

К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ  
А.Б. ЗЕЗИНА

УДК 541.64:539.2:547.39

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В БУФЕРНЫХ РАСТВОРАХ  
ПОЛИ-N-[2-(ДИЭТИЛАМИНО)-ЭТИЛ]АКРИЛАМИДА  
ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH СРЕДЫ

© 2020 г. М. А. Симонова<sup>a,\*</sup>, А. Р. Хайруллин<sup>a</sup>, В. О. Тюрина<sup>b</sup>, А. П. Филиппов<sup>a</sup>,  
А. Ю. Садиков<sup>c,d</sup>, Д. М. Каморин<sup>c,d</sup>, С. И. Каморина<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

<sup>b</sup> Высшая школа технологии и энергетики  
198095 Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4, Россия

<sup>c</sup> Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева  
603950 Нижний Новгород, ул. Минина, 24, Россия

<sup>d</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

\*e-mail: mariasimonova1983@mail.ru

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

После доработки 13.08.2019 г.

Принята к публикации 29.08.2019 г.

Методом радикальной полимеризации синтезирован термо- и pH-чувствительный поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламид. Молекулярная масса образца составляла  $18 \times 10^3$ . Буферные растворы синтезированного полимера исследованы методами рассеяния света и турбидиметрии в интервалах pH от 7.00 до 13.00 и концентрации от 0.00020 до 0.0080 г/см<sup>3</sup>. Установлено, что при pH  $\geq 7$  с повышением температуры в растворах поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида наблюдается структурно-фазовый переход. Температуры фазового расслоения снижаются с ростом концентрации раствора и увеличением pH.

DOI: 10.31857/S2308112020010113

## ВВЕДЕНИЕ

Замещенные полиакриламиды широко используются в различных областях науки и техники. Это связано с тем, что они имеют ряд важных преимуществ по сравнению с другими активно исследуемыми полимерами, а именно, высокую гидролитическую устойчивость, возможность варьирования заместителя в широких пределах, высокую реакционную способность при гомополимеризации и сополимеризации с другими мономерами винилового ряда, возможность синтеза сополимеров в контролируемом режиме [1–4]. Одним из перспективных направлений применения замещенных полиакриламидов являются биомедицинские приложения. Например, синтезируются полимеры для получения на их основе наноконтейнеров для целенаправленной транспортировки лекарственных препаратов к больным участкам организма. Последние обычно отличаются от здоровых участков температурой и/или pH.

Это обуславливает активные исследования в области получения стимул-чувствительных заме-

щенных полиакриламидов. Механизм действия термо- и pH-чувствительных полимеров основан на изменении гидрофильно-гидрофобного баланса при варьировании внешних условий. Такое изменение приводит к конформационным перестройкам на молекулярном уровне и/или образованию надмолекулярных структур, сопровождающимся высвобождением лекарственного вещества [5–9].

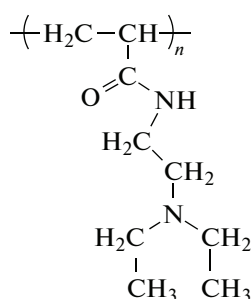
Получать подобные полимеры можно двумя способами. Первый – сополимеризация мономеров, один из которых проявляет термочувствительность, а другой pH-чувствительность [10–15]. В качестве примера можно привести работы, посвященные синтезу и исследованию линейных статистических сополимеров N-изопропилакриламида с малеиновой и метакриловой кислотами [13–15]. Установлено, что различие в химической структуре кислотного сомономера приводит к заметному различию в поведении их сополимеров с N-изопропилакриламидом в водных растворах, в частности влияет на температуру фазовых переходов  $T_{ф.р.}$  Для сополимера N-изопропилакрила-

мида с метакриловой кислотой значения  $T_{ф.р}$  оказались ниже, чем для сополимера с МК. Причинами этого являются наличие гидрофобной метильной группы в мономере метакриловой кислоты и разный характер распределения вдоль по цепи гидроксильных групп в макромолекулах сравниваемых статистических сополимеров.

Второй способ синтеза полимеров с двойной чувствительностью — полимеризация мономеров, чувствительных как к температуре, так и к рН. В качестве такого мономера в последние годы выбор исследователей часто останавливается на коммерчески доступном *N,N*-диметиламинопропилметакриламиде [16]. Однако стимулчувствительные свойства полимеров на его основе выражены недостаточно ярко. Например, для растворов линейного поли-*N,N*-диметиламинопропилметакриламида фазовый переход наблюдается только в сильно щелочной среде при значении рН, близком к 14.00 [17]. Вероятно, одним из наиболее широко используемых мономеров для получения термо- и рН-чувствительных полимеров является *N*-диэтиламинометилметакрилат [18–20]. Но, как известно, получаемые из него полимеры могут иметь высокую токсичность [21]. Такого недостатка в значительной степени лишены замещенные акриламиды. С целью расширения интервала, в котором проявляется двойная чувствительность, обычно удлиняют алкильную цепочку в боковой цепи и/или получают сополимеры аминоксодержащих акриламидов с гидрофобным мономером [22].

