

Коллапс полимерных гидрогелей на основе N-изопропилакриламида и винилсульфоната натрия

Е. Ю. Кожунова^{1,a}, Е. Е. Махаева^{1,b}, Н. В. Гринберг², Т. В. Бурова²,
В. Я. Гринберг², А. Р. Хохлов¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмиянова РАН. Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

E-mail: ^akozhunova@polly.phys.msu.ru, ^bmakh@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 03.03.2012, подписана в печать 11.04.2012.

Исследовано поведение полиэлектролитных термоочувствительных гидрогелей на основе сополимеров N-изопропилакриламида с натриевой солью винилсульфокислоты при различных температурах. Методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние ионогенных групп на фазовый переход набухший гель — коллапсированный гель. Показано, что присутствие ионогенных групп в составе термоочувствительного сополимера влияет на обратимость и амплитуду коллапса геля, а также на температуру, энタルпию и инкремент тепл沫емкости перехода.

Ключевые слова: гидрогели, коллапс, конформационный переход, термоочувствительные полимеры, полиэлектролиты.

УДК: 536.4: 541.64. PACS: 64.60.aq, 64.70.km.

Введение

Восприимчивые, или «умные», полимерные гели обладают способностью изменять свои параметры — объем, прозрачность, абсорбционную способность — под воздействием внешних факторов, таких как температура, световое излучение, состав растворителя, водородный показатель (рН) среды [1–6]. Подобные системы вызывают интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и обширной области применения материалов, созданных на основе восприимчивых полимеров. В термоочувствительных гелях переход набухший гель — коллапсированный гель происходит при варьировании температуры и выражается в существенном изменении объема геля при переходе. Термоочувствительность полимеров в водных средах определяется гидрофобно-гидрофильным балансом макромолекул. Гидрофобные взаимодействия между группами полимерных цепей в водных растворах усиливаются с ростом температуры, и при достижении некоторой температуры становятся доминирующими, что приводит к коллапсу полимерных цепей [7] и соответственно резкому уменьшению объема (массы) геля.

Один из наиболее изученных и широко применяемых термоочувствительных полимеров — поли(N-изопропилакриламида) (НИПА). Его водные растворы обладают нижней критической температурой растворения (НКТР) благодаря одновременному присутствию гидрофильных амидных и гидрофобных изопропильных групп в структуре полимера [8]. Эта температура (32–34 °C) находится в важном для медико-биологических приложений температурном диапазоне. Введение в состав полимерной цепи гидрофобных или гидрофильных звеньев изменяет ее гидрофобно-гидрофильный баланс, что приводит к изменению НКТР [9]. Сополимеризация НИПА с гидрофобными мономерами ведет к понижению НКТР, а сополимеризация с гидрофильными вызывает ее повышение [10, 11]. На тем-

пературу коллапса полиэлектролитных гидрогелей на основе термоочувствительных полимеров влияет степень заряженности и ионизация полиэлектролита [12, 13]. Использование сополимеризации N-изопропилакриламида с ионогенными мономерами позволяет синтезировать «умные» полимеры с варьируемой НКТР.

Одной из задач при изучении фазовых переходов является определение их термодинамических параметров: свободной энергии, энталпии и энтропии фазового перехода. Наиболее эффективно изучить термодинамику процесса коллапса слабосшивших гидрогелей позволяет метод высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (ВЧ-ДСК). Методика ВЧ-ДСК была разработана для исследования кооперативных конформационных переходов биополимеров в разбавленных растворах [14]. Использование высокочувствительных адиабатических дифференциальных сканирующих калориметров позволяет определить парциальную тепл沫емкость полимера как функцию температуры с высокой точностью при очень низкой концентрации полимера (до 0.1–0.3%). Далее эти данные можно преобразовать в зависимости свободной энергии Гиббса, энтропии и энталпии от температуры [15].

