

УДК 541.64

ДИЗАЙН И ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НОВЫХ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЛИНЕЙНОЙ И СЕТЧАТОЙ СТРУКТУРЫ

Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхутдинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатканбаева

Казахский национальный университет им. аль-Фараби
Алматы, Казахстан, e-mail: grigoriy.mun@kaznu.kz

Реализован новый подход в синтезе термочувствительных полимеров, основанный на радикальной сополимеризации мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе структуры. Получен широкий спектр новых термочувствительных сополимеров, которые, что при определенном соотношении гидрофильных и гидрофобных звеньев в макроцепи, проявляют свойства, типичные для термочувствительных полимеров. Водные растворы сополимеров характеризуются нижней критической температурой растворения, а полимерные сетки на их основе проявляют способность к термоиндуцируемому коллапсу. значением которой удастся регулировать в широких пределах варьированием состава сополимера. Установлены основные закономерности физико-химического поведения полученных сополимеров.

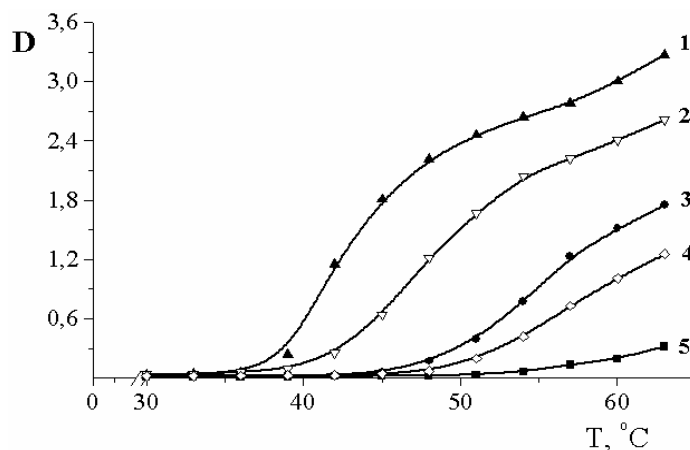
Интенсивное развитие различных областей науки, техники, технологии и медицины на современном уровне выдвигают новые повышенные требования к ассортименту и качеству полимерных материалов. В связи с этим с особой актуальностью возникает проблема получения на базе промышленно доступного сырья различного типа полимеров и композиционных материалов с комплексом физико-химических свойств, отвечающих требованиям специфических условий эксплуатации. В этом аспекте значительный интерес в практическом отношении представляют термочувствительные полимеры линейной и сетчатой структуры, проявляющие способность к фазовым переходам под действием температуры /1, 2/. Для реализации термочувствительных свойств полимеры должны обладать выраженной дифильностью макромолекул, достигаемой за счет определенного сочетания гидрофильных и гидрофобных фрагментов в макроцепи. По мнению специалистов на основе такого рода стимул-чувствительных полимеров, благодаря комплексу их ценных физико-химических свойств, могут быть созданы уникальные многофункциональные материалы, перспективные для применения в различных областях медицины, биотехнологии, электроники и пр. /1-4/. Наиболее перспективные термочувствительные полимеры, как правило, имеют нижнюю критическую температуру растворения (НКТР) в воде. Однако круг доступных полимеров такого типа весьма ограничен, основная часть публикаций посвящена поли-N-изопропилакриламиду (ПНИПААМ), меньше исследованы полимеры поли-N-винилкапролактама (ПНВК) и поли-винилметилового эфира (ПВМЭ). В связи с этим проблема создания новых термочувствительных полимеров на основе доступных мономеров является актуальной в научном и практическом отношении. Необходимо отметить, что ПНИПААМ, ПНВК и ПВМЭ получают гомополимеризацией водорастворимых мономеров, сочетающих одновременно в своей структуре гидрофильные и гидрофобные фрагменты.

Нами был разработан другой подход при создании термочувствительных полимеров, а именно, радикальная сополимеризация мономеров с существенным различием в гидрофильно-гидрофобном балансе химической структуры, что позволяет регулировать температуру фазовых переходов в системе полимер-вода в широких пределах. Существенно, что для получения таких сополимеров в качестве исходных могут быть использованы мономеры, гомополимеры которых в водных растворах не обладают НКТР. Данный подход оказался весьма плодотворным и успешно реализован при создании широкого круга новых термочувствительных полимеров линейной и сетчатой структуры /5-11/. В качестве гидрофильных сомономеров использованы виниловые эфиры этилен- (ВЭЭГ) и диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ), 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА), N-винилпирролидон (ВП), акриламид (АА), виниловый эфир моноэтаноламина (ВЭМЭА), в качестве гидрофобных сомономеров – винилбутиловый (ВБЭ), винил-изо-бутиловый (ВИБЭ), винилэтиловый (ВЭЭ), винилпропиловый эфиры (ВПЭ), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА), метилакрилат (МА), бутилакрилат (БА), бутилметарилат (БМА).