В серии работ [23–25] изучены гомополимер *N*-(3-(диэтиламино)пропил)-*N*-метилакриламида и его статистические сополимеры с *N,N*-диэтилакриламидом (ДЭАА), различающиеся содержанием ДЭАА. Процессы самоорганизации в буферных растворах данных полимеров были исследованы методами светорассеяния и турбидиметрии. Показано, что температуры фазового расслоения уменьшаются с увеличением рН, а ширина этого перехода уменьшается. Важным представляется то, что увеличение содержания звеньев ДЭАА в сополимерах существенно снижает температуру фазового перехода.

Цель настоящей работы — синтез поли-*N*-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида (ПДЭАЭА)



и изучение свойств его буферных растворов при варьировании рН и концентрации. Данный поли-

мер содержит основные аминогруппы и гидрофобные фрагменты и поэтому обладает двойной термо- и рН-чувствительностью. Кроме того, на его основе предполагается получить ряд сополимеров с гидрофобными сомономерами (например, с лаурилметакрилатом), перспективных для конструирования молекулярных контейнеров для доставки лекарств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез замещенного акриламида N,N*-[2-(диэтиламино)этил] акриламида

В реактор, снабженный обратным холодильником, термометром и перемешивающим устройством, загружали 0.25 моля *N,N*-диэтилэтилдиамина, растворенного в 150 мл хлороформа и 0.075 г гидрохинона. Смесь охлаждали до  $-5^\circ\text{C}$ . Затем через делительную воронку при перемешивании добавляли 0.26 моля хлорангидрида акриловой кислоты, растворенной в 50 мл хлороформа. Во время прикапывания хлорангидрида акриловой кислоты температура в реакторе не превышала  $5^\circ\text{C}$ . После добавления хлорангидрида акриловой кислоты процесс вели при комнатной температуре и перемешивании в течение 4 ч. По завершении синтеза реакцию массу промывали насыщенным водным раствором гидроксида натрия и хлорида натрия (по 50 мл). Растворитель  $\text{CHCl}_3$  удаляли при пониженном давлении на ротормном испарителе, а полученный продукт перегоняли под вакуумом. Целевую фракцию собирали при температуре  $140^\circ\text{C}$  и давлении 5 мм рт. ст. В результате получили ДЭАЭА с выходом 78.6%.

Диэтиламиноэтилакриламид: ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.42 (с, 1H), 6.24 (д, 2H), 6.09 (к, 1H), 5.57 (д, 1H), 3.33 (к, 2H), 2.57–2.47 (м, 6H), 0.97 (т, 6H).

### *Полимеризация ДЭАЭА*

Перед проведением экспериментов исходный мономер очищали от ингибитора пропусканием через колонку, заполненную активным оксидом алюминия. Перед полимеризацией реакцию смесь продували азотом. Гомополимеризацию проводили в стеклянных ампулах при температуре  $70^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в толуоле в присутствии ДАК в качестве инициатора с последующим высаждением полимера в холодный гексан. Концентрация мономера составляла 20 мас. %, концентрация инициатора 1 мол. % от мономеров.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на приборе “DPX 400” (“Bruker” в  $\text{CDCl}_3$  при 400 мГц (рис. 1). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  поли-*N*-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида:  $\delta$  6.42 (с, 1H), 6.24 (д, 2H), 6.09 (к, 1H), 5.57 (д, 1H), 3.33 (к, 2H), 2.57–2.47 (м, 6H), 0.97 (т, 6H).

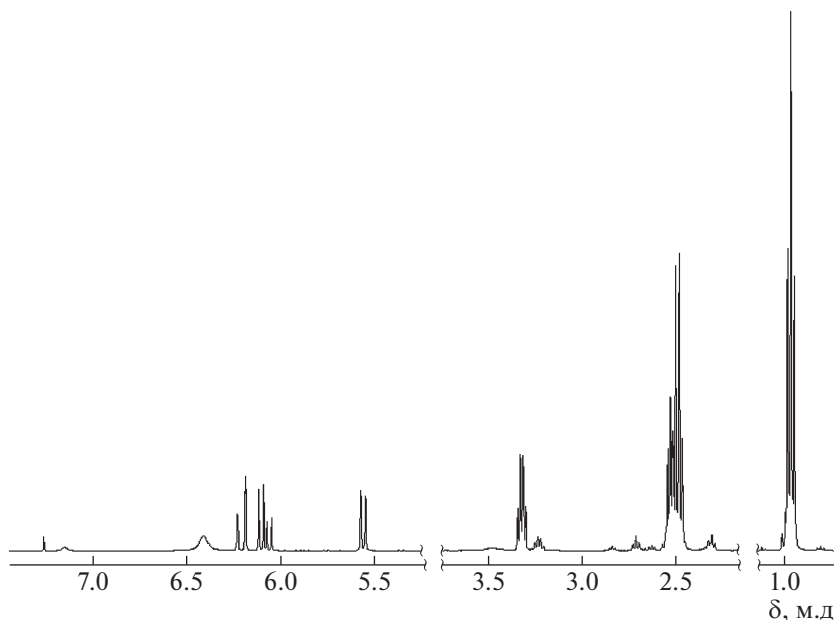


Рис. 1. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида.

