

УДК 541.64:539.199:532.77

АМИНО- И СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ЩЕТКИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ(МЕТ)АКРИЛАТОВ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА В РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. С. Симагин^{a,b}, М. В. Савинова^a, Д. М. Каморин^{a,b,*}, О. А. Казанцев^a, Д. В. Орехов^a, М. А. Симонова^c, С. В. Орехов^a

^a Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева
603950 Нижний Новгород, Минина, 24, Россия

^b Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского
603022 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, Россия

^c Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: d.kamorin@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2022 г.

После доработки 05.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Радикальной сополимеризацией в растворах (вода, этилацетат, толуол) метакриловых эфиров, содержащих олигоэтиленгликолевые и(или) олигопропиленгликолевые блоки разной длины и порядка расположения, с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой или *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом синтезированы амфифильные сульфо- или аминосодержащие молекулярные щетки. При сополимеризации с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой в воде композиционная однородность образующихся сополимеров значительно возрастает по мере повышения концентрации исходных растворов. Показано практически отсутствующее влияние строения макрономеров на константы их сополимеризации с *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом в органических растворителях. Синтезированные аминосодержащие молекулярные щетки проявляют стимулчувствительные свойства в водных растворах, причем порядок расположения гидрофильного и гидрофобного блоков в боковых цепочках макромолекул влияет на зависимости температуры фазовых переходов от концентрации полимеров и рН.

DOI: 10.31857/S2308114722700169

ВВЕДЕНИЕ

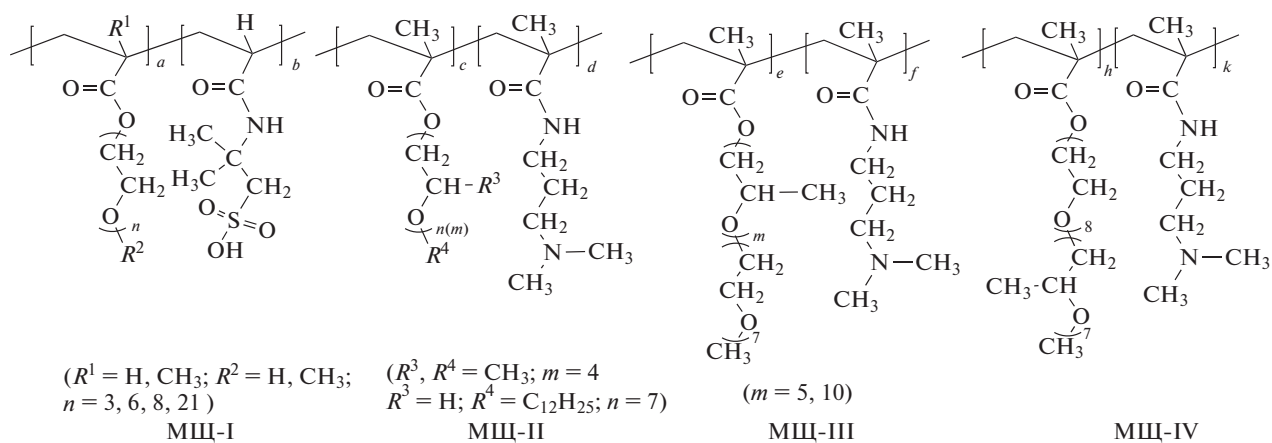
В последние двадцать лет олиго(этиленгликоль)(мет)акрилаты (ОЭГ-МА) стремительно вошли в число наиболее исследуемых мономеров, что связано с несколькими факторами [1–14]. Во-первых, такие макромономеры обладают высокой (на уровне широко используемых алкил(мет)акрилатов) активностью в радикальной гомо- и сополимеризации; на их основе могут быть легко синтезированы полимеры самого разного состава, архитектуры, молекулярно-массовых характеристик [5–7]. Для разработки методов получения полимеров с заданными свойствами были изучены закономерности как традиционной [8, 9], так и разных вариантов контролируемой радикальной полимеризации [15–17] с участием ОЭГ-МА разного строения. Во многих исследованиях последних лет по этой теме образующиеся полимеры отнесены к классу молекулярных щеток, получаемых методом “при-

вивка через” [18, 19]. Вторым фактором популярности ОЭГ-МА можно назвать доступность исходного сырья и относительную простоту технологий их получения, что, в случае выявления высокой эффективности действия соответствующих сополимеров, делает возможным организацию их рентабельного производства. Данное обстоятельство продемонстрировал пример применения карбоксилатных сополимеров ОЭГ-МА в качестве суперпластификаторов для бетона [20]. Третьей и наиболее важной причиной интереса к ОЭГ-МА служат уникальные свойства их (со)полимеров, которые, благодаря сочетанию гидрофобной основной цепи макромолекул и гидрофильному блоку олигоэтиленгликоля (ОЭГ) в боковой цепи, обладают ярко выраженной амфифильностью и в водных растворах проявляют термочувствительные свойства (т.е. осуществляют обратимые фазовые переходы в узких температурных интервалах) [3, 14, 21]. При этом низшие критические значения температуры растворения или опреде-

ляемые при заданной концентрации полимера значения температуры фазовых переходов (ТФП) легко регулируются изменением длины ОЭГ-блока либо введением в полимер дополнительных гидрофобных (обычно, высших *n*-алкильных) фрагментов в молекулах исходных ОЭГ-МА, либо сополимеризацией с алкилметакрилатами или *n*-алкилакриламидами [21–23]. Поэтому фазовые переходы могут осуществляться в заданных температурных интервалах, в том числе соответствующих температуре человеческого тела [9, 24]. В сочетании с такими свойствами ОЭГ-содержащих полимеров, как биосовместимость и биоразлагаемость, это привело многих исследователей к оценке сополимеров ОЭГ-МА в качестве наиболее перспективных наноносителей для контролируемой доставки лекарственных веществ в организме по сравнению с другими полимерами, в том числе получаемыми на основе *N*-изопропилакриламида (предыдущего лидера своеобразного “рейтинга перспективности”) [25, 26]. В целом, возможность регулирования поведения (со)полимеров ОЭГ-МА в растворителях за счет варьирования их гидрофильно-гидрофобных свойств определяет задачи многих проводимых исследований. Для контролируемой доставки лекарственных веществ в организме важными свойствами таких полимеров являются ТФП, формирование и распад мицеллярных наноконтейнеров, проницаемость макромолекул через липофильные слои и т.д. Еще одним развиваемым направлением исследований выступает разработка каталитических систем на основе сополимеров ОЭГ-МА [27, 28], и в этом случае рас-

сматриваются не только их амфифильные свойства, но и возможность введения аминных, сульфокислотных и других групп, способных как непосредственно оказывать каталитический эффект, так и обеспечивать связывание полимера с другими активными компонентами каталитических систем. Кроме того, введение ионогенных групп придает сополимерам ОЭГ-МА рН-чувствительные свойства, что дополнительно расширяет возможности применения материалов в различных целях. Новым направлением исследований является также более мягкое регулирование амфифильного баланса сополимеров ОЭГ-МА путем введения в их состав умеренно гидрофобных блоков олигопропиленгликоля (ОПГ) [29, 30], дополнительным достоинством которых, по сравнению с гидрофобными *n*-алкильными блоками, считаются биосовместимость и биоразлагаемость.

В настоящей работе впервые рассмотрены особенности радикальной сополимеризации в растворителях ОЭГ- и(или) ОПГ-содержащих метакриловых эфиров разного строения с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислотой (АПСК) или *N*-(3-диметиламинопропил)метакриламидом (ДАПА) с образованием амфифильных ионогенных молекулярных щеток четырех типов – сульфо- или аминосодержащих полимеров с моноблоками ОЭГ или ОПГ в боковых цепочках (МЩ-I, МЩ-II), а также с диблочными боковыми цепочками при разном расположении ОЭГ- и ОПГ-фрагментов относительно основной макромолекулярной цепи (МЩ-III, МЩ-IV):



Таким образом, для синтеза молекулярных щеток использован метод “прививка через” [18] – радикальная сополимеризация с участием макромономеров, что позволяет четко контролировать состав и структуру получаемых продуктов. Кроме закономерностей синтеза щеток, в работе рассмотрено влияние их состава и структуры на рас-

творимость в органических растворителях и в воде (в том числе в зависимости от температуры и рН).

