Взаимодействие полиэлектролитных микрогелей сополимеров N-изопропилакриламида с водными растворами алцианового синего

Д. В. Богдашкина^{1,*a*}, К. Э. Дашян¹, Е. Е. Махаева^{1,*b*}, С. С. Абрамчук²

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 Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН.

Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28.

E-mail: ^a dashabogd@gmail.com, ^b makh@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 17.05.2016, подписана в печать 07.07.2016.

Исследовано влияние температуры на поведение микрогелей на основе гомополимера поли-(N-изопропилакриламида) (ПНИПА), сополимера N-изопропилакриламида с метакрилатом натрия (ПНИПА/MANa), стиролсульфонатом натрия (ПНИПА/CCNa) и винилсульфонатом натрия (ПНИПА/BCNa). Проведен сравнительный анализ коллапса макро- и микрогелей при изменении температуры. Исследовано взаимодействие гелей ПНИПА, ПНИПА/CCNa, ПНИПА/BCNa и ПНИПА/MANa с алциановым синим. Показано, что сорбция красителя приводит к агрегации противоположно заряженных микрогелей. Эффективность сорбции зависит от природы ионогенных звеньев. Сорбция красителя микрогелями ПНИПА/CCNa выше, чем сорбция в соответствующих макрогелях. Абсорбция АС микрогелями ПНИПА/MANa меньше абсорбции красителя макрогелями аналогичного состава, а также ниже, чем микрогелями ПНИПА/CCNa. Особенности взаимодействия связаны со структурой полимерной сетки микрогелей.

Ключевые слова: полиэлектролиты, термочувствительные микрогели, поли(N-изопропилакриламид), алциановый синий, коллапс, абсобция.

УДК: 541.64:539.199. РАСS: 36.20.Еу.

Введение

Более двух десятилетий интерес исследователей прикован к так называемым «умным» полимерам, способным резко изменять свои свойства в ответ на незначительное изменение параметров окружающей среды [1]. В настоящее время ведется активное изучение различных полимерных структур, таких как суспензии микрогеля [2], мицеллы [3], полимерные микрокапсулы [4], наночастицы с привитым на поверхность полимером [5] и так далее.

Значительный интерес представляют исследования комплексов макрогеля, микрогеля и наночастиц [6], микрогелей с солями [7, 8], ПАВ [9], наночастицами металлов [10, 11]. Свойства комплексов могут значительно отличаться от свойств исходного полимера. Так, магнитные наночастицы в переменном магнитном поле нагреваются и за счет нагрева способны вызвать переход «клубок-глобула» в термочувствительном полимере, т.е. формируется термо- и магниточувствительная система [6]. Введение гексацианоферратов, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, в катионный микрогель на основе сополимера N-изопропилакриламида (НИПА) и метакриламидопропилтриметиламмоний хлорида придает электрочувствительные свойства всему комплексу в целом [12]. Полиэлектролитные микрогели, иммобилизованные в матрице макрогеля, способны улучшить ее механические свойства [13-15].

ПНИПА является одним из наиболее изученных термочувствительных полимеров [16], его нижняя критическая температура растворения (НКТР) составляет 32°С и близка к температуре человеческого тела [17]. Микрогели и микрокапсулы на основе сополимера НИПА с акриламидом в сочетании с наночастицами золота проявляют фоточувствительные свойства [18]. На базе ПНИПА и углеродных нанотрубок созданы приводы, работающие от солнечного тепла или тепла человеческого тела [19]. Микрогели сополимера НИПА с акриловой кислотой могут использоваться как фильтры для очистки воды от органических красителей [20]. Гели на основе сополимера ПНИПА/MANa обладают термо- и рН-чувствительными свойствами, реагируя и на температуру, и на кислотность окружающей среды [21, 22]. Значительный интерес представляет изучение взаимодействия гидрогелей с органическими соединениями: лекарственными препаратами, а также красителями, которые используются в медицине и биохимии [23]. Так, например, алциановый синий (АС) широко применим в медицине, цитологии [24], оптической и электронной микроскопии для визуализации анионных полиэлектролитов [13-15, 25]. Однако механизм взаимодействия, влияние на структуру нанообъектов АС при их взаимодействии практически не изучены.

Настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия полифункционального красителя

алцианового синего (AC) с микрогелями на основе сополимеров НИПА с метакрилатом натрия (MANa) и НИПА со стиролсульфонатом натрия (CCNa).