ИК-спектр полимера получали при разрешении  $0.5\text{ см}^{-1}$  на приборе “IRAffinity-1” (“Shimadzu”) при  $25^\circ\text{C}$  и 20 сканированиях в КВг стеклах. ИК-спектр поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида ( $\text{см}^{-1}$ ): 3289 (валентные колебания связи N–H), 2974, 2940, 2878, 2818, 1661 (валентные колебания связи C=O), 1627, 1555 (валентные колебания связи CN, деформационные колебания связи N–H), 1461, 991, 957, 806, 738. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК подтверждают структуру полимера.

*Определение молекулярно-массовых и гидродинамических характеристик поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида*

Молекулярную массу синтезированного образца ПДЭАЭА и гидродинамический радиус  $R_{h-D}$  макромолекул находили методами статического и динамического рассеяния света в разбавленных растворах в хлороформе ( $\rho = 1.486\text{ г/см}^3$ ,  $\eta_0 = 0.57\text{ сП}$  и  $n_0 = 1.443$ ) и воде ( $\rho = 1.000\text{ г/см}^3$ ,  $\eta_0 = 0.98\text{ сП}$  и  $n_0 = 1.333$ ). Светорассеяние изучалось на установке “Photocor Complex” (“Photocor Instruments Inc.”, Россия), источником света служил диодный лазер “Photocor-DL” (мощность 5–30 мВт, длина волны  $\lambda = 659.1\text{ нм}$ ). Калибровку прибора, т. е. определение приборного коэффициента, осуществляли по бензолу ( $R_V = 2.32 \times 10^{-5}\text{ см}^{-1}$ ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света регистрировали с использованием коррелятора “Photocor-PC2” с числом каналов 288 и обрабатывали с помощью программного обеспечения Dynal S. Опыты проводили при температуре  $21.0^\circ\text{C}$ .

В исследованной области концентраций  $c$  для изученных растворов методом динамического светорассеяния получено унимодальное распределение. При этом значения гидродинамического радиуса  $R_{h-D}(c)$  при заданной концентрации  $c$ , не зависели от  $c$ . В связи с этим в качестве гидродинамического радиуса  $R_{h-D}$  макромолекул исследованного полимера брали среднее по концентрациям значение  $R_{h-D}(c)$ . Величины  $R_{h-D}$ , определенные в хлороформе и в воде почти одинаковы ( $3.0 \pm 1.0$ ).

Инкремент показателя преломления  $dn/dc = 0.070 \pm 0.003\text{ см}^3/\text{г}$  в хлороформе и  $0.140 \pm 0.005\text{ см}^3/\text{г}$  в воде измеряли на рефрактометре “Refractometer RA-620” (КЕМ, Япония). Асимметрия светорассеяния отсутствовала, поэтому  $M_w$  полимера находили по методу Дебая. Полученные величины второго вириального коэффициента ( $A_2 = (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  в хлороформе и  $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}\text{ см}^3\text{ моль/г}^2$  в воде) указывают на то, что оба растворителя при  $21^\circ\text{C}$  являются термодинамически хорошими. При этом вода лучше, чем хлороформ.

Значения ММ, определенные в разных растворителях, практически совпадали:  $M_w = 16000 \pm 800$  и  $18000 \pm 700$  в хлороформе и воде соответственно. Принимая во внимание, что значение  $dn/dc$  в хлороформе для этих систем невелико, молекулярную массу оценивали в интервале концентраций на порядок выше, чем в воде. Однако контролировали, чтобы измерения проводились в разбавленном режиме. Сопоставление ММ и гидродинамических размеров макромолекул дало

возможность заключить, что ПДЭАЭА ведет себя как типичный гибкоцепной полимер в хороших растворителях.

*Исследование термо- и рН-чувствительности  
буферных растворов  
поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида*

Термо- и рН-чувствительное поведение буферных растворов поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида исследовали методами светорассеяния и турбидиметрии на описанной выше установке “Photocor Complex”. Эксперименты проводили в температурном интервале 13–79°C. Температуру изменяли дискретно с шагом от 0.5 до 5°C и регулировали с точностью 0.1°C.

Для поддержания устойчивого рН среды в настоящей работе использовали буферные растворители (“Hanna Instrments”; рН 7.01, 9.18, 10.01, 12.00 и 13.01). Концентрацию полимера изменяли от 0.0080 г/см<sup>3</sup> до 0.00030 г/см<sup>3</sup>. Кроме того, исследовали раствор в деионизованной воде (рН 8) при  $c = 0.0080$  г/см<sup>3</sup>. Все изученные растворы фильтровали через фильтры “Chromafil Xtra PA” с диаметром пор 0.45 мкм.