В использованных далее обозначениях мономеров и полимеров среднее содержание звеньев в ОЭГ- и ОПГ-блоках показано как индекс в E_n и P_m соответственно. В обозначениях исходных

макрономеров слева направо приводятся количество атомов углерода в концевом углеводородном радикале (для концевой гидроксильной группы указано Н), затем – последовательно расположенные от этого радикала ОЭГ- и(или) ОПГ-блоки (E_n и(или) P_m), далее обозначен метакрилоильный (М) или акрилоильный (А) полимеризующийся фрагмент. Например, общая структура метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов представлена как C_1E_nM . При обозначении составов сополимеров показаны использованные сомономеры, а в скобках дано мольное содержание кислотных или аминных звеньев в полимере. Пример – молекулярная щетка типа МЩ-І для случая сополимера C_1E_8M и АПСК при содержании сульфокислотных звеньев 50% имеет обозначение C_1E_8M –АПСК(50).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ДАПА и АПСК фирмы “Sigma Aldrich”. Исходные (мет)акриловые макрономеры синтезировали по методике [10] методом этерификации метакриловой или акриловой кислот соответствующими спиртами, содержащими ОЭГ- и(или) ОПГ-блоки. Для синтеза дотоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов ($R^4 = C_{12}H_{25}$), содержащих 7 или 10 этиленгликолевых звеньев, применяли промышленные этоксилированные жирные спирты, марок АЛМ-7 и АЛМ-10 соответственно (Общество с ограниченной ответственностью “Завод синтанолов”, Россия). Методы синтеза остальных исходных спиртов описаны в работе [10]. Молекулярную массу и среднее содержание звеньев в ОЭГ- и ОПГ-блоках рассчитывали по данным спектроскопии ЯМР 1H и по гидроксильному числу (согласно ISO 4326:1980). Для определения состава синтезированных исходных спиртов и макрономеров (а также выделенных полимеров) применяли метод спектроскопии ЯМР 1H с использованием прибора “Agilent DD2 400”.

Синтез молекулярных щеток

Радикальную сополимеризацию макрономеров с АПСК проводили в водных растворах при суммарной начальной концентрации мономеров ($\Sigma[M]_0$) 15–70 мас. % и температуре 60°C в присутствии персульфата калия как инициатора (0.5–1.0 мол. % от суммы мономеров) и тиогликолевой кислоты в качестве регулятора молекулярной массы (0.8–3.0 мас. % от суммы мономеров). Радикальную гомогенную сополимеризацию макрономеров с ДАПА осуществляли в этилацетате или толуоле при суммарной концентрации мономеров 20–50 мас. % и температуре 70–85°C в присутствии 2,2'-азобисизобутиронитрила

в качестве инициатора (1 мас. % от суммы мономеров). После завершения синтеза сополимеры выделяли из реакционной смеси высаживанием в холодный гексан.

Методы определения состава, молекулярно-массовых характеристик молекулярных щеток и их поведения в растворах

При проведении сополимеризации определяли динамику изменения концентрации обоих сомономеров, что позволяло построить кинетические кривые и вычислить составы сополимеров, образующихся при любых конверсиях. Адекватность метода подтверждали соответствием расчетных значений составов сополимеров, определенным экспериментально методом спектроскопии ЯМР 1H для выделенных из реакционных смесей образцов полимеров. Содержание ДАПА в реакционных смесях устанавливали методом газовой хроматографии на приборе “Хромос ГХ-1000” (Россия) с использованием капиллярной колонки “VB-1” (0.32 мм × 30 м, температура испарителя и детектора – 250°C). Содержание АПСК и метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов находили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе “Хромос ЖХ-301” (Россия), оснащенный спектрофотометрическим детектором и колонкой “Cosmosil 5C18-MS-II” (4.6 × 250 мм), элюент – смесь фосфатного буфера (рН 3) и водного раствора ацетонитрила (87 об. %) в объемном соотношении 1 : 1, расход 0.6 мл/мин (30°C). Определение концентрации высших алкоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатов и ОПГ-содержащих макрономеров ВЭЖХ выполняли на приборе “Shimadzu Prominence” (Япония), оснащенный рефрактометрическим и УФ-детекторами с использованием соответственно колонки “Kromasil C-18” (4.6 × 250 мм), элюент – ацетонитрил, расход 0.9 мл/мин (55°C) и колонки “Kromasil NH₂” (4.6 × 250 мм), элюент – циклогексан, расход 1.5 мл/мин (25°C).

Структура и состав полученных сополимеров подтверждали методом спектроскопии ЯМР 1H на приборе “Agilent DD2 NMR400 WB” (400 МГц) в дейтерохлороформе. Пример спектра сополимера $C_1E_7P_{10}M$ и ДАПА (МЩ-III) представлен на рис. 1. Соотношение мономерных звеньев в составе полимера определяли путем сравнения площадей протонов b в составе $C_1E_7P_{10}M$ (9.3 протона на звено) с суммарной площадью протонов h, i, l в составе ДАПА (10 протонов на звено). В соответствии с представленным примером спектра соотношение звеньев макромономера и ДАПА составило 80.4 : 19.6 при исходном мольном соотношении мономеров в реакционной смеси 80 : 20.

В случае сополимеризации макрономеров и ДАПА методом Фейнмана–Росса рассчитывали

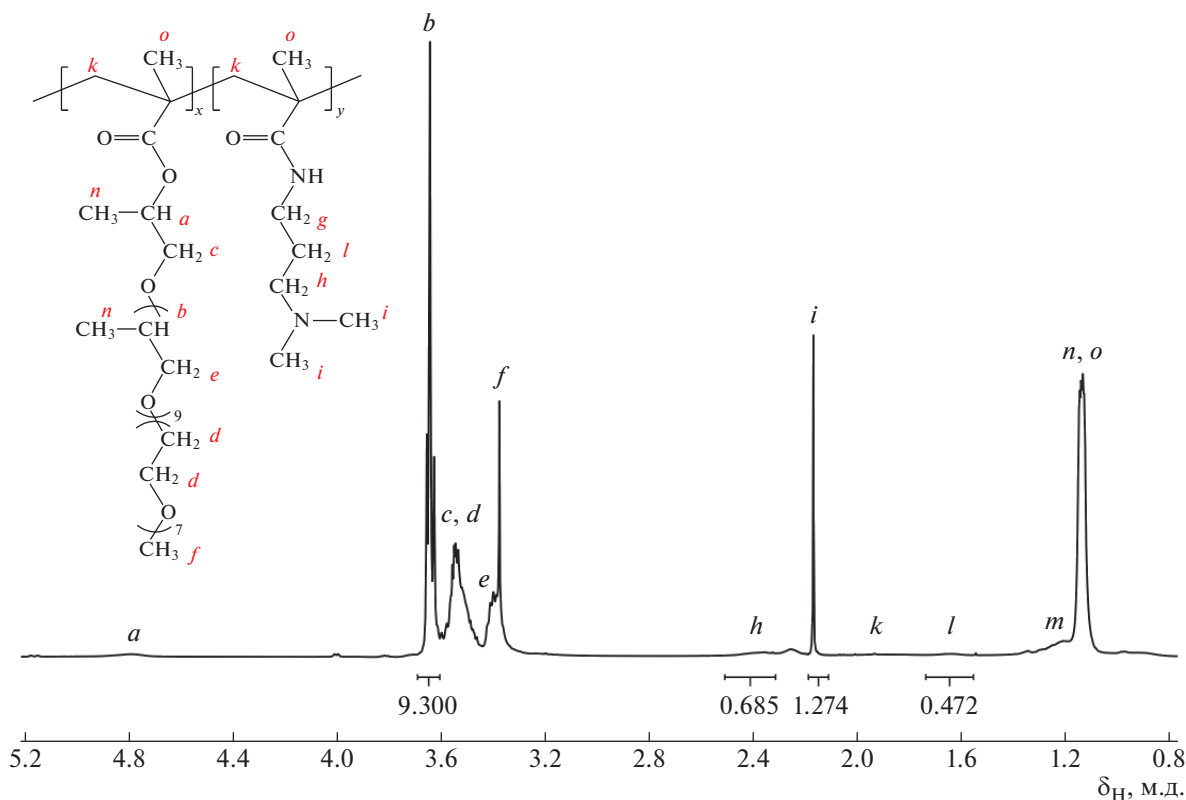


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H сополимера $\text{C}_1\text{E}_7\text{P}_{10}\text{M}$ и ДАПА (растворитель – CDCl_3).

