилакрилаттын 2-гидроксиэтилакрилатпен, сонымен катар радикалды сополимерленүй арқылы жана суда еритін сополимерлер (СПЛ) алынған. СПЛ құрамы мен сополимерлену константалары табылған. СПЛ сулы

ерітінділеріне төменгі критикалық еру температурасы (TKET) тән және оның мәні макротізбектегі гидрофильді-гидрофобты баланска, қоршаған ортаның иондық құшіне тәуелді екені анықталған. Жаңа СПЛ үшін полиакрил қышқылының сулы ерітінділердегі интерполимерлі реакциялары зерттелген. Турбидиметрия және люминесценттік спектроскопия әдісі арқылы pH комплекс пайда болуының ауыспалы мағынасы анықталған.

### Summary

New water-soluble copolymers (CPL) were obtained by radical copolymerization of 2-hydroxyethylacrylate with methylacrylate and also with butylacrylate. Composition of CPL and constants of copolymerization were determined. It was obtained that aqueous solutions of CPL have low critical temperature of dissolving (LCTD) and its value depends on hydrophilic-hydrophobic balance of macro chains. Interpolymeric reactions in aqueous solutions with polyacrylic acid (PAA) were studied for new CPL. Critical values of pH of complex formation were found by turbidimetry and luminescent spectroscopy.