Цель настоящего исследования — изучение влияния природы ионогенных групп термоочувствительных полиэлектролитов на переход набухший гель — коллапсированный гель. В качестве объектов исследования выбраны гели на основе сополимеров N-изопропилакриламида (НИПА) и винилсульфоната натрия (ВСН). Методом высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние состава сополимеров НИПА-ВСН на термодинамические параметры коллапса гелей.

Экспериментальная часть

Материалы. N-изопропилакриламид (НИПА), винилсульфонат натрия (ВСН), («Aldrich», ч.д.а.);

N,N' -метилен-бис-акриламид, персульфат аммония, N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин (все «Fluka», ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. Деионизированную воду получали путем очистки дистилированной воды на установке Milli-Q «Millipore».

Синтез. Гели получали радикальной сополимеризацией НИПА и ВСН в водном растворе в присутствии сшивателя N,N' -метилен-бис-акриламида (мольное отношение сшивателя к сумме сомономеров — 1:100). В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении ($4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Концентрация сомономеров в реакционной смеси составляла 10%. Было синтезировано три сополимера ВСН (3%), ВСН (5%) и ВСН (10%) с относительным содержанием ВСН по отношению к НИПА 3, 5 и 10 мол.% соответственно. После синтеза гели отмывали дистилированной водой для удаления низкомолекулярных компонентов системы в течение недели со сменой растворителя в первые двенадцать часов — каждые два часа, далее — раз в сутки. Степень конверсии всех образцов $97 \pm 2\%$.

Методы. Калориметрические измерения проводили на дифференциальном адиабатном сканирующем микрокалориметре ДАСМ-4 (НПО «Биофизприбор», Пущино) в диапазоне температур 0–80°C при скорости нагревания 1 К/мин и избыточном давлении 2 атм. Для анализа калориметрических данных использовали программу NAIRTA 2.0 (ИНЭОС, Москва). При вычислении функции избыточной теплоемкости коллапса базовую линию перехода аппроксимировали кубическим сплайном. За температуру T_t и энталпию $\Delta_t h$ перехода принимали температуру максимума функции избыточной теплоемкости и площадь под ней, соответственно. Инкремент теплоемкости коллапса $\Delta_t c_p$ определяли как разность значений истинной теплоемкости полимерной сетки после и до перехода при температуре перехода.

Для характеристики набухания гелей использован коэффициент набухания $\alpha = m_{sw}/m_{dry}$, где m_{sw} — масса равновесно набухшего геля и m_{dry} — масса образца, высушенного до постоянного веса. Для набухания гели были помещены в дистилированную воду (23°C) и выдерживались в течение 10 суток. Сушка образцов производилась в течение трех суток при температуре 60°C. Длительность набухания и сушки была выбрана так, чтобы m_{sw} и m_{dry} не изменялись в течение двух суток.

Результаты и обсуждение

Анализ равновесного набухания гелей в воде показал, что введение ионогенных групп в состав гидрогелей приводит к увеличению коэффициента набухания по сравнению с гелем на основе гомополимера НИПА ($\alpha_{\text{НИПА}} = 28 \pm 2$). Наблюдается закономерное увеличение коэффициента набухания при возрастании доли ионогенных звеньев в составе сополимера. Так, $\alpha_{\text{ВСН}(3\%)} = 88 \pm 2$, $\alpha_{\text{ВСН}(5\%)} = 96 \pm 2$ и $\alpha_{\text{ВСН}(10\%)} = 265 \pm 3$.

Для исследования влияния температуры на равновесное набухание синтезированных гелей образцы выдерживались в воде при температурах от 23 до 55°C (с шагом 5°C) в течение 30 мин, после чего опре-

делялась масса гелей. Зависимости изменения относительной массы образцов от температуры приведены на рис. 1. Для всех гелей наблюдается переход набухшего гель — коллапсированный гель при нагревании. По сравнению с начальным значением масса геля на основе гомополимера НИПА уменьшается в 3 раза, а масса гелей на основе сополимеров П(НИПА-ВСН) — в 30 раз. Наблюдается увеличение амплитуды коллапса, а также повышение температуры начала перехода. Помутнение гелей на основе гомополимера НИПА происходит при температуре 32°C. Диапазон температур помутнения гелей на основе сополимеров при переходе из набухшего в коллапсированное состояние составляет 35–45°C (рис. 1). Следовательно, присутствие в составе сополимера ионогенных групп приводит к изменению кривой коллапса по сравнению с кривой коллапса геля на основе гомополимера НИПА.