относительные активности сомономеров (детали методики вычислений описаны в работе [9]). На основе полученных данных по динамике изменения состава сополимеров по мере роста конверсии [31] вычисляли значения фактора композиционной неоднородности Φ (чем выше значение Φ , тем более неоднородным является сополимер):

$$\Phi = \sum_{i=1}^k \omega_i \times \alpha_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k \omega_i \cdot \alpha_i \right)^2,$$

где α_i – средний состав сополимера на i -м участке конверсии; ω_i – мольная доля сополимера, полученного на i -м участке конверсии. Для расчетов использовали участки конверсии 0–33, 34–66 и 67–100%.

Молекулярные массы и коэффициенты полидисперсности P для синтезированных полимеров типа МЩ-II–МЩ-IV находили методом гелепроникающей хроматографии с использованием прибора “Хромос ЖК-301”, оснащенного рефрактометрическим детектором и двумя последовательно расположенными эксклюзионными колонками “Phenogel 50A” и “Phenogel 10E3A” фирмы “Phenomenex” (с диапазоном измерений молекулярной массы полимеров от 1×10^2 до 7.5×10^4), элюент – тетрагидрофуран. Для расчета молекулярной массы полимеров применяли калибровку

по полистиролу. В случае полимеров типа МЩ-I использовали колонку “Phenomenex Biosep-3000” (элюент – водный раствор 0.25 моль/л NaNO_3 и 0.01 KH_2PO_4), для калибровки применяли полиэтиленгликолевые стандарты.

Для характеристики термо- и pH-чувствительных свойств полимеров в водных растворах устанавливали температуру фазового перехода (ТФП, во многих публикациях последних лет используется также термин “температура помутнения”). Значения ТФП определяли по положению максимума первой производной s -образной зависимости оптического пропускания водных растворов полимеров от температуры [32]. Оптическое светопропускание измеряли с использованием фотоколориметра КФК-2 на длине волны 670 нм при скорости нагревания растворов 1–2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов и АПСК

При сополимеризации АПСК с различными гидрокси- или метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилатами в относительно разбавленных водных растворах (при начальной суммарной концентрации сомономеров $\Sigma[\text{M}]_0 = 15$ мас. %) суль-

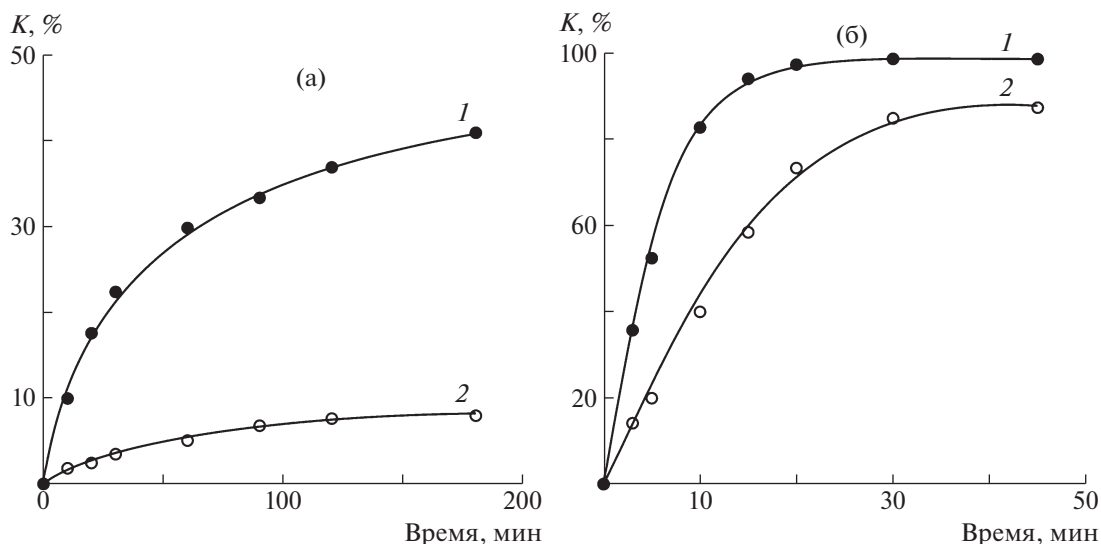


Рис. 2. Влияние $\Sigma[M]_0$ на динамику роста конверсии сомономеров K при сополимеризации эквимольного количества $C_1E_{21}M$ (1) и АПСК (2) в воде; $\Sigma[M]_0 = 15$ (а) и 70 мас. % (б).

фокусилотный мономер расходовался с заметно меньшей скоростью. Примеры кинетических кривых расхода сомономеров представлены на рис. 2а. Такое соотношение активностей соответствует известным закономерностям сополимеризации в других системах типа метакриловый эфир– N -замещенный акриламид. Например, для пары метилметакрилат– N -метилакриламид константы сополимеризации составляют 3.30 и 0.28 соответственно (растворитель – этанол) [33]. Однако нами было отмечено, что при повышении концентрации сомономеров (при неизменном их начальном мольном соотношении) относительные активности ОЭГ-содержащих макромономеров и АПСК заметно выравниваются (рис. 2б).

Аналогичные концентрационные эффекты были зафиксированы ранее для сополимеризации АПСК с акриламидом в водных растворах [34], и повышение относительной активности сульфокислотного акриламида было объяснено влиянием резко усиливающейся при повышенных значениях концентрации ассоциацией молекул этого мономера как между собой, так и с растущими макрорадикалами. Вероятно, аналогичные факторы определяют проявление концентрационного эффекта и при сополимеризации АПСК с ОЭГ-содержащими макромономерами.

Наличие концентрационных эффектов при синтезе молекулярных щеток типа МЩ-1 может быть использовано для повышения их композиционной однородности. На рис. 3а на примере системы C_1E_8M –АПСК проиллюстрировано влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на составы образу-

ющихся сополимеров. Однако для таких систем (типа метакрилат–АПСК), несмотря на выравнивание относительных активностей сомономеров по мере роста $\Sigma[M]_0$, не удается получить молекулярные щетки с высокой степенью однородности по составу. Это количественно показывают значения факторов композиционной неоднородности Φ – они вычислены для сополимеров, синтезированных при высоких значениях конверсии сомономеров. На рис. 4 видно, что при росте начальных значений концентрации сомономеров значения Φ для сополимеров метакриловых макромономеров и АПСК могут быть снижены в ~2 раза – с 80–90 до 45–54 (композиционную однородность можно считать высокой при значениях $\Phi < 10$). Аналогичные данные получены для сополимеров гидроксиолиго(этиленгликоль)метакрилата и метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата с увеличенной (до 21 звена) длиной ПЭГ-цепочки.

Гораздо более однородные щетки удалось получить при замене метакриловых макромономеров на акриловые. На рис. 5 представлены примеры кинетических кривых расхода сомономеров при сополимеризации метоксиолиго(этиленгликоль)акрилата и АПСК при начальной их суммарной концентрации 15 и 70 мас. %. Если посмотреть на рис. 3б, то хорошо видно, как по мере использования более концентрированных исходных смесей происходит выравнивание кривой зависимости состава от конверсии, и при значениях $\Sigma[M]_0 = 70$ мас. % от начального этапа реакции до практически полного исчерпания мономеров образуются молекулярные щетки, чей состав соответствует составу исходной мономерной смеси. Кривая 2 на рис. 4 демонстрирует, что показат-

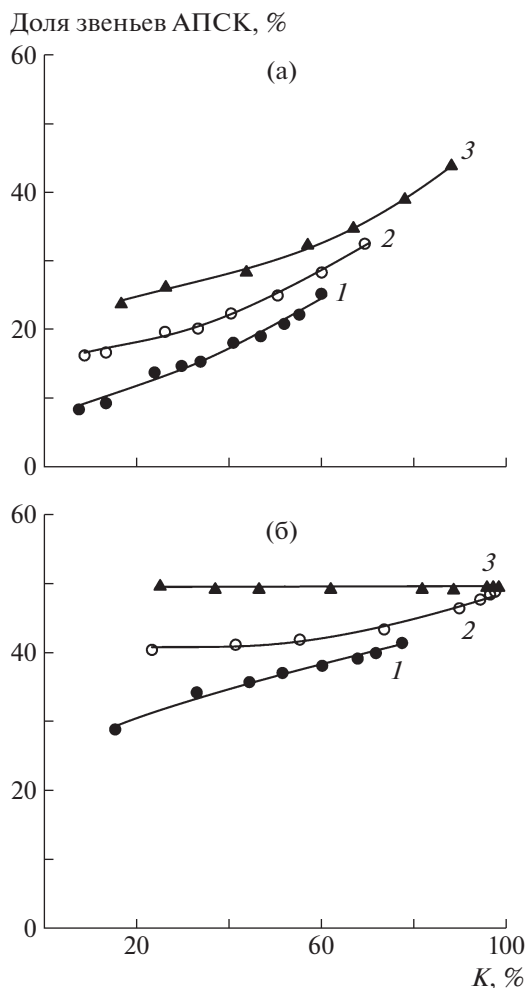


Рис. 3. Влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на состав образующихся сополимеров C_1E_8M -АПСК (а) и C_1E_3A -АПСК (б); $\Sigma[M]_0 = 15$ (1), 35 (2) и 70 мас. % (3).