Процедура измерений подробно описана в работах [23, 24]. После установления заданной температуры определяли только зависимости интенсивности рассеянного света  $I$  (на угле рассеяния 90°) и оптического пропускания  $I^*$  от времени  $t$ . Когда  $I$  и  $I^*$  переставали изменяться во времени, получали распределение  $I$  по гидродинамическим радиусам  $R_h$ . В этих условиях исследовали угловые зависимости величин  $I$  и  $R_h$  в интервале углов светорассеяния 40°–140°, чтобы доказать диффузионный характер мод.

Для растворов ПДЭАЭА время, необходимое для достижения “равновесных”, постоянных во времени, значений  $I$  и  $I^*$  было достаточно большим. Вблизи интервала фазового расслоения оно иногда превышало 10000 с. Все обсуждаемые ниже результаты получены в “равновесном” состоянии раствора при данной температуре.

Интенсивность светорассеяния в ходе эксперимента изменялась на несколько порядков. Для сохранения линейности прибора по  $I$  величину фиксируемого светорассеяния ослабляли фильтрами и путем уменьшения мощности лазера так, чтобы измеряемая величина  $I$  не превышала 1.2 МГц.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Характеристики водных растворов ПДЭАЭА  
при комнатной температуре*

В исследованном интервале рН при 21°C в водно-солевых растворах полимера при  $c = 0.0080$  г/см<sup>3</sup> методом динамического светорас-

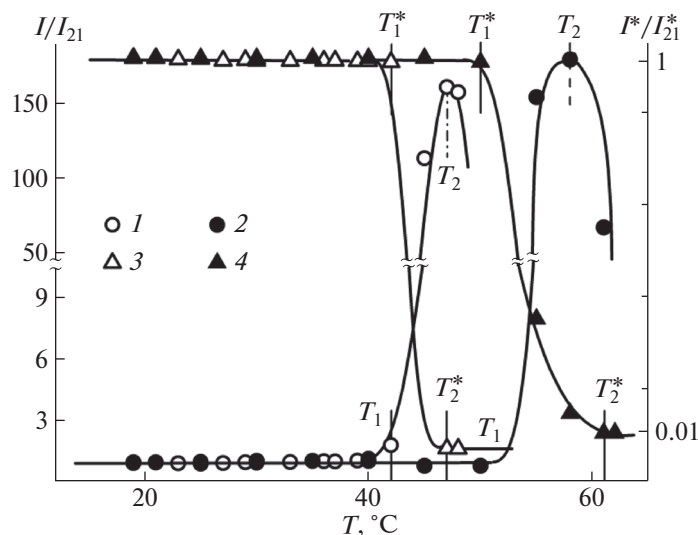
сеяния зафиксирована одна мода. Гидродинамический радиус  $R_{h-f}$  частиц, ответственных за быструю моду, не зависит от рН. Точно так же при фиксированном значении рН 9.18 величина  $R_{h-f}$  не изменяется при варьировании концентрации от 0.00020 до 0.0080 г/см<sup>3</sup>. Среднее по концентрациям и рН значение  $R_{h-f} = 5.0 \pm 1.0$  нм в пределах погрешности совпадает с гидродинамическим радиусом  $R_{h-D}$  макромолекул, определенным в воде. Соответственно можно заключить, что рассматриваемые частицы – это изолированные макромолекулы ПДЭАЭА.

*Температурные зависимости характеристик  
водно-солевых растворов  
поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида*

При нагревании растворы ПДЭАЭА в исследованном диапазоне концентраций и кислотности среды остаются молекулярно-дисперсными вплоть до температуры начала фазового расслоения. Это иллюстрируют рис. 2–5, на которых показано изменение интенсивности светорассеяния  $I$ , оптического пропускания  $I^*$  и гидродинамических радиусов рассеивающих объектов при вариации температуры  $T$ . Зависимости  $I$  и  $I^*$  от  $T$  для изученного образца имеют вид, типичный для термочувствительных полимеров. При нагревании раствора до температур  $T_1$  и  $T_1^*$  величины  $I$  и  $I^*$  не зависят от  $T$ . При  $T_1$  и  $T_1^*$  начинаются быстрые рост интенсивности светорассеяния и спад оптического пропускания. Такие процессы продолжаются до температур  $T_2$  и  $T_2^*$ , выше которых  $I$  несколько снижается, а величина  $I^*$  становится равной нулю (мутный раствор). Температуры  $T_1$  и  $T_2$  отмечают начало и завершение интервала фазового расслоения по данным статического рассеяния света, а  $T_1^*$  и  $T_2^*$  – по результатам измерения оптического пропускания. Значения  $T_1$  и  $T_2$  с точностью 0.5°C совпадают с величинами  $T_1^*$  и  $T_2^*$ . В связи с этим в дальнейшем обсуждении мы будем использовать одну пару температур –  $T_1$  и  $T_2$ .

Вид температурных зависимостей  $I$  и  $I^*$  в интервале от  $T_1$  до  $T_2$  объясняется ухудшением растворимости полимера вследствие дегидратации аминогрупп при нагревании раствора. Последнее приводит к формированию агрегатов за счет взаимодействия гидрофобных фрагментов цепей ПДЭАЭА. Мода, отражающая диффузию макромолекул, при температуре  $T_1$  перестает фиксироваться методом динамического рассеяния света.