Алциановый синий — полифункциональный катион, относится к фталоцианинам меди, которые, как частный случай металлопорфиринов, являются одними из наиболее прочных известных комплексов [26, 27]. АС содержит в среднем три изотиоурониевые группы, соединенные метиленовыми мостиками с фталоцианиновым ядром; количество данных групп варьируется в пределах от двух до четырех [24]. Боковые группы АС диссоциируют с образованием олигокатиона и соответствующих противоионов Cl⁻, при этом молекула АС не содержит групп, способных к образованию водородных связей, благодаря чему данный краситель является удобной моделью для анализа конкуренции электростатических и гидрофобных взаимодействий.

1. Экспериментальная часть

Без дополнительной очистки использовали краситель алциановый синий (ч.д.а.) и мономеры: термочувствительные — N-изопропилакриламид («Aldrich») и акриламид («Acros Organics»); ионогенные — винилсульфонат натрия (водный раствор, 35%, «Fluka»), стиролсульфонат натрия (х 6 H₂O), метакриловая кислота («Aldrich»). В качестве сшивателя был использован N,N'-метилен-бис-акриламид («Fluka»), в качестве инициаторов — персульфат аммония («Fluka») и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин («Fluka»), все ч.д.а. Для регуляции рН растворов использовались гидроксид натрия (ч.д.а.) и соляная кислота.

Используемая вода подвергалась двухступенчатой очистке: дистилляции методом перегонки и деионизации с помощью установки Milli_Q «Millipore» и обладала удельным сопротивлением 18 МОм/см.

Макрогели на основе акриламида (АА) и сополимеров НИПА с MANa (5 и 10 мольных %) и ССNa (5 мольных %) синтезированы методом радикальной полимеризации в водном растворе с массовой концентрацией мономеров 10%. Доля ионогенных звеньев в мольных процентах в составе полимера указана в виде нижнего индекса, например, ПНИПА-MANa₅ — сшитый сополимер ПНИПА, содержащий 5 мол.% звеньев MANa. Перед введением в реакционную смесь метакриловую кислоту нейтрализовали эквимольным количеством NaOH. В качестве сшивателя использовали N,N'-метилен-бис-акриламид в мольном соотношении 1:100 к сумме мономеров. В качестве инициатора использовали редокс-систему: персульфат аммония и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин в эквимольном соотношении (4.4 · 10⁻³ моль/л).

Низкомолекулярные компоненты, не вошедшие в состав сетки геля, были удалены благодаря промыванию полученных гелей в дистиллированной воде в течение недели. Воду меняли каждые 2 ч на протяжении первых 12 ч, далее — раз в сутки.

Степень набухания макрогелей численно характеризовалась коэффициентом набухания

$$\alpha = \frac{m_0}{m_{\rm drv}},\tag{1}$$

где m_0 — масса образца макрогеля, равновесно набухшего в воде при комнатной температуре, $m_{\rm dry}$ масса того же образца после его высыхания до постоянного веса. При измерении коэффициента набухания режим набухания и сушки был выбран так, чтобы m_0 и $m_{\rm dry}$ не изменялись в течение суток.

Микрогели сополимеров $\Pi H \Pi \Pi A / C C N a_5,$ ПНИПА/МАNa₅, ПНИПА/МАNa₁₀ и НИПА с винилсульфонатом натрия (ПНИПА/BCNa₅) синтезированы методом термоинициированной осадительной полимеризации в водном растворе [28, 29]. В качестве сшивателя использовали N,N'-метилен-бис-акриламид в мольном соотношении 1:100 к сумме мономеров. Перед введением в реакционную смесь инициатора водный раствор мономеров и сшивателя в течение часа перемешивался (800 об./мин) при температуре 70°С в атмосфере аргона. В качестве инициатора применяли персульфат аммония. Полимеризация проходила в течение 6 ч при температуре 80°С и постоянном перемешивании (800 об./мин) в атмосфере аргона. Состав реакционной смеси указан в табл. 1.

По завершении синтеза водную суспензию микрогелей постепенно охлаждали до комнатной температуры. Для удаления низкомолекулярных соединений суспензии микрогелей были подвергнуты диализу в течение 5 сут со сменой воды каждые 3 ч в первый день и далее 1 раз в сутки. Были использованы диализные мешки марки Spectra/Por (максимальная молекулярная масса, пропускаемая порами, — 6000–8000 г/моль).