тель Φ при этом достигает очень низкого значения 0.1, что свидетельствует об образовании сополимера с очень высокой композиционной однородностью. Таким образом, сополимеризация как метакриловых, так и акриловых ОЭГ-содержащих макромономеров с АПСК в высококонцентрированных водных растворах позволяет синтезировать сульфосодержащие молекулярные щетки с гораздо более высокой композиционной однородностью по сравнению с синтезом в более разбавленных растворах.

Полимеризационные системы с подобными эффектами относятся к неклассическим (“особым”) [34, 35]. Для таких систем нельзя определить адекватные константы сополимеризации, позволяющие с достаточной точностью рассчитать дифференциальные или средние составы сополимеров при любых заданных конверсиях и на-

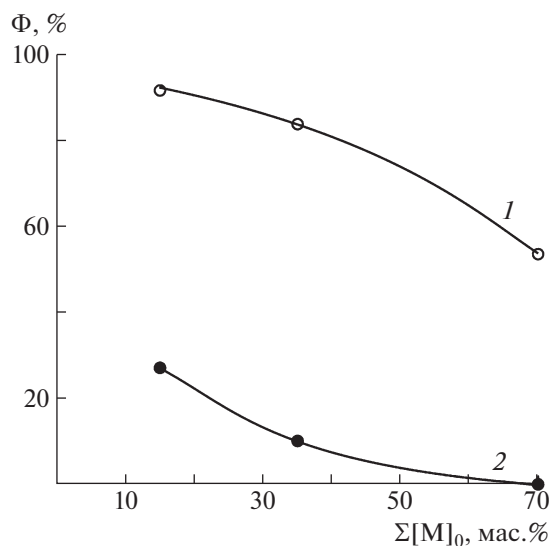


Рис. 4. Влияние суммарной исходной концентрации мономеров (при их начальном эквимольном соотношении) на значения факторов композиционной неоднородности Φ синтезированных сополимеров C_1E_8M -АПСК (1) и C_1E_3A -АПСК (2).

чальных значениях концентрации сомономеров. Следует также отметить, что композиционная однородность может существенно влиять на такие свойства амфифильных сополимеров, которые определяются именно оптимальным соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств. Например, как показано в работе [22], для амфифильных сополимеров олиго(этиленгликоль)метакрилатов, способных к образованию ферментоподобных мономолекулярных мицелл (“single chain nanoparticles”) с узким распределением по размерам, одним из обязательных требований выступает высокая композиционная однородность полимеров.

Закономерности сополимеризации ОЭГ- и ОПГ-содержащих макромономеров с ДАПА

При синтезе аминокислотсодержащих молекулярных щеток методом сополимеризации с ДАПА все исследуемые макромономерные метакриловые эфиры проявляли более высокую активность (при любых исходных соотношениях сомономеров), однако скорость расходования аминного метакриламида была лишь незначительно ниже как при низких, так и при высоких начальных суммарных значениях концентрации сомономеров. На рис. 6 представлены примеры кинетических кривых, полученных при синтезе молекулярных щеток типа МЩ-III (а) и МЩ-II (б).

Второй важной особенностью, отличающей аминокислотсодержащие полимеризационные системы от описанных выше (включающих сульфокислот-

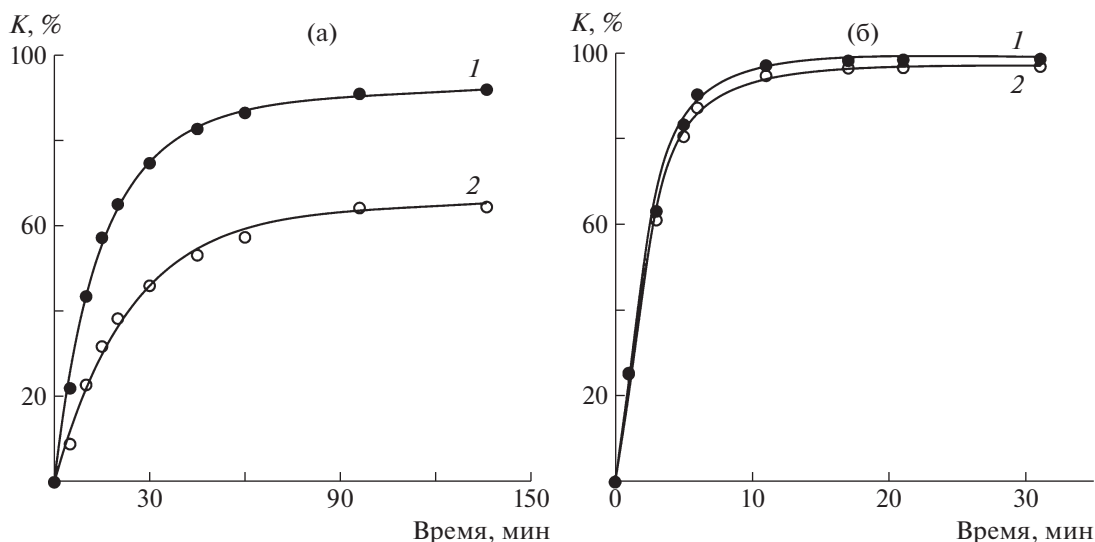


Рис. 5. Влияние $\Sigma[M]_0$ на динамику роста конверсии сомономеров при сополимеризации эквимольного количества C_1E_3A (1) и АПСК (2) в воде; $\Sigma[M]_0 = 15$ (а) и 70 мас. % (б).

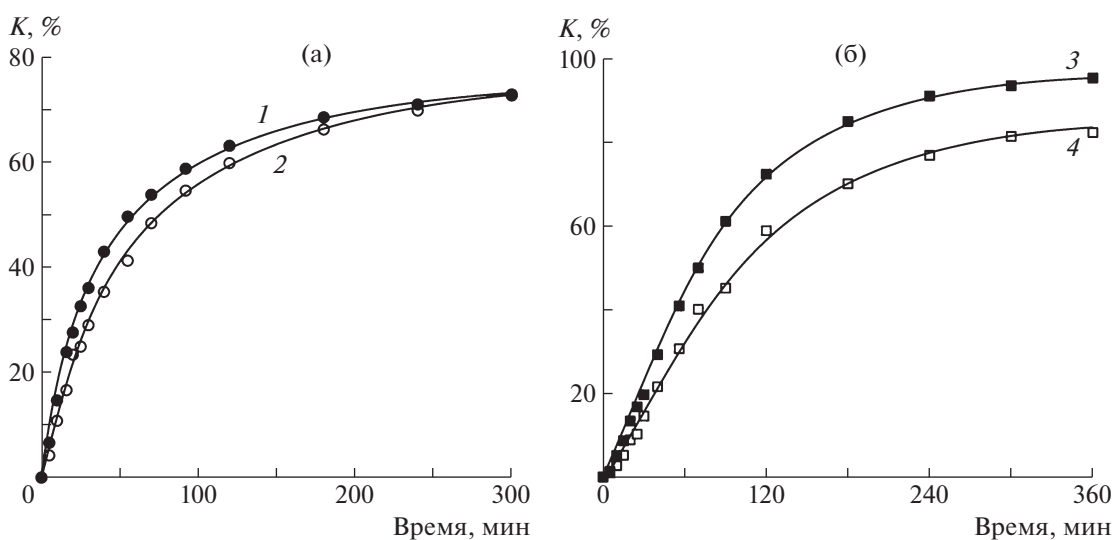


Рис. 6. Зависимости конверсии сомономеров от времени при сополимеризации эквимольного количества $C_1E_7P_5M$ (1) или $C_{12}E_7M$ (3) с ДАПА (2, 4); $\Sigma[M]_0 = 20$ мас. %.