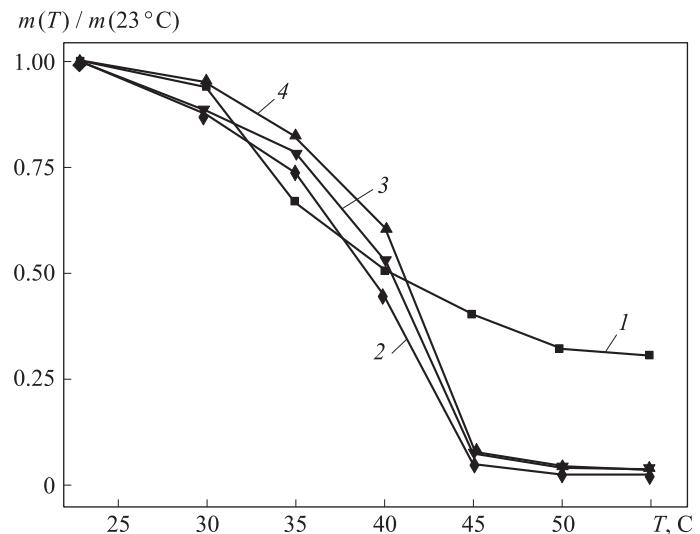


Рис. 1. Зависимость отношения массы геля при температуре наблюдения $m(T)$ к массе геля при температуре 23°C $m(23°C)$ от температуры. Исследованы гели НИПА (1), П(НИПА-ВСН (3)) (2), П(НИПА-ВСН (5)) (3), П(НИПА-ВСН (10)) (4)

Рассматривая коллапс полиэлектролитных гелей, необходимо учитывать электростатическое взаимодействие одноименно заряженных групп полимерных цепей и осмотическое давление противоионов. Увеличение доли ионогенных групп в полимерной сетке геля приводит к усилению эффекта осмотического давления противоионов и соответственно повышает температуру начала перехода геля из набухшего в коллапсированное состояние и амплитуду коллапса. Аналогичное поведение наблюдается и для слабосшитых гидрогелей на основе сополимера НИПА с диаллилдиметиламмоний хлоридом [16].

Одной из важнейших характеристик коллапса гелей является его обратимость. Известно, что коллапс гелей на основе термочувствительных гомополимеров полностью обратим [17, 18]. С целью изучения обратимости коллапса слабосшитых гидрогелей на основе сополимера НИПА-ВСН была проведена серия циклов: инкубация гелей в воде при температуре 50°C и последующая инкубация гелей в воде при температуре 23°C, т. е. ниже НКТР. Были определены массы рав-

новесно набухших гелей в соответствующих условиях. Характеристикой обратимости является коэффициент повторного набухания β_{coll} , равный отношению масс геля при температуре 23°C после и до коллапса: $\beta_{\text{coll}} = m_{\text{sw,coll}}/m_{\text{sw}}$ ($m_{\text{sw,coll}}$ — масса образца, набухшего в воде (23°C) до равновесного состояния после коллапса, m_{sw} — исходная масса образца до коллапса). Полученные результаты показывают, что это отношение меньше единицы для всех исследованных гелей на основе сополимера НИПА-ВСН (рис. 2). Причем при увеличении доли ионогенных звеньев в сетке геля коэффициент повторного набухания β_{coll} уменьшается. Здесь также следует отметить дальнейшее уменьшение β_{coll} после каждого пройденного цикла «коллапс–набухание» (рис. 2, кривая 2).