Для водных растворов полученных новых сополимеров (СПЛ) были исследованы термоиндуцируемые фазовые переходы. На рисунке 1 в качестве примера, в представлены кривые температурной зависимости оптической плотности водных растворов СПЛ ГЭА-ВБЭ различной

концентрации. Видно, что с повышением температуры при достижении определенного ее значения мутность системы резко возрастает, что свидетельствует о разделении исходной гомогенной системы под действием температуры на две фазы – обогащенную и обедненную содержанием полимера. Необходимо при этом отметить, что нагревание растворов гомополимера ГЭА (ПГЭА) не сопровождается фазовым разделением, следовательно, способность сополимеров ГЭА-ВБЭ в водных растворах к агрегации с повышением температуры обусловлена наличием в их структуре гидрофобного компонента ВБЭ.

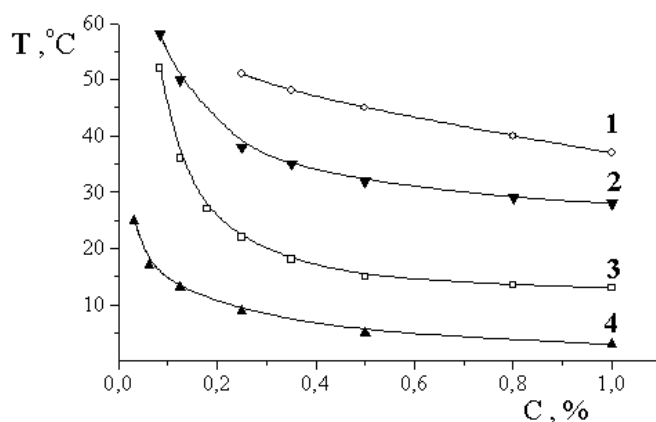
Как видно из рисунка 1, с ростом концентрации сополимера в растворе температура фазового расслоения закономерно снижается. Аналогичные данные были получены для ряда других сополимеров и обобщены в виде фазовой диаграммы растворимости, представленной на рисунке 2 в качестве примера для СПЛ ГЭА-ВБЭ.



Состав СПЛ [ГЭА]:[ВБЭ] = 95,0:5,0 моль.%;
[СПЛ], масс. % : 1,0 (1); 0,8 (2); 0,5 (3); 0,35 (4); 0,25 (5)

Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности (мутности) водного раствора СПЛ ГЭА-ВБЭ от температуры

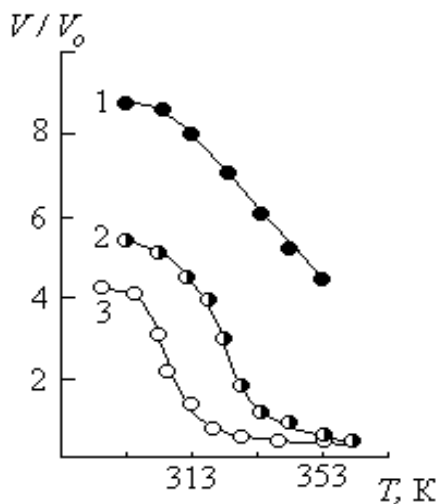
Как видно из данных рисунка 2, значение температуры фазового разделения можно регулировать в широких пределах варьированием содержания гидрофобного компонента в составе сополимера. Однако необходимо отметить, что такое поведение наблюдалось только для водорастворимых сополимеров, т.е. сополимеров, в составе которых содержание ВБЭ не превышало 20 мол.%. Сополимеры с большим содержанием ВБЭ становятся нерастворимыми в воде. Аналогичные данные были получены для ряда других новых СПЛ, синтезированных методом радикальной сополимеризации гидрофильных и гидрофобных сомономеров.