ный мономер), является очень небольшое влияние суммарной начальной концентрации сомономеров на составы образующихся сополимеров (рис. 7), которые были близки к составам исходных мономерных смесей в ходе всего процесса. В количественной форме это нашло отражение в значениях Φ , которые составили 10 и менее для всех синтезированных аминоксодержащих молекулярных щеток.

Основной причиной отсутствия концентрационного эффекта стало применение в данной серии экспериментов малополярных органических растворителей, не склонных к сильным ассоци-

тивным взаимодействиям с молекулами органических веществ. В таких растворителях ассоциация мономеров менее выражена, и влияние ассоциативных факторов в рассматриваемых системах не проявилось. Это сделало целесообразным вычисление и адекватное использование констант сополимеризации. Были проведены синтезы в широком интервале соотношений мономеров, и диаграммы состава сополимеров, образующихся при низких значениях конверсии (не более 10%), показаны на рис. 8.

Как видно из табл. 1, рассчитанные методом Фейнмана–Росса относительные активности со-

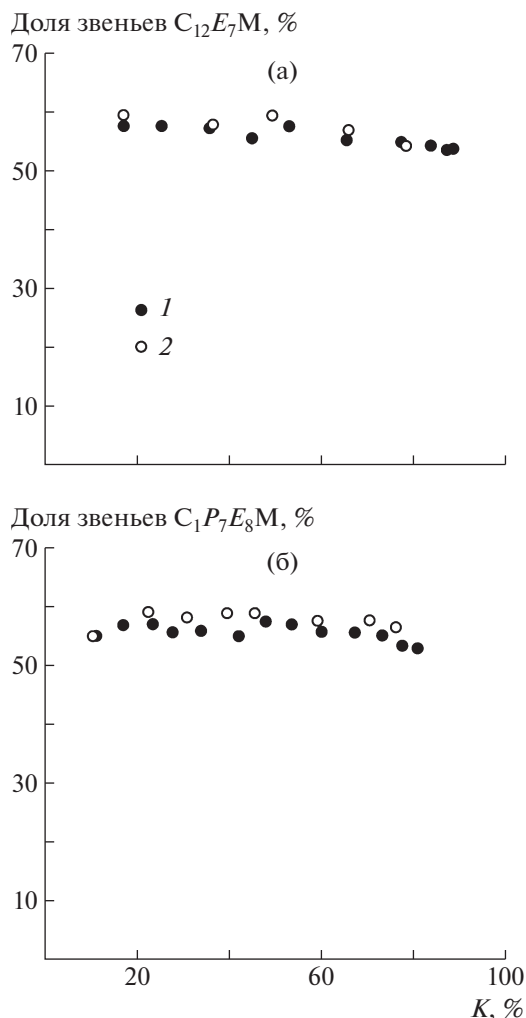


Рис. 7. Влияние конверсии и суммарной исходной концентрации сомономеров (при их эквимольном начальном соотношении) на состав образующихся сополимеров C₁₂E₇M–ДАПА (а) и C₁P₇E₈M–ДАПА (б). $\Sigma[M]_0 = 20$ (1) и 50 мас. % (2).

мономеров мало отличаются при изменении состава макромономеров и образовании молекулярных щеток типов МЩ-II–МЩ-IV. Вычисленные константы сополимеризации для всех аминоксодержащих полимеризационных систем позволяют довольно точно описать как начальные составы сополимеров, так и полученные при глубоких степенях превращения (при использовании различных соотношений и суммарных значений концентрации исходных сомономеров). В качестве примера на рис. 9 представлены зависимости состава сополимера C₁E₇P₅M–ДАПА от конверсии, построенные по экспериментальным данным и расчетным, определенным на основе констант сополимеризации.

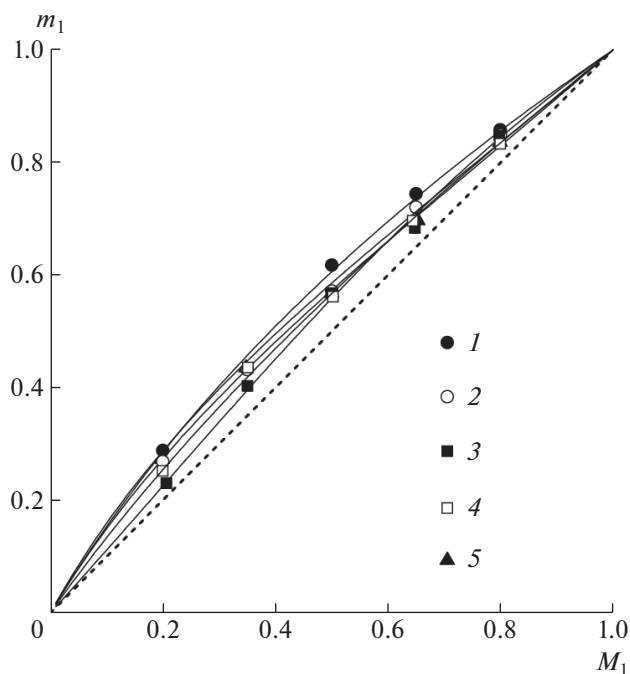


Рис. 8. Диаграммы состава сополимеров типа МЩ-II, МЩ-III, МЩ-IV. Обозначения точек, полученных при сополимеризации ДАПА с макромономерами C₁P₄M (1), C₁E₇P₅M (2), C₁E₇P₁₀M (3), C₁P₇E₈M (4) и C₁E₇M (5).

Поведение синтезированных молекулярных щеток в растворах

Все синтезированные сульфосодержащие молекулярные щетки типа МЩ-I имели низкие молекулярные массы (значения среднечисленных молекулярных масс синтезированных полимеров составляли от 3800 до 6800), не растворялись в углеводородах, ацетонитриле, но хорошо растворялись в воде, *N,N*-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. При небольшой доле звеньев АПСК указанные сополимеры также растворимы в тетрагидрофуране, а при содержании звеньев сульфокислоты 50% и более являются нерастворимыми в указанном растворителе. В водных растворах многие гомополимеры различных ОЭГ-МА проявляют термочувствительные свойства. Например, гомополимер метоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата, содержащий в среднем 7.2 оксиэтильных звеньев, имеет значение ТФП 82°C [16]. Однако введение в аналогичный полимер ($n = 8$) 5 мол. % (или более) гидрофильных звеньев АПСК привело к потере термочувствительных свойств и растворимости полимера в воде во всем исследованном диапазоне температуры. Не демонстрировали такие свойства и все другие синтезированные щетки типа МЩ-I. Вероятно, для придания сульфосодержащим молекулярным

Таблица 1. Константы сополимеризации макромономеров разного строения (r_1) и ДАПА (r_2) в этилацетате или толуоле

Макромономеры	Растворитель	r_1	r_2
C_1P_4M	Этилацетат	1.47 ± 0.13	0.60 ± 0.04
$C_1E_7P_5M$	Этилацетат	1.32 ± 0.05	0.66 ± 0.02
$C_1E_7P_{10}M$	Этилацетат	1.42 ± 0.11	0.92 ± 0.05
$C_1P_7E_8M$	Этилацетат	1.24 ± 0.09	0.71 ± 0.03
$C_{12}E_7M$	Толуол	1.15 ± 0.05	0.60 ± 0.02

щеткам термочувствительных свойств необходимо сбалансировать их амфифильность путем введения дополнительных гидрофобных фрагментов.

В табл. 2 представлены условия синтеза и молекулярно-массовые характеристики синтезированных аминоксодержащих сополимеров. Все синтезированные щетки типов МЩ-II–МЩ-IV не растворимы в неполярном гексане и растворимы в более полярном толуоле, а также таких органических растворителях, как этилацетат, тетрагидрофуран и ацетонитрил. В воде при нормальных условиях большинство полимеров растворяется, но многие из них при нагревании растворов до определенных значений температуры теряют растворимость. Это выражается в помутнении растворов, что сопровождается резким понижением коэффициента светопропускания — со 100% до 0 (рис. 10). При охлаждении растворы вновь становятся прозрачными. Таким образом, в водных растворах такие молекулярные щетки проявляют термочувствительные свойства по типу НКТР. Для синтезированных аминоксодержащих сополимеров характерны и рН-чувствительные свойства, поскольку значения ТФП изменяются в зависимости от рН. Были выявлены интересные особенности, связанные с влиянием состава и строения молекулярных щеток (длины гидрофильных ОЭГ- и(или) гидрофобных ОПГ-блоков, порядка их расположения в диблочных боковых цепочках, содержания аминных звеньев) на значения ТФП при различных рН и концентрации полимеров.