Гидродинамический радиус надмолекулярных структур  $R_{h-s}$  более чем на порядок превосходит размеры изолированных макромолекул  $R_{h-f}$  (рис. 3, 5). Данный факт свидетельствует о том, что в агрегаты объединяется очень большое количество молекул полимера.



**Рис. 2.** Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света  $I/I_{21}$  (1, 2) и относительного оптического пропускания  $I^*/I_{21}^*$  (3, 4) для водных растворов ПДЭАЭА. рН 9.18,  $c = 0.008$  (1, 3) и  $0.0008$  г/см<sup>3</sup> (2, 4).  $I_{21}$  и  $I_{21}^*$  – интенсивность светорассеяния и величина оптического пропускания при 21°С соответственно.

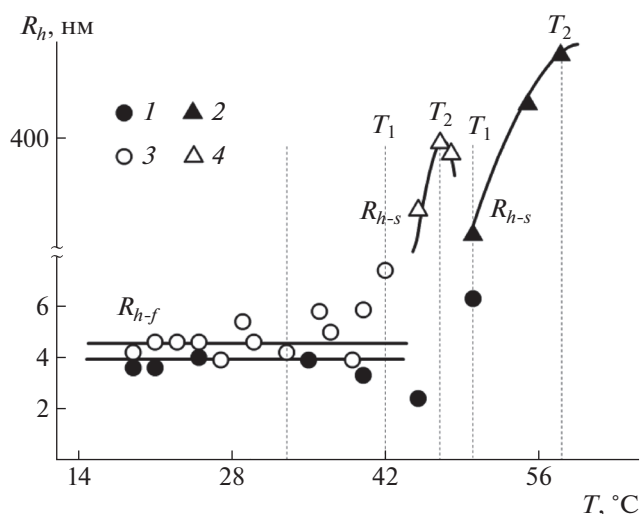
При нагревании растворов в интервале от  $T_1$  до  $T_2$  наблюдается достаточно быстрый рост гидродинамических радиусов агрегатов  $R_{h-s}$ , что вызвано повышением степени дегидратации. Около  $T_2$  агрегаты могут достигать микронных размеров. Таким образом, наблюдаемое увеличение интенсивности светорассеяния и помутнение раствора вызваны ростом размеров  $R_{h-s}$  агрегатов.

Выше  $T_2$  интенсивность светорассеяния и гидродинамические радиусы агрегатов уменьшаются с увеличением температуры. Это может отражать компактизацию макромолекул и соответственно надмолекулярных структур. Однако количественный анализ результатов, полученных в данной температурной области невозможен, так как светорассеяние не является классическим (многократное рассеяние), а размеры частиц заметно превосходят длину волны света.

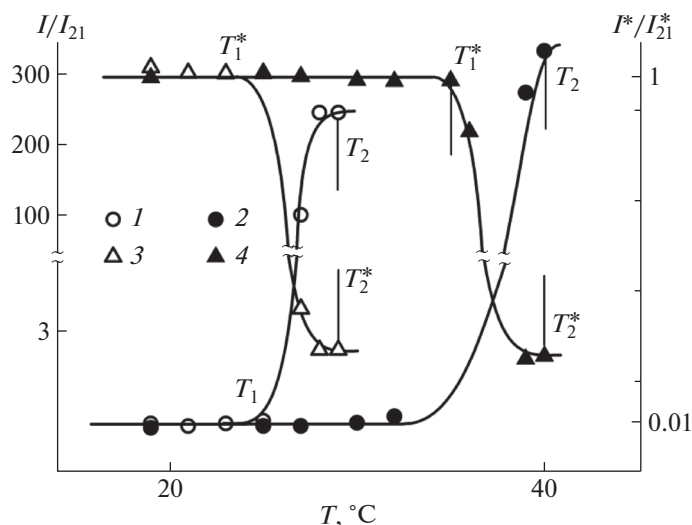
*Зависимости температур фазового расслоения буферных растворов ПДЭАЭА от концентрации и кислотности среды*

Зависимости температур фазового расслоения растворов ПДЭАЭА от концентрации при фиксированном рН и от кислотности среды при заданной концентрации приведены на рис. 6. Видно, что с увеличением концентрации температуры  $T_1$  и  $T_2$  снижаются (рис. 6а). Подобные зависимости характерны для разбавленных растворов термочувствительных полимеров в области низких

концентраций. Как и можно было ожидать для термочувствительного полиоснования при фиксированной концентрации, температуры фазового расслоения  $T_1$  и  $T_2$  для растворов поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламида заметно уменьшаются с ростом рН (рис. 6б). Подобные законо-



**Рис. 3.** Температурная зависимость гидродинамических радиусов быстрой  $R_{h-f}$  (1, 3) и медленной  $R_{h-s}$  (2, 4) мод для водных растворов ПДЭАЭА. рН 9.18,  $c = 0.0008$  (1, 2) и  $0.008$  г/см<sup>3</sup> (2, 4).