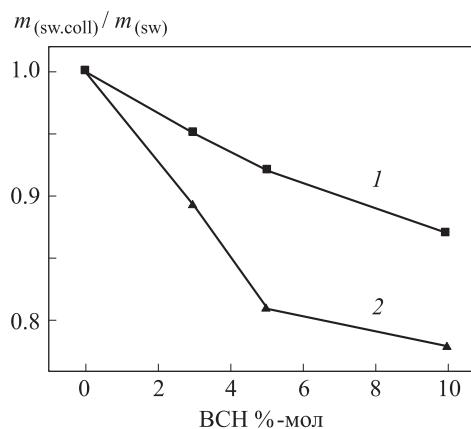


Рис. 2. Зависимости коэффициента повторного набухания гелей П(НИПА-ВСН) от содержания ВСН после первого (1) и второго (2) циклов «коллапс–набухание»

Методом ВЧ-ДСК были получены функции избыточной теплоемкости (рис. 3) и определены основные термодинамические параметры коллапса гелей на основе сополимеров НИПА-ВСН: температура T_t , энталпия $\Delta_t h$, инкремент теплоемкости $\Delta_t c_p$ и ширина $\Delta_t T$ перехода (рис. 4).

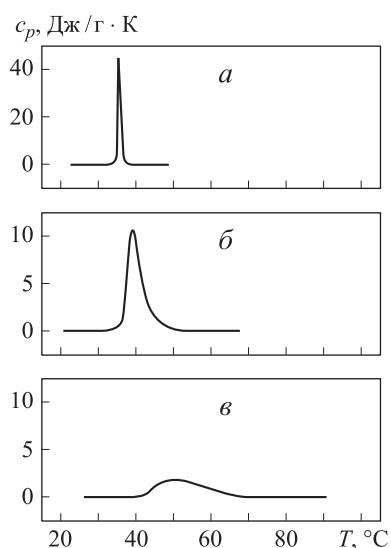


Рис. 3. Термограммы коллапса гелей П(НИПА-ВСН) с переменным содержанием ВСН, %: 3 (а), 5 (б) и 10 (в)

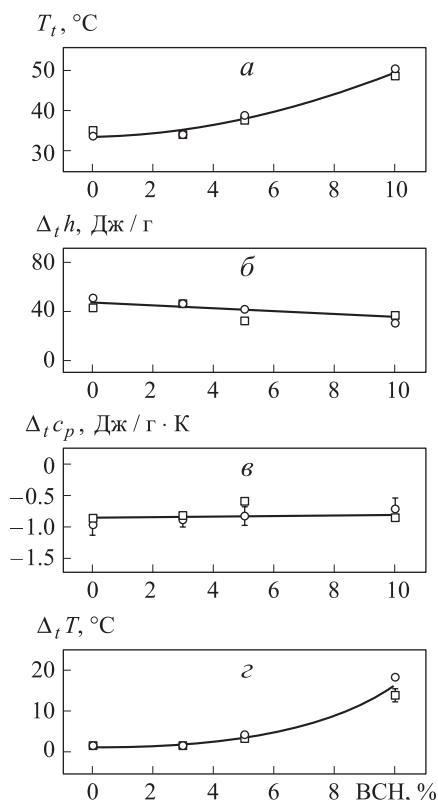


Рис. 41. Термодинамические параметры гидрогелей сополимеров П(НИПА-ВСН) разного состава до (о) и после (□) четырехкратного проведения термического цикла $0^\circ \leftrightarrow 80^\circ\text{C}$: температура перехода (а); энталпия перехода (б); инкремент теплоемкости перехода (в); ширина перехода (г). Энталпия и инкремент теплоемкости отнесены на массу НИПА в образце

Согласно данным калориметрии, коллапс исследованных гелей сопровождается пикообразным изменением теплоемкости. Введение в состав сополимера ионогенных звеньев оказывает влияние на температуру перехода T_t и его ширину $\Delta_t T$ (рис. 4, а, г). Чем больше винилсульфогрупп в составе геля, тем выше температура перехода и тем шире переход. Так, увеличение содержания ВСН до 10% вызывает повышение температуры перехода на 15°C.