Известно, что в большинстве случаев значения ТФП понижаются при росте концентрации термочувствительных полимеров в водных растворах. Это характерно, например, для подробно исследованных термочувствительных (со)полимеров *N*-изопропилакриламида или сополимеров метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов с высшими алкилметакрилатами. Данный эффект связан с тем, что при повышении концентрации усиливаются межмолекулярные взаимодействия

(особенно между гидрофобными фрагментами макромолекул), что способствует образованию и укрупнению агрегатов макромолекул с дальнейшей потерей ими растворимости. В результате, образование водонерастворимой фазы в более концентрированных растворах происходит при менее высоких значениях температуры. Однако в ряде случаев значения ТФП зависят от концентрации полимеров очень слабо, что свидетельствует о преобладании внутримолекулярных гидрофобных взаимодействий даже при повышенных значениях концентрации. Такие эффекты выявлены, например, для некоторых производных гидроксиэтилцеллюлозы [36] и поли(*N,N*-бис-(2-метоксиэтил)акриламида [37], для модифицированных полилактидов, содержащих ОЭГ-

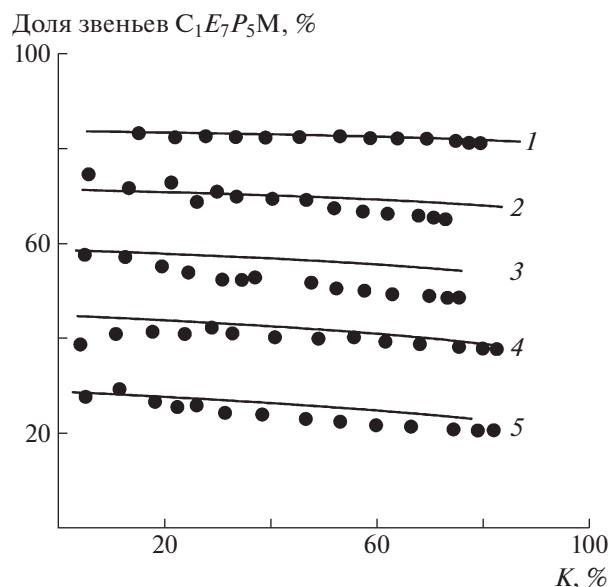


Рис. 9. Влияние конверсии на состав сополимеров $C_1E_7P_5M$ –ДАПА при исходных соотношениях мономеров 80 : 20 (1), 65 : 35 (2), 50 : 50 (3), 35 : 65 (4) и 20 : 80 (5). Точки — экспериментальные данные, линии — расчет на основе констант сополимеризации.

Таблица 2. Составы (для низких значений конверсии) и молекулярно-массовые характеристики (для высоких) синтезированных аминоксодержащих сополимеров; $M_2 = \text{ДАПА}$

Полимер, №	M_1	$M_1 : M_2$	$\Sigma[M]_0$, мас. %	$m_1 : m_2^*$	M_n^{**}	\bar{D}^{**}
1	$C_{12}E_7M$	80 : 20	20	85 : 14	15746	1.70
2	$C_{12}E_7M$	50 : 50	20	62 : 38	7892	1.23
3	$C_{12}E_7M$	35 : 65	20	46 : 54	10037	1.36
4	$C_1E_7P_5M$	80 : 20	20	86 : 14	5900	1.63
5	$C_1E_7P_5M$	65 : 35	20	74 : 26	5950	1.50
6	$C_1E_7P_5M$	50 : 50	20	58 : 42	3800	1.43
7	$C_1E_7P_{10}M$	95 : 5	30	96 : 4	16800	1.61
8	$C_1E_7P_{10}M$	90 : 10	30	93 : 7	15900	1.73
9	$C_1E_7P_{10}M$	80 : 20	20	86 : 14	10200	1.36
10	$C_1E_7P_{10}M$	65 : 35	20	68 : 32	8950	1.37
11	$C_1E_7P_{10}M$	50 : 50	20	54 : 46	6900	1.24
12	$C_1P_7E_8M$	95 : 5	30	96 : 4	9500	1.41
13	$C_1P_7E_8M$	90 : 10	30	92 : 8	9100	1.31
14	$C_1P_7E_8M$	80 : 20	20	83 : 17	8000	1.26
15	$C_1P_7E_8M$	65 : 35	20	70 : 30	6850	1.20
16	$C_1P_7E_8M$	50 : 50	20	55 : 45	5800	1.12

Примечание. Для полимеров 1–3 – толуол, для полимеров 4–16 – этилацетат.

*Для сополимеров, образующихся при конверсии мономеров не более 10%.

**Для сополимеров, полученных при высоких значениях (более 70%) конверсии мономеров.

цепочки [38]. В каждом из перечисленных случаев, это наблюдалось только для определенных составов полимеров, что указывает на нетривиальность подобных зависимостей и их реализации лишь при определенных характеристиках амфифильных термочувствительных полимеров.

Именно такой вариант найден для нейтральных растворов синтезированных молекулярных щеток типа МЩ-III (рис. 11а), причем постоянство значений ТФП при разных значениях концентрации полимеров наблюдалось при различном содержании звеньев ДАПА (в интервале 0–20%). Для аминоксодержащих сополимеров двух других типов такой эффект отсутствовал – значения ТФП понижались при повышении концентрации. Соответствующий пример показан на рис. 11б для сополимера типа МЩ-IV. Понижение ТФП происходило и в кислых водных растворах – для сополимера додетоксиолиго(этиленгликоль)метакрилата ($n = 7$) и ДАПА (тип МЩ-II) оно составило 3.2°C при росте концентрации от 0.1 до 1.0 мас. % На рис. 12 для 1%-ных нейтральных растворов сополимеров, содержащих диблочные боковые цепочки, показано, что при данных условиях порядок расположения

ОЭГ- и ОПГ-блоков не оказывал влияния на характер и степень изменения температуры фазовых переходов при повышении содержания аминных звеньев с 5 до 20 мол. %.

Важным свойством синтезированных молекулярных щеток можно назвать проявление ими рН-чувствительных свойств в водных растворах, причиной которых выступают кислотно-основные взаимодействия с участием аминоксодержащих групп. На рис. 13 представлены данные по влиянию рН среды на температуру фазовых переходов сополимеров с близким общим соотношением гидрофильных и гидрофобных блоков, но разным порядком их расположения в диблочных боковых цепочках. По мере повышения кислотности среды увеличивается доля протонированных аминоксодержащих групп, а повышение содержания положительно заряженных аммониевых групп в макромолекулах повышает их гидрофильность. Поэтому в кислых средах значения ТФП для обоих типов сополимеров заметно увеличиваются, причем отдаления между однитипными полимерами с разным содержанием звеньев ДАПА значительно возрастают. В щелочных средах (при приближении к рН 12), напротив, происходит резкое сближение значений

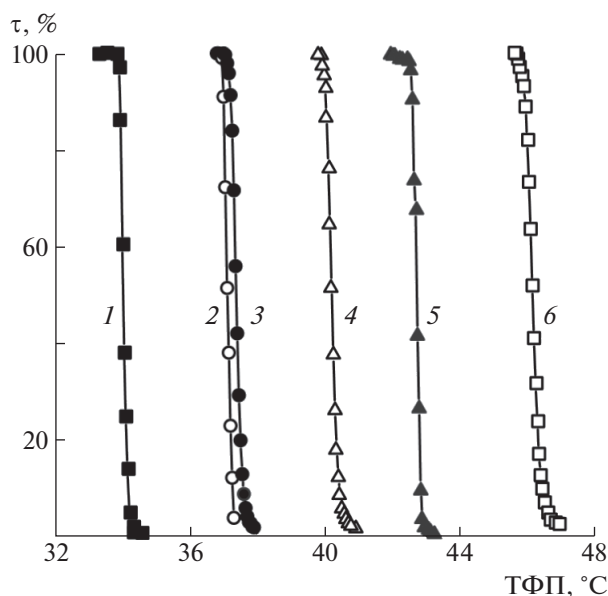


Рис. 10. Примеры зависимости степени светопропускания τ от температуры для водных растворов сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (1, 2, 5) или $C_1P_7E_8M$ (3, 4, 6) и ДАПА при содержании аминных звеньев 5 (1, 3), 10 (2, 4) и 20 мол. % (5, 6). Концентрация – 1.0 мас. %.