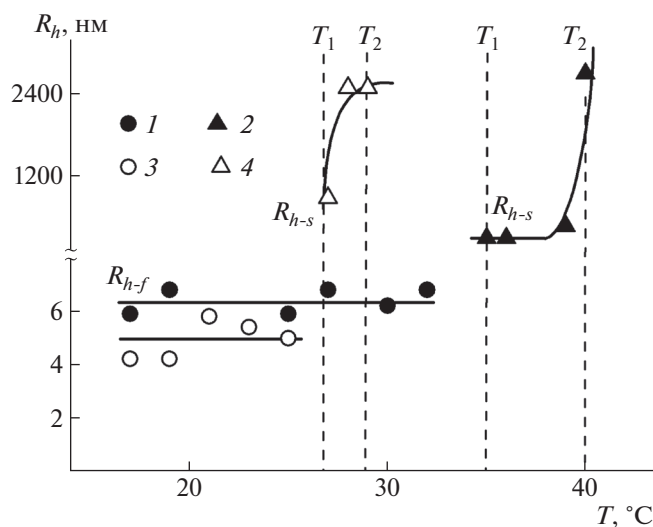


**Рис. 4.** Температурные зависимости относительной интенсивности рассеянного света  $I/I_{21}$  (1, 2) и относительного оптического пропускания  $I/I_{21}^*$  (3, 4) для водных растворов ПДЭАЭА.  $c = 0.008$  г/см<sup>3</sup>, рН 13.00 (1, 3) и 10.01 (2, 4).

мерности часто получают для рН-чувствительных полиоснований [26]. В случае исследованного полимера такое поведение обусловлено увеличением степени протонирования аминогрупп при снижении рН среды. Исходя из предположения, что значение константы диссоциации аминных групп в составе звеньев полимера близки к значению, наблюдаемому для мономера ( $pK_a$  10.0),

можно заключить, что изменение степени протонирования полимера, вероятно, будет достаточным для влияния на термочувствительное поведение полимера в области значений рН 10–13. Выдвинутое предположение подтверждают данные работы [17].

*Зависимости гидродинамических размеров агрегатов, формирующихся в водно-солевых растворах ПДЭАЭА от концентрации и кислотности среды*



**Рис. 5.** Температурная зависимость гидродинамических радиусов быстрой  $R_{h-f}$  (1, 3) и медленной  $R_{h-s}$  (2, 4) мод для водных растворов ПДЭАЭА.  $c = 0.008$  г/см<sup>3</sup>, рН 10.01 (1, 2) и 13.00 (3, 4).

Влияние концентрации и кислотности среды надежно прослеживается не только для температур фазового расслоения, но и для размеров агрегатов, формирующихся в растворах ПДЭАЭА. К сожалению, радиусы инерции  $R_g$  рассеивающих частиц определить не удалось, так как при температуре начала интервала фазового расслоения  $T_1$  значения интенсивности светорассеяния имели очень большой разброс. Погрешность измерения  $I$  достигала 10% и из зависимости  $I$  от угла рассеяния было невозможно получить надежные значения  $R_g$ , поэтому изменение размеров агрегатов при вариации рН и  $c$  оценивали по значениям гидродинамических размеров  $R_{h-s}$ .

Как видно на рис. 7 при температурах близких к  $T_1$  гидродинамические радиусы агрегатов возрастают с повышением концентрации и рН. Изменения  $R_{h-s}$  при увеличении концентрации могут быть вызваны как ростом геометрических размеров агрегатов, так и концентрационной зависимостью коэффициента диффузии  $D$  [27–30]. В соответствии с определением гидродина-



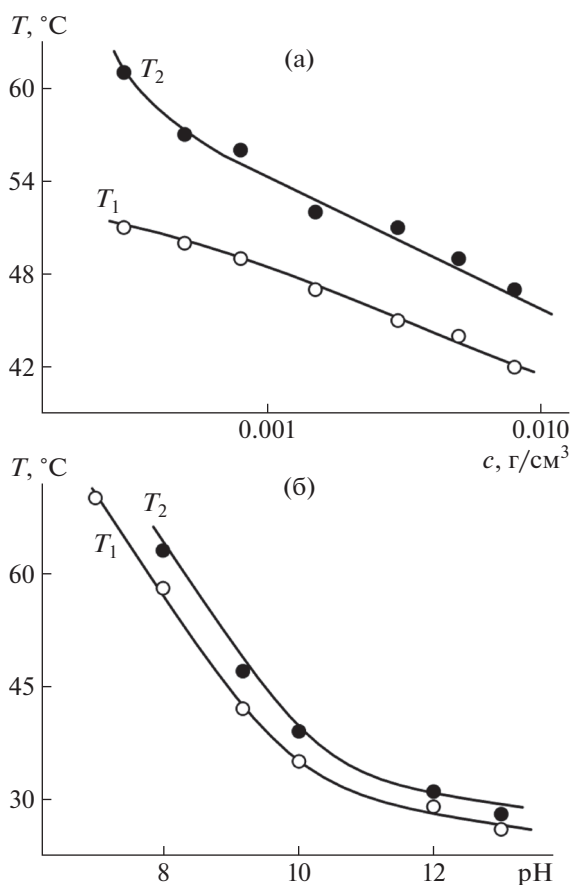


Рис. 6. Зависимости температур фазового расслоения от концентрации при pH 9.18 (а) и от кислотности среды при  $c = 0.0008$  г/см<sup>3</sup> для буферных растворов ПДЭАЭА (б).