Состав СПЛ [ГЭА]:[ВБЭ] = 95,0:5,0 (1); 92,9:7,2 (2);
90,6:9,4 (3); 84,3:15,7 моль.%(4)

Рисунок 2 - Фазовые диаграммы водных растворов СПЛ ГЭА – ВБЭ

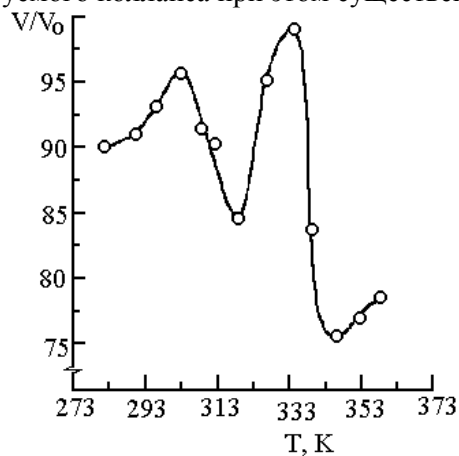
Для полимерных гидрогелей, полученных сшивающей сополимеризацией гидрофильных и гидрофобных сомономеров была установлена способность к термоиндуцируемому коллапсу. Показано, что с повышением содержания звеньев гидрофобного компонента в составе полимерных сеток температуры перехода из набухшего состояния в сколлапсированное уменьшаются, при этом наблюдается некоторое “обострение” коллапса, а именно сужается температурный интервал перехода (рисунок 3, где V_0 – объем синтезированного геля, V – объем геля в условиях опыта). Следует отметить, что повышение плотности сшивания для образцов гидрогелей сополимеров одного состава практически не отражается на температурном интервале перехода, однако, при этом амплитуда коллапса существенно снижается.



Концентрация ВБЭ в сополимере, мол. %:
8,1 (1); 14,3 (2); 22,3 (3)

Рисунок 3 - Зависимость относительного объема V/V_0 гидрогеля СПЛ ВЭЭГ-ВБЭ от температуры

В работе /15/ модификация свойств термочувствительных полимеров достигнута при их комплексообразовании с ионными поверхностно-активными веществами (ПАВ). Показано, что в процессе комплексообразования с катионным или анионным ПАВ за счет гидрофобных взаимодействий неионные полимеры приобретают свойства полиэлектролитов, при этом для водных растворов линейных СПЛ наблюдается повышение вязкости, а сетчатые аналоги подвергаются дополнительному набуханию. Установлено, что эффективность комплексообразования повышается с увеличением в составе СПЛ гидрофобных звеньев, а также концентрации ПАВ в окружающем растворе, амплитуда термоиндуцируемого коллапса при этом существенно возрастает.



Состав ИМС, моль. % - [ВЭЭГ]:[ВБЭ]:[АК]:[ДВЭДЭГ]= 57,2:20,5:17,3:5,0

Рисунок 4 - Температурная зависимость относительного объема V/V_0 гидрогеля сополимера ВЭЭГ-ВБЭ-АК

В настоящее время самостоятельное значение приобретает задача создания и изучения принципов функционирования гибридных стимул-чувствительных полимеров, способных адекватно реагировать при изменении нескольких параметров внешней среды. В настоящей работе новые рН-зависимые термоактивируемые гели получены путем многокомпонентной сшивающей сополимеризацией в системах ВЭЭГ-ВБЭ-АК, ВЭЭГ-ВБЭ-ВЭМЭА, ВЭЭГ-ГЭМА-АК, ВЭЭГ-БА-АК, ГЭА-БМА.-АК. При изучении набухающего поведения трехкомпонентных сшитых СПЛ установлено существенное отличие их от бинарных систем. При этом наряду со значительным увеличением амплитуды коллапса принципиально меняется вид кривых в координатах V/V_0 -температура, а именно в зависимости от состава сшитых сополимеров при изменении температуры наблюдается три типа кривых: монотонное набухание, набухание с последующим коллапсом, и более сложная зависимость, включающая набухание, коллапс и повторное набухание. На качественном уровне эти эффекты можно объяснить как результат конкурирующего влияния гидрофобных и ионных взаимодействий. В зависимости от того, какой из этих факторов доминирует, гель может либо набухать, либо коллапсировать с повышением температуры. При этом для гибридного геля ВЭЭГ-ВБЭ-АК с более ярко выраженной структурной неоднородностью, полученного в условиях микрорасслаивания, обнаружено принципиально новое явление - осциллирующее изменение объема с повышением температуры (рисунок 4).