ТФП для однотипных молекулярных щеток, содержащих 5, 10 или 20% звеньев ДАПА. В этих условиях в макромолекулах практически не содержатся гидрофильные аммониевые группы, а незаряженные аминогруппы имеют амфифильный характер и не оказывают заметного влияния на общий гидрофильно-гидрофобный баланс макромолекул.

Наблюдается и некоторое влияние порядка расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках. Когда “наружными” являются гидрофобные блоки (МЩ-IV), т.е. гидрофильный ОЭГ-блок расположен между двумя гидрофобными цепочками (основной цепью макромолекулы и ОПГ-блоком в боковой цепи), то степень влияния подкисления среды на значения ТФП заметно увеличивается (особенно при возрастании содержания аминогрупп в полимере). Например, при изменении pH от 6.7 до 2.6 для сополимера $C_1P_7E_8M$ -ДАПА(20), имеющего “наружные” гидрофобные ОПГ-цепочки, ТФП возрастает на 48°C (и полимер вплотную подходит к границе потери термочувствительных свойств), а для сополимера $C_1E_7P_{10}M$ -ДАПА(20), содержащего “наружные” гидрофильные ОЭГ-цепочки – только на 19°C. Еще одним отличием можно назвать прохождение зависимости ТФП от pH через явно выраженный минимум в случае сополимеров типа МЩ-IV с небольшим содержанием ДАПА (рис. 13б), особенно он заметен при содержании аминных звеньев 5%. Для сополимера типа

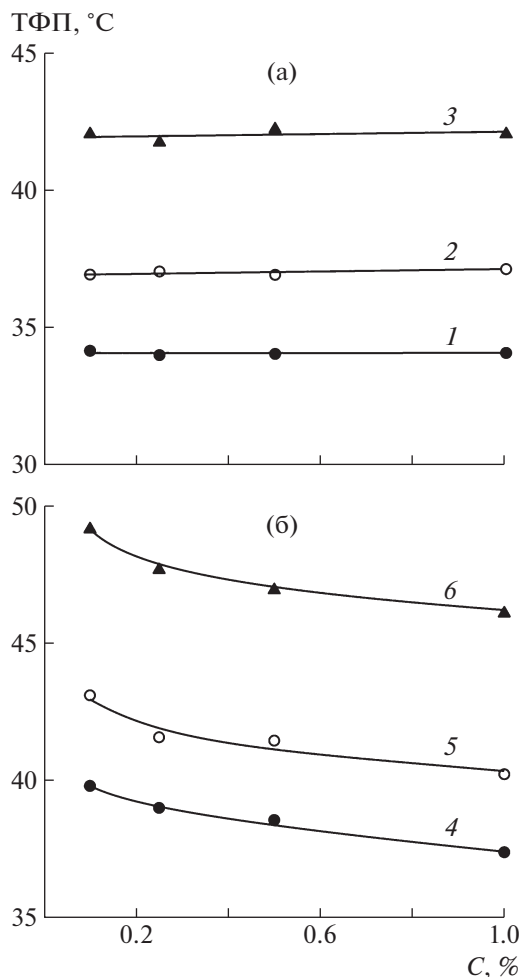


Рис. 11. Зависимости значений ТФП от концентрации сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (а) или $C_1P_7E_8M$ (б) с ДАПА в водных растворах (pH 6.7) при содержании аминных звеньев 5 (1, 4), 10 (2, 5) и 20 мол. % (3, 6).

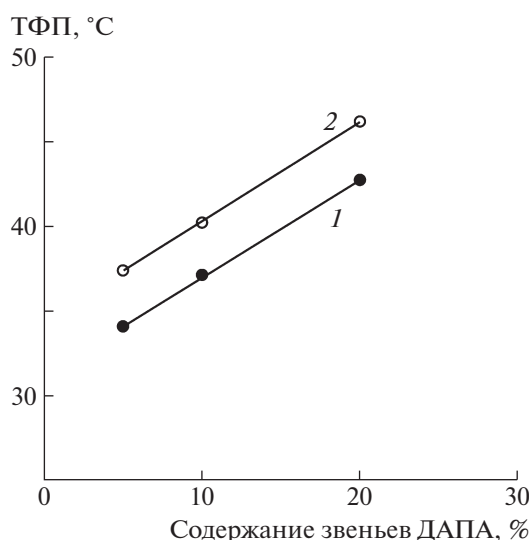


Рис. 12. Влияние содержания аминосодержащих звеньев в сополимерах $C_1E_7P_{10}M$ (1) или $C_1P_7E_8M$ (2) с ДАПА на значения ТФП в водных растворах (pH 6.7). Концентрация – 1.0 мас. %.

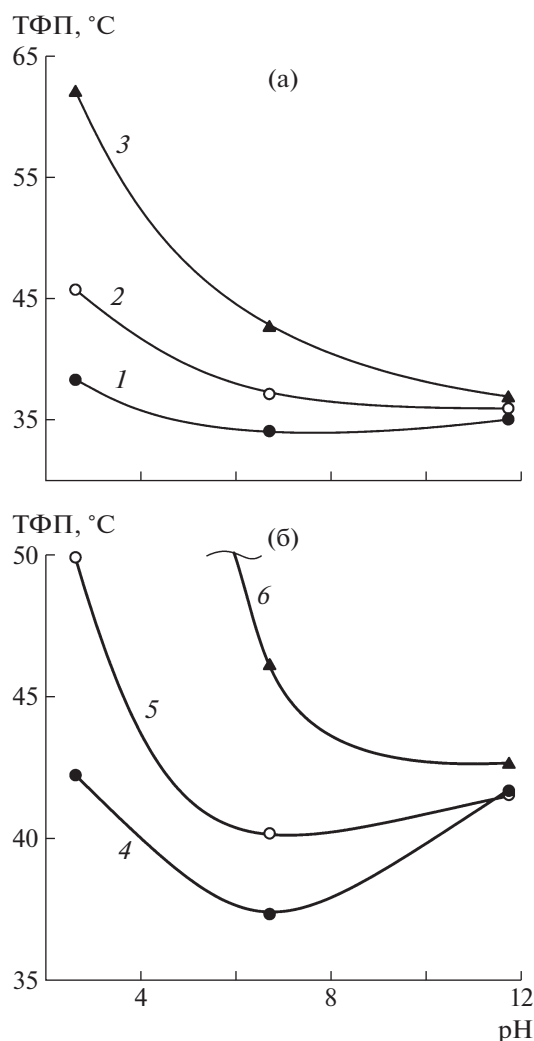


Рис. 13. Влияние значений pH водных растворов на значения ТФП сополимеров $C_1E_7P_{10}M$ (а) или $C_1P_7E_8M$ (б) с ДАПА при содержании аминных звеньев 5 (1, 4), 10 (2, 5) и 20 мол. % (3, 6). Концентрация – 1.0 мас. %.

МЩ-III (рис. 13а) с таким же содержанием аминных звеньев зависимость имеет едва выраженный минимум, а для полимера с 10% звеньев ДАПА экстремум вообще отсутствует.

Можно предположить, что зафиксированные для молекулярных щеток МЩ-III и МЩ-IV (имеющих разные порядки расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках) отличия в зависимостях ТФП от концентрации полимеров и от pH водных растворов связаны с различными преобладающими конформациями макромолекул. Известно [24], что сополимеры метоксилиго(этиленгликоль)метакрилатов с высшими алкилметакрилатами и с высшими алкоксилиго(этиленгликоль)метакрилатами в воде образуют мицеллы разных типов. В первом случае, это классические мицеллы с гидрофобным ядром и

подвижной гидрофильной “коронай”, а во втором – мицеллы “цветочного” типа, поскольку в звеньях высших алкоксилиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов все ОЭГ-цепочки, связанные с двух сторон с гидрофобными фрагментами ядра мицеллы, образуют гидрофильные “петли” – “лепестки цветка”. Аналогично, синтезированные в настоящей работе молекулярные щетки МЩ-III могут образовывать мицеллы классического типа, а молекулярные щетки МЩ-IV – “цветочные”. В первом случае, подвижная гидрофильная “ОЭГ-корона” занимает больший объем и лучше препятствует как объединению мицелл в более крупные агрегаты, так и протонированию аминогрупп макромолекул (находящихся на поверхности “ядра”) с образованием ионов аммония, повышающих гидрофильность макромолекулы. В результате, повышение концентрации полимеров не приводит к формированию укрупненных агрегатов (и, как следствие, к понижению ТФП), а рост кислотности среды менее сильно повышает температуру фазовых переходов. В “цветочных” мицеллах гидрофильная “ОЭГ-корона” с обеих сторон связана с гидрофобным “ядром”, что должно повышать ее компактность и уменьшать препятствия для “внешних” взаимодействий с участием компонентов “ядра”. С этим могут быть связаны зафиксированные для полимеров типа МЩ-IV понижение ТФП при повышении концентрации и более резкое повышение ТФП в сильнокислой среде.