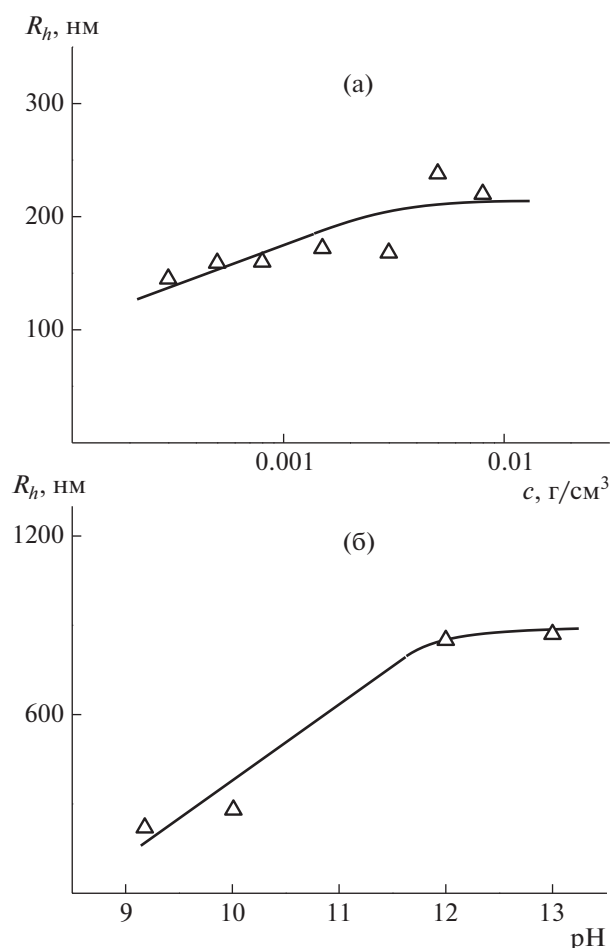


Рис. 7. Зависимости гидродинамических размеров агрегатов, образующихся около  $T_1$  от концентрации при pH 9.18 (а) и pH среды при  $c = 0.0008$  г/см<sup>3</sup> (б).

мический радиус  $R_h$  частиц обратно пропорционален коэффициенту диффузии их растворов. Для частиц заданного размера концентрационная зависимость  $D$  обусловлена изменением второго вириального коэффициента  $A_2$  с концентрацией. Соответственно учитывая, что для исследованной системы при  $T \geq T_1$  вода является термодинамически плохим растворителем и  $A_2 < 0$ , коэффициент диффузии должен уменьшаться, а гидродинамический радиус увеличиваться при повышении концентрации. Однако наблюдаемое изменение гидродинамического радиуса агрегатов достаточно велико и не может быть объяснено только зависимостью  $D$  от  $c$ . Вероятно, заметный вклад в рост  $R_h$  вносит изменение геометрических размеров агрегатов с концентрацией. При этом снижение температур фазового расслоения с концентрацией может косвенно свидетельствовать о формировании в растворах более крупных частиц. Что касается зависимости  $R_{h-s}$  от кислотно-

сти среды, то, как указывалось выше, с повышением pH растворимость ПДЭАЭА снижается. Это увеличивает интенсивность агрегатообразования и приводит к росту размеров агрегатов, что отражается в увеличении гидродинамических радиусов  $R_{h-s}$  с pH среды.

Степень агрегации около  $T_1$  можно оценить, если воспользоваться моделью клубков, для которых  $z \approx (R_{h-s}/R_{h-f})^2$ . Такая оценка достаточно грубая, например, она не учитывает уменьшение плотности рассеивающих объектов при переходе от макромолекул к агрегатам. Следовательно, получаемые при этом значения  $z$  можно рассматривать как максимальную величину степени агрегации. В соответствии с изменением гидродинамического радиуса  $R_{h-s}$  степень агрегации  $z$  вблизи температуры  $T_1$  увеличивается от 1600 при  $c = 0.0003$  г/см<sup>3</sup> до 8000 при  $c = 0.008$  г/см<sup>3</sup> и даже до 40000 при pH 13.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом радикальной полимеризации синтезирован образец поли-N-[2-(диэтиламино)-этил]акриламид с  $M = 18 \times 10^3$ . Методами статического и динамического рассеяния света и турбидиметрии исследованы процессы самоорганизации в буферных растворах полимера. Показано, что полимер проявляет термо- и рН-чувствительность в интервале рН от 7 до 13.5. В более кислых средах растворы ПДЭАЭА остаются молекулярно-дисперсными во всем исследованном интервале температур.