Литература

1. Галаев И.Ю. "Умные" полимеры в биотехнологии и медицине //Успехи химии. - 1995. - Т.64, №5. - С. 505-524.
2. Gutowska A, Bae Y.H., Jacobs H., Feijen J., Kim S.W. Thermosensitive interpenetrating polymer networks: synthesis, characterization and macromolecular release //Macromolecules. - 1994. - Vol. 27. - P. 4167–4175.
3. Dong L. C., Yan Q., Hoffman A. S. Controlled release of amylase from a thermal and pH-sensitive, macroporous hydrogel //J. Controlled Release. -1992. - Vol.19, P. 171.
4. Мун Г.А., Сулейменов И.Э., Зезин А.Б., Абилов Ж.А., Джумадилов Т.К., Измайлов А.М., Хугорянский В.В. Комплексообразование с участием полиэлектролитов: Теория и перспективы использования в нанозлектронике (монография) / Библиотека нанотехнологии. Выпуск 2. Алматы – Москва-Торонто – Реддинг: Изд-во LEM, 2009, 256 с.
5. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Ermukhambetova B.B., Nam I.K., Kan V.A., Kudaibergenov S.E. Thermo- and pH-sensitive amphiphilic gels of copolymers of vinyl ether of ethylene glycol, *Polym. Adv. Technol.* **10**, 3, 151-156 (1999).
6. Nam, I.K., Mun G.A., Urkimbaeva P.I., and Nurkeeva Z.S. γ -Rays-induced synthesis of hydrogels of vinyl ethers with stimuli-sensitive behavior// *Rad. Phys. Chem.*, 2003, Vol.66, P. 745-749.
7. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Akhmetkalieva 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.
8. Zhunuspayev D.E., Mun G.A., Dubolazov A.V., Nurkeeva Z.S., Gueven O. Radiation-chemical Synthesis of Thermosensitive Copolymers based on the Vinylbutyl Ether and Their Complexing and Emulgating Abilities // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research B*, 265 (2007) 76–81.
9. Mun G.A., Nurkeeva Z.S., Beissegul A.B., Dubolazov A.V., Urkimbaeva P.I., Park K., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Water-Soluble Copolymers Based on 2-Hydroxyethyl Acrylate and Butyl Acrylate // *Macromol. Chem. Phys.*, 2007, V. 208, #9, P. 979-987.
10. Khutoryanskiy V.V., G.A. Mun. Developing novel temperature-responsive polymers for drug delivery // *J. Pharmacy and Pharmacology* 29(2008). A-12.
11. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Amphiphilic copolymers and hydrogels based on 2-hydroxyethylmethacrylate and 2-hydroxyethylacrylate as potential materials for pharmaceutical applications // *J. Pharmacy and Pharmacology*. 101 (2008. 2008). A-41-42.
12. Khutoryanskaya O.V., Mayeva Z.A., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Designing Temperature-Responsive Biocompatible Copolymers and Hydrogels based on 2-Hydroxyethyl(meth)acrylates // *Biomacromolecules*, 2008; 9 (12), 3353-3361.
13. Zhunuspayev D.E., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V. Temperature-Responsive Properties and Drug Solubilization Capacity of Amphiphilic Copolymers Based on N-Vinyl N-Vinylpyrrolidone and Vinyl Propyl Ether // *Langmuir*, 2010; 26, 742-747.
14. Dergunov S.A., Mun G.A., Dergunov M.A., Suleimenov I.E., Pinkhassik E. Tunable thermosensitivity in multistimuli-responsive terpolymer // *React. Funct. Polym.* -2011. – Vol.71, №12. – P. 1129-1136.
15. Mun G.A., Nam I.K., Sarsengaliev R.R., Nurkeeva Z.S., Urkimbaeva P.I., Park K. Swelling behavior of amphiphilic hydrogels of copolymers of the vinyl ether of ethylene glycol and vinyl isobutyl ether, and their interaction with cationic surfactant // *Colloid Polym Sci*, 2004, V. 282, P. 1111-1117.