Амфифильные молекулярные щетки типа МЩ-II, которые содержат в макромономерных звеньях только ОЭГ-блок и концевой додецильный радикал, имеющий ярко выраженные гидрофобные свойства, проявляют термочувствительность в водных растворах в гораздо более узком интервале условий по сравнению с полимерами типа МЩ-III и МЩ-IV, в боковых цепочках которых гидрофобные функции выполняют ОПГ-блоки. Так, при эквимольном соотношении звеньев додетоксилиго(этиленгликоль)метакрилата ($C_{12}E_7M$) и ДАПА такие молекулярные щетки в нейтральной и щелочной среде не растворяются в воде и становятся водорастворимы только в сильно кислой среде (pH 2.6), но не подвергаются фазовым переходам при нагревании вплоть до температуры кипения растворителя. Уменьшение содержания макромономерных звеньев в сополимерах $C_{12}E_7M$ и ДАПА (до соотношения 30 : 70 или 10 : 90) обеспечивает растворимость в воде при всех значениях pH. Однако такие полимеры не выпадают в осадок при нагревании водных растворов с pH 2.6 или 6.4. Лишь в слабоосновной среде (pH 9.2) они начинают проявлять термочувствительные свойства, и значения ТФП составляют 79.4°C (30 : 70) и 48.2°C (10 : 90). Такие же свойства в водных растворах (при тех же pH) продемонстрировали и аналогичные сополимеры, в

которых гидрофильная ОЭГ-цепочка увеличена на три звена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, определены условия синтеза композиционно-однородных сульфо- или аминосодержащих молекулярных щеток методом гомогенной радикальной сополимеризации в растворителях мономеров АПСК или ДАПА с амфифильными макромономерными (мет)акриловыми эфирами, содержащими гидрофильные (ОЭГ-) и гидрофобные (ОПГ-, *n*-додецильные) блоки разной длины и порядка расположения. При синтезе сульфосодержащих сополимеров в водных растворах выявлен сильный концентрационный эффект – влияние исходных значений концентрации сомономеров (при их неизменном соотношении) на состав образующихся сополимеров. При синтезе аминосодержащих сополимеров в толуоле или этилацетате отсутствие концентрационного эффекта позволяет использовать найденные для пяти полимеризационных систем коэффициенты относительной активности сомономеров для адекватного вычисления состава молекулярных щеток при любых значениях конверсии, соотношениях и концентрации сомономеров. Строение макромономеров практически не влияет на синтез аминосодержащих щеток, но порядок расположения ОЭГ- и ОПГ-блоков в боковых цепочках отражается на особенностях фазовых переходов полученных стимулчувствительных сополимеров в водных растворах – зависимости ТФП от концентрации полимеров и от значений pH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проектов № 20-13-00161 (исследования аминосодержащих полимеров) и № 21-73-00271 (исследования сульфосодержащих полимеров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lutz J.-F., Hoth A., Schade K. // *Des. Monomers Polym.* 2009. V. 12. № 4. P. 343.
2. Lutz J.-F. // *J. Polym. Sci. A.* 2008. V. 46. № 11. P. 3459.
3. Badi N. // *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 66. P. 54.
4. Sundararajan S., Samui A.B., Kulkarni P.S. // *React. Funct. Polym.* 2018. V. 130. P. 43.
5. Liu M., Leroux J.-C., Gauthier M.A. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 48. P. 111.
6. Neugebauer D. // *Polym. Int.* 2007. V. 56. № 12. P. 1469.
7. Terashima T., Sugita T., Fukae K., Sawamoto M. // *Macromolecules.* 2014. V. 47. P. 589.
8. Zhang J., Liao B., Meng Y., Li S., Lin X., Huang J., Pang H. // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2020. V. 41. № 4. P. 628.
9. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Simagin A.S., Arifullin I.R., Kazantsev O.A., Savinova M.V., Sivokhin A.P. // *Polym. Bull.* 2021. V. 78. № 10. P. 5833.
10. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Orekhov S.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Simagin A.S., Savinova M.V., Bolshakova E.A., Korotaev M.S. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. № 38. P. 50982.
11. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. // *Coll. Surf. A.* 2015. V. 481. P. 20.
12. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. // *Des. Monomers Polym.* 2015. V. 18. № 4. P. 378.
13. Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V. // *Eur. Polym. J.* 2018. V. 100. P. 18.
14. Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Savinova M.V. // *Des. Monomers Polym.* 2017. V. 20. P. 136.
15. Zhang X., Dai Y. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 18. P. 2212.
16. Sivokhin A.P., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Gubanov O.V., Kamorin D.M., Zarubina I.S., Bolshakova E.A. // *Polym. J.* 2021. V. 53. P. 655.
17. Sivokhin A., Orekhov D., Kazantsev O., Sivokhina O., Orekhov S., Kamorin D., Otopkova K., Smirnov M., Karпов R. // *Polymers.* 2022. V. 14. № 1. P. 137.
18. Ilgach D.M., Meleshko T.K., Yakimansky A.V. // *Polymer Science C.* 2015. V. 57. № 1. P. 3.
19. Ivanov I.V., Meleshko T.K., Kashina A.V., Yakimansky A.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 12. P. 1248.
20. Xiang S., Gao Y., Shi C. // *Adv. Civ. Eng.* 2020. ID 8810443.
21. Vancoillie G., Frank D., Hoogenboom R. // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. № 6. P. 1074.
22. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. P. 7248.
23. Shibata M., Matsumoto M., Hirai Y., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. № 10. P. 3738.
24. Matsumoto M., Takenaka M., Sawamoto M., Terashima T. // *Polym. Chem.* 2019. V. 10. № 36. P. 4954.
25. Kröger A.P.P., Hamelmann N., Juan A. // *ACS Appl. Mater. Int.* 2018. V. 10. № 37. P. 30946.
26. Pia A., Kröger P., Paulusse M.J. // *J. Control. Release.* 2018. V. 286. P. 326.
27. Rubio-Cervilla J., Gonzalez E., Pomposo J. // *Nanomaterials.* 2017. V. 7. № 10. P. 1.

28. *De-La-Cuesta J., Asenjo-Sanz I., Latorre-Sánchez A.* // Eur. Polym. J. 2018. V. 109. P. 447.
29. *Kamorin D.M., Simagin A.S., Orekhov D.V., Kazantsev O.A., Bolshakova E.A., Sivokhin A.P., Savinova M.V., Orekhov S.V.* // Polym. Bull. 2021 (in press).
30. *Simonova M., Kamorin D., Kazantsev O., Nepomnyashaya M., Filippov A.* // Polymers. 2021. V. 13. № 16. P. 2715.
31. *Мягченков В.А., Френкель С.Я.* Композиционная неоднородность сополимеров. Ленинград: Химия, 1988.
32. *Kuckling D., Doering A., Krahl F., Arndt K.-F.* // Polym. Sci. Compreh. Ref. 2012. V. 8. P. 377.
33. *Leoni A., Franco S., Saini G.* // Makromol. Chem. 1973. V. 165. № 1. P. 97.
34. *Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Sivohin A.P., Igolkin A.V., Goncharova O.S., Kamorin D.M.* // J. Polym. Res. 2012. V. 19. № 6. P. 1.
35. *Семчиков Ю.Д., Смирнова Л.А.* // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 734.
36. *Dai M., Tian Y., Fan J., Ren J., Liu Y., Rahman M., Ju B., Ren X., Ma H.* // BioRes. 2019. V. 14. № 4. P. 7977.
37. *Hechenbichler M., Laschewsky A., Gradzielski M.* // Coll. Polym. Sci. 2021. V. 299. P. 205.
38. *Zhang P., She P., He J., Xiang Z., Li Z., Caob Y., Zhang X.* // React. Funct. Polym. 2019. V. 142. P. 128.