Τa	аб	Л	И	Ш	а	1
10	10	JI	И	ц	а	1

		•	• •		
Микрогель	Вода, г	Термочувствительный мономер, г	Ионогенный мономер, г	Сшиватель, г	Инициатор, г
ПНИПА/CCNa ₅	100	0.881	0.12	0.013	0.0293
ПНИПА/BCNa ₅	50	0.5	0.08 мл 30% р-ра	0.007	0.01
ПНИПА/MANa ₅	50	0.48	0.0184	0.0065	0.014
ПНИПА/MANa ₁₀	50	0.468	0.0387	0.0065	0.155

Состав реакционной смеси при синтезе микрогелей

Для микрогелей коэффициент набухания α рассчитывали как отношение объемов равновесно набухшей в воде и высушенной частицы микрогеля:

$$\alpha = \frac{V_h}{V_{\rm dry}} = \frac{r_h^3}{r_{\rm dry}^3}.$$
 (2)

Объем равновесно набухшей частицы микрогеля принимался пропорциональным третьей степени ее гидродинамического радиуса, измеренного методом динамического светорассеяния с помощью установки ALV-CGS-6010 и программного обеспечения «ALV-correlator». Объем высушенной частицы микрогеля принимался пропорциональным третьей степени ее радиуса, измеренного по микрофотографии. Фотографии высушенных частиц микрогеля были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 AB Omega TEM (Karl Zeiss SMT AG Oberckochen, Германия). Высушивание проводили двумя способами: посредством криогенной сушки и испарением воды при н. у. Высушенные на подложке микрогели показаны на рис. 1.



Рис. 1. Фотографии микрогелей, полученные с помощью электронного микроскопа: *а* — ПНИПА/МАNa₅, высушенный на подложке; *б* — ПНИПА/МАNa₅, высушенный лиофильно; *в* — ПНИПА/CCNa₅, высушенный на подложке, и *г* — ПНИПА/BCNa₅, высушенный на подложке

Количество функциональных групп в составе микрогелей ПНИПА/ССNa₅ определяли с помощью спектрофотометрии с использованием спектрофотометра SHIMADZU UV-3600. Количество функциональных групп в составе микрогелей ПНИПА/МАNa определяли при помощи титрования суспензии микрогеля раствором NaOH. Изменения pH растворов проводили с помощью pH-метра SevenEasy Mettler Toledo.

Для исследования сорбции алцианового синего макрогелями образцы инкубировали в водном растворе красителя в течение 10 сут. Режим инкубации выбрали так, чтобы высота пика поглощения не изменялась в течение 2 сут. Масса раствора AC превышала исходную массу образца геля в 10 раз. Количество сорбированного красителя определяли с помощью спектров поглощения раствора, по изменению амплитуды пика на длине волны 610 нм. Эффективность сорбции красителя как макро-, так и микрогелями характеризовали мольным отношением абсорбированного красителя ($\nu_{\rm abs}$) и ионогенных групп мономерных звеньев в составе полимерной сетки ($\nu_{\rm ch}$)

$$\frac{V_{\rm ab}}{V_{\rm ch}}.$$
 (3)

2. Результаты и обсуждение

Степень набухания микрогелей в воде при комнатной температуре зависит от природы и доли электролитных звеньев (табл. 2), так же как и от макрогелей [30]. С ростом доли ионогенных мономерных звеньев в полимерных цепях сетки степень набухания геля увеличивается. Так, коэффициент набухания микрогелей ПНИПА/MANa₁₀ ($\alpha = 343$) в 2 раза выше, чем микрогелей ПНИПА/МАNa₅ $(\alpha = 165, \text{ табл. } 2), \text{ что объясняется электроста-}$ тическим отталкиванием одноименно заряженных групп мономерных звеньев. Разные значения коэффициентов набухания синтезированных микрогелей (табл. 2) можно связать со структурой микрогелей, что объясняется особенностями осадительной полимеризации. Так, стиролсульфонат натрия, используемый в качестве сомономера и стабилизатора, обладает высокой поверхностной активностью [31], вследствие чего микрогель ПНИПА/ССNa образует при синтезе более компактные частицы с более плотным ядром.