Энталпия перехода, нормированная на содержание НИПА в сополимере, уменьшается с увеличением содержания ВСН (рис. 4, б). Этот эффект можно объяснить двумя факторами. Во-первых, сополимеризация с нетермочувствительным сомономером сопровождается увеличением содержания в сетке достаточно коротких гомополимерных последовательностей НИПА, неспособных претерпевать кооперативный конформационный переход. Во-вторых, электростатическое поле ионогенных звеньев ВСН может нарушать гидратную структуру «активных» последовательностей НИПА, что также уменьшает энталпию перехода [19]. Повышение температуры перехода вместе с уменьшением энталпии указывают, что введение зарядов в цепи сетки ПНИПА приводит к уменьшению энтропии перехода. Вероятной причиной этой закономерности является нег-

энтропийный вклад локализации противоионов сетки, характерной для ее коллапсированного состояния.

Разность между значениями теплоемкости до и после фазового перехода представляет собой инкремент теплоемкости перехода $\Delta_t c_p$. Он отрицателен и практически не зависит от содержания ВСН в сополимере (рис. 4, в). Отрицательная величина $\Delta_t c_p$ свидетельствует об уменьшении доступности гидрофобных фрагментов сетки геля для молекул воды в результате перехода [20]. Важной характеристикой перехода является его ширина. Она отражает степень кооперативности структуры системы. Введение зарядов в структуру сетки приводит к драматическому уширению перехода, т. е. к значительному ослаблению ее кооперативности. Можно предположить, что эти структурные изменения являются следствием разбиения единой «конформационно-активной» сетки НИПА на подсистемы в результате появления границ, проходящих через заряженные группы ВСН.

На рис. 4 приведены также значения параметров перехода гелей, подвергнутых отжигу по схеме четырех циклов: нагревание (80°C) — охлаждение (0°C). Эти данные сопоставлены с данными для исходных («неотожженных») гелей в масштабе, который гарантирует разделение общих тенденций и различий. Видно, что в пределах гарантированной точности эксперимента данные до и после отжига составляют один массив. Следовательно, коллапс не влияет на локальную структуру субцепей НИПА в исследуемых гидрогелях. Вместе с тем макроскопические свойства системы после коллапса изменяются. Как показано выше, коэффициент повторного набухания гелей β_{coll} заметно меньше единицы. Совокупность полученных данных подтверждает сделанное нами ранее предположение [16], что неполная обратимость коллапса полизелектролитных термочувствительных гидрогелей обусловлена образованием новых сшивок вследствие формирования ионных мультиплетов в коллапсированном геле.

Заключение

Гидрогели сополимеров N-изопропилакриламида с винилсульфонатом натрия претерпевают объемный фазовый переход (коллапс) при нагревании. Температура перехода повышается при увеличении содержания винилсульфоната в структуре сополимера. Этот эффект имеет энтропийную природу. Он, по-видимому, вызван локализацией противоионов сульфонатных групп в фазе коллапсированного геля. При сопоставимой плотности сшивки структура гелей сополимеров менее коопера-

тивна по сравнению с гелем поли(N-изопропилакриламида). Вполне вероятно, что химическая неоднородность структуры сополимера препятствует корреляциям взаимодействий звеньев N-изопропилакриламида, ответственных за коллапс, на больших масштабах. Частичная необратимость изменений объема гелей сополимеров в режиме нагревание — охлаждение вызвана образованием мультиплетных сшивок в коллапсированном состоянии геля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 10-03-01121-а).