При  $7 \leq \text{pH} \leq 13$  до температуры фазового расщепления  $T_1$  в растворах полимера существуют только изолированные макромолекулы. Фазовый переход сопровождается формированием очень больших агрегатов. Их гидродинамический радиус вблизи  $T_1$  возрастает с повышением концентрации раствора и рН, достигая микронных размеров в самых основных средах. Такое поведение указывает на снижение растворимости ПДЭАЭА при увеличении рН. Соответственно рост рН приводит к снижению температур фазового расщепления, что обусловлено уменьшением степени протонирования аминогрупп в цепях полимера. Концентрационная зависимость температур фазового перехода имеет характер, типичный для разбавленных растворов термочувствительных полимеров:  $T_1$  снижается при увеличении концентрации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-33-00576 мол\_а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang K., Song Z., Liu C., Zhang W. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 20. P. 3423.
2. Teotia A.K., Sami H., Kumar A. // Switchable and Responsive Surfaces and Materials for Biomedical Applications. Woodhead Publishing / Ed.by Z. Zhang. Oxford: Elsevier, 2015. P. 3.
3. Döring A., Birnbaum W., Kuckling D. // Chem. Soc. Revs. 2013. V. 42. № 17. P. 7391.
4. Park Y., Hashimoto C., Ozaki Y., Jung Y.M. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1124. P. 144.
5. Kocak G., Tuncer C., Bütün V. // Polym. Chem. 2017. V. 8. № 1. P. 144.
6. Wang Yu., He N., Lu Zh-Wu // Acta Polymerica Sinica. 2017. № 3. P. 464.
7. Gil E.S., Hudson S.M. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 12. P. 1173.
8. Akimoto J., Nakayama M., Sakai K., Okano T. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. № 6. P. 1331.
9. Hruby M., Konac C., Kucka J., Vetric M., Filippov S., Vetricka D., Mackova H., Karlsson G., Edwards K., Rihova B., Ulbrich K. // Macromol. Biosci. 2009. V. 9. № 10. P. 1016.
10. Krusic M.K., Filipovic J. // Polymere. 2006. V. 47. № 1. P. 148.
11. Seddiki N., Aliouche D. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2013. V. 27. № 3. P. 447.
12. Lie-Wen X., Xiao-Jie J., Jing-Jing L., Rui X., Liang-Yin C. // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 349. № 1. P. 106.
13. Filippov A., Tarabukina E., Simonova M., Kirila T., Fundueanu G., Harabagiu V., Constantin M., Popescu I. // J. Macromol. Sci., Phys. 2015. V. 54. № 9. P. 1105.
14. Tarabukina E.B., Simonova M.A., Bucatari S., Harabagiu V., Fundueanu G., Filippov A.P. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2016. V. 21. № 1. P. 11.
15. Tarabukina E.B., Seednov E.C., Filippov A.P., Fundueanu G., Harabagiu V. // Macromol. Res. 2017. V. 25. № 7. P. 680.
16. Wang Ke, Song Zefeng, Liu Chonggao, Zhang Wangqing // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 20. P. 3423.
17. Schmitz S., Ritter H. // Macromol. Rapid Commun. 2007. V. 28. № 21. P. 2080.
18. Kumar R., Swarnalatha N., Mahesh R., Shanmugapriyan B., Kannappan V. // J. Mol. Liq. 2011. V. 163. № 2. P. 57.
19. Plamper F.A., Schmalz A., Ballauff M., Muller A.H.E. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 14538.
20. Lee A.S., Butun V., Vamvakaki M., Armes S.P., Pople J.A., Gast A.P. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8540.
21. Van de Wetering P., Cherng J.Y., Talsma H., Crommelin J., Hennink W.E. // J. Controlled Release. 1998. V. 53. № 1–3. P. 145.
22. Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Каморина С.И., Каморин Д.М., Садиков А.Ю., Филиппов А.П. // Вест. ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 2. С. 7.
23. Zakharova N.V., Simonova M.A., Khairullin A.R., Filippov A.P., Danilovtseva E.N., Zelinskii S.N., Annenkov V.V. // Polymer Science A. 2018. V. 60. № 2. P. 127.
24. Simonova M.A., Zakharova N.V., Khayrullin A.R., Filippov A.P., Annenkov V.V. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2018. V. 23. № 3. P. 236.
25. Захарова Н.В., Петрова И.И., Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Филиппов А.П., Анненков В.В. // Вестн. ТвГУ. Серия: Химия. 2018. № 3. С. 7.
26. Симонова М.А., Хайруллин А.Р., Тюрина В.О., Каморина С.И., Каморин Д.М., Садиков А.Ю., Филиппов А.П. // Хим. волокна. 2018. Т. 4. С. 77.
27. Kratochvil P. Classical Light Scattering from Polymer Solution. Amsterdam: Elsevier, 1987.
28. Schärftl W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin: Springer, 2007.
29. Kratochvil J.P., Aminabhavi T.M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 8. P. 1254.
30. Kratochvil J.P. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 60. P. 238.