ЖАҢА СЫЗЫҚТЫ ЖӘНЕ ТОРЛЫ ТЕРМОСЕЗІМТАЛ СОПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ДИЗАЙН

Г.А. Мун, Г.Ж. Елигбаева, А.А. Шайхудинова, Г.С. Ирмухаметова, Ж.К. Жатқанбаева

Термосезімтал полимерлерді синтездеу кезінде құрылымның гидрофильді-гидрофобты балансында едәуір айырмашылығы бар мономерлерді радикалды сополимерлеуге негізделген жаңа тәсіл іске асырылды. Жаңа термосезімтал сополимерлердің көптеген спектрі алынды, олар макротізбектегі гидрофильді және гидрофобты буындардың арақатынасы дұрыс болған кезде термосезімтал полимерлерге тән қасиеттерді көрсетеді. Сополимерлердің су ерітінділері төменгі шекті еру температурасымен сипатталады, ал олардың негізіндегі полимерлі торлар термобейімделетін коллапсқа қабілеттілігін көрсетеді, оның мәнінің көмегімен сополимер құрамын кең шекте түрлендіру арқылы реттеуге мүмкін болады. Сополимерлерден алынған физикалық-химиялық тәртіптердің негізгі заңдылығы белгіленген.

DESIGN AND FUNCTIONING OF NEW THERMOSENSITIVE COPOLYMERS OF LINEAR AND MESHWORK STRUCTURE

G.A. Mun, G.Zh. Yeligbayeva, A.A. Shaikhudinova, G.S. Irmukhametova, Zh.K. Zhatkanbayeva

A new approach to the synthesis of thermosensitive polymers was realized, it is based on the radical copolymerization of monomers with a significant difference in the hydrophilic-hydrophobic balance of the structure. A wide range of new thermosensitive copolymers was received, which at a certain ratio of hydrophilic and hydrophobic units in macrochain display properties that are typical for thermosensitive polymers. Aqueous solutions of copolymers are characterized by lower critical temperature of dissolution, and polymer meshworks on their base show ability to thermo-induced collapse, that's value can adjust within wide limits by varying the composition of the copolymer. The main regularities of physico-chemical behavior of the derived copolymers were determined.

ӘОЖ 541.64

НИКЕЛЬ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ БАР СОПОЛИМЕРЛЕРДІ АЛУ ЖӘНЕ ОЛАРДЫҢ ТЕРМОСЕЗІМТАЛДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Ұ. Нақан, Р.К. Рахметуллаева, Р.Г. Қаржаубаева, А.Қ. Тоқтабаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті; Алматы қаласы, Қазақстан

Алғаш рет жұмыста радиациялық полимерлеу жолымен құрамында никель нанобөлшектері бар жаңа термосезімтал 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және N-изопропилакриламид (НИПААМ) негізіндегі полимерлі гидрогельдер алынды. Құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз ГЭА-НИПААМ сополимерлері гидрогельдеріне температураның әсері зерттеліп, оларға термоиндуцирленген тән екендігі айқындалды.

Күміс нанобөлшектерінің алыну жолдары, атап айтқанда, кеңінен қолданыс тапқан цитраттық, боргидридтік, радиациялық химиялық тотықсыздандыру әдістері, екі фазалы су-органикалық жүйелерін, беттік активті заттарды және гидрофильді полимерлерді қолдану әдістері /1-3/ авторлармен тереңірек қарастырылған.

Ұсынылған жұмыста бұрын сонды алынған /4/ полимерлі гидрогельдер N-изопропилакриламид (НИПААМ) және 2-гидроксиэтилакрилаттың (ГЭА) үшөлшемді сополимерлерінің термосезімталдық қасиеттерін зерттеу мақсатында құрамына никель иондарын енгізу арқылы радиациялық иницирлеу жолымен жаңа суда ісінетін полимерлі гидрогельдер алынды. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) қолданылды.

Ұсынылған жұмыста γ -сәулелену көзі ретінде Co^{60} «МРХ- γ -25М» қондырғысын қолдана радиациялық полимерлеу жолымен құрамында никель нанобөлшектері бар және никельсіз жаңа термосезімтал полимерлі гидрогельдер алу мақсатында 2-гидроксиэтилакрилат (ГЭА) және N-изопропилакриламидтің (НИПААМ) үшөлшемді сополимерлеуі жүргізілген. Тігуші агент (ТА) ретінде бисакриламид (БАА) алынды. Үшөлшемді сополимерлеудің басты заңдылықтары золь-гель талдау және гравиметрия әдістерімен зерттелген. Бастапқы мономерлік қоспадағы (БМК) ГЭА-ның мөлшерінің гель-фракция шығымына және ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің гидрогельдерінің бірқалыпты суда және спиртте ісінулеріне әсері зерттелді. ГЭА-НИПААМ сополимерлерінің гидрогельдерінің судағы және спирттегі бірқалыпты ісіну дәрежесі (α) бастапқы мономерлік қоспада ГЭА буындары артқан сайын жоғарылайтындығы анықталды. ГЭА-НИПААМ сополимерлері