Список литературы

1. Fujii S., Read E.S., Binks B.P., Armes S.P. // *Adv. Mater.* 2005. **17**. P. 1014.
2. Sibard E., Tran Y., Hourdet D. // *Macromolecules*. 2011. **44**, N 20. P. 8185.
3. Hoare T., Pelton R. // *Macromolecules*. 2007. **40**. P. 670.
4. Kaneko T., Yamaoka K., Osada Y., Gong J.P. // *Macromolecules*. 2004. **37**, N 1. P. 5385.
5. Makhaeva E.E., Tenhu H., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2002. **35**. P. 1870.
6. Okhaphin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2003. **36**. P. 8130.
7. Feil H., Baker J.P., Hooper H.H., Blanch H.W. // *Macromolecules*. 1991. **24**. P. 549.
8. Schild H.G. // *Prog. Polym. Sci.* 1992. **17**. P. 163.
9. Wada N., Kajima Y., Yagi Y. et al. // *Langmuir*. 1993. **9**, N 1. P. 46.
10. Rimmer S., Soutar I., Swanson L. // *Polym. Int.* 2009. **58**. P. 273.
11. Schmaljohann D., Oswald J., Jorgensen B. // *Biomacromolecules* 2003. **4**. P. 1733.
12. Sasaki S., Kawasaki S., Maeda H. // *Langmuir*. 1999. **15**. P. 4266.
13. Kawasaki, H., Sasaki S., Maeda H. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. **101**. P. 4184.
14. Li Y., Tanaka T.J. // *Chem. Phys.* 1989. **90**. P. 5161.
15. Mikheeva L.M., Grinberg N.V., Mashkevich A.Ya. et al. // *Macromolecules*. 1997. **30**, N 9. P. 2693.
16. Кожунова Е.Ю., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соединения. Сер. А. 2011. **53**, № 12. С. 2050.
17. Makhaeva E.E., Le T.M.T., Starodoubtsev S.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Chem. Phys.* 1996. **197**. P. 1973.
18. Kratz K., Hellweg T., Eimer W. // *Polymer*. 2001. **42**. P. 6631.
19. Burova T.N., Grinberg N.V., Grinberg V.Ya. et al. // *Macromolecules*. 2008. **41**. P. 5981.
20. Grinberg N.V., Dubovik A.S., Grinberg V.Ya. et al. // *Macromolecules*. 1999. **32**, N 5. P. 1471.

Collapse of hydrogels based on copolymers of N-isopropylacrylamide and vinylsulfonic acid sodium salt

E. Yu. Kozhunova^{1,a}, E. E. Makhaeva^{1,b}, N. V. Grinberg², T. V. Burova²,
V. Ya. Grinberg², A. R. Khokhlov¹

¹Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Vavilov str. 28, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^akozhunova@polly.phys.msu.ru, ^bmakh@polly.phys.msu.ru.

Thermal properties of thermosensitive polyelectrolyte hydrogels based on copolymers of N-isopropylacrylamide and vinylsulfonic acid sodium salt were investigated. High-sensitivity differential scanning calorimetry (HS-DSC)

was used to study the influence of ionogenic groups on thermotropic transition between swollen and shrunken states of the gel. It is shown that the presence of ionogenic groups in the copolymer composition affects the reversibility and amplitude of the gel collapse, as well as the transition temperature, enthalpy and of heat capacity increment.

Keywords: hydrogel, collapse, thermosensitive polymer, polyelectrolyte.

PACS: 64.60.aq 64.70.km.

Received 3 March 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2012).

Сведения об авторах

1. Кожунова Елена Юрьевна — аспирант; тел.: (495) 939-10-13, e-mail: kozhunova@polly.phys.msu.ru.
2. Махаева Елена Евгеньевна — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-59, e-mail: makh@polly.phys.msu.ru.
3. Гринберг Наталия Васильевна — канд. хим. наук, науч. сотрудник; тел.: (499) 135-07-28, e-mail: grinberg@ineos.ac.ru.
4. Бурова Татьяна Васильевна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (499) 135-07-28, e-mail: burova@ineos.ac.ru.
5. Гринберг Валерий Яковлевич — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник.; тел.: (499) 135-07-28, e-mail: grinberg@ineos.ac.ru.
6. Хохлов Алексей Ремович — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-10-13, e-mail: khokhlov@polly.phys.msu.ru.