Методом динамического светорассеяния по изменению гидродинамического радиуса частиц в зависимости от температуры была определена температура коллапса микрогелей. Температура коллапса полиэлектролитных микрогелей практически не отличается от НКТР гомополимера ПНИПА (табл. 3). Такое поведение микрогелей резко отличается от поведения макрогелей на основе сополимеров ПНИПА/МАNa и ПНИПА/ССNa, для которых характерно увеличение температуры перехода набухший — сколлапсированный гель с ростом доли ионогенных групп в полимерной сетке геля (табл. 3). Разное влияние ионогенных групп на поведение макро- и микрогелей на основе сополимеров аналогично можно объяснить влиянием условий синтеза на распределение мономерных звеньев в частицах геля [32]. Таким образом, температура коллапса микрогеля, вероятно, определяется температурой коллапса обогащенного ПНИПА ядра, а оболочка подвергается механическому сжатию.

В отличие от макрогелей, введение в состав микрогеля электролитных звеньев также не нарушает

Таблица 2

Коэффициенты набухания синтезированных микрогелей

	Микрогель	<i>R_h</i> , нм	Радиус на подложке, нм	Радиус после лиофильной сушки, нм	α
	ПНИПА/ССNa ₅	80 ± 20	42 ± 3	_	7 (подл.)
	ПНИПА/BCNa ₅ 260 ± 3 ПНИПА/MANa ₅ 137 ± 3		150 ± 20	_	5 (подл.)
			51 ± 5	25 ± 3	19 (подл.) 165 (лиоф.)
	ПНИПА/MANa ₁₀	140 ± 25	_	20 ± 2	343 (лиоф.)

Таблица З

37								TTTTTTT 4
X 2D2VTODUCTUVU	VOUD3HC3	MUKNO-	14	MORDOFORDU	uэ	OCUODA	COHOTIMMONOP	пнипа
Aavanicuncinni	RUMMANCA	MINDU-	r1	manuolenen	па	UCHUBC	COHOJIMMEDUD	11111111/

Микрогели						
Параметр	ПНИПА/ССNa ₅	ПНИПА/BCNa ₅	ПНИПА/MANa ₅	ПНИПА/MANa ₁₀		
Температура коллапса, °С	32	32	32	32		
Ширина перехода, °С	3.3	4	2.7	—		
		Макрогели				
Параметр	ПНИПА/ССNa ₅	ПНИПА/ВСNa ₅ [33]	ПНИПА/MANa ₅	ПНИПА/MANa ₁₀		
Температура коллапса, °С	53	40	45	> 60		
Ширина перехода, °С	20	10	15	—		
R_h , нм 140 - 120 - 100 - 80 - 60 - 40 - 22 - 24 - 26 - 28 - 3	a • • • • • • • • • • • • • •	R_h , HM 280 260 240 220 200 180 160 140 120 100 20	• • • •	б • • • • • • • • • • • • • • •		
22 24 26 28 3	0 32 34 36 3	38 22	24 26 28 30	32 34 36 38		

Рис. 2. Изменение гидродинамического радиуса термочувствительных полиэлектролитных микрогелей в зависимости от температуры (заполненные точки — нагревание, пустые — охлаждение): *а* — ПНИПА/МАNa₅; *б* — ПНИПА/BCNa₅

обратимость термоколлапса (рис. 2). В цикле нагревание-охлаждение на зависимости среднего гидродинамического радиуса микрогелей ПНИПА/ВСNa₅ от температуры наблюдается гистерезис, однако при комнатной температуре разница между исходным гидродинамическим радиусом частиц микрогеля и их радиусом после однократного цикла нагревание-охлаждение находится в пределах погрешности измерения и значительно меньше уменьшения массы макрогеля того же состава после однократного цик-

T, ℃

ла коллапс-набухание [33]. Поскольку частичную необратимость коллапса макрогеля объясняли образованием ионных пар между заряженными группами полимерных цепей сетки геля в глобулярной конформации субцепей, то обратимость индуцированного температурой коллапса микрогеля подтверждает высказанное ранее предположение о структуре полимерной сетки микрогеля: обогащенные электролитными звеньями полимерные цепи формируют оболочку частицы микрогеля. Благодаря электро-

T, °C

статическому отталкиванию эти цепи не переходят в конформацию глобулы, а уменьшение размера частицы связано именно с коллапсом ядра.

Инкубация как макро-, так и микрогеля ПНИПА в водном растворе алцианового синего практически не влияет на поведение гелей при комнатной температуре. При повышении температуры наблюдается коллапс макрогеля ПНИПА и уменьшение размера частиц микрогеля (рис. 3). При сорбции АС макрогелем ПНИПА формируются мультифункциональные агрегаты АС, которые выполняют роль дополнительных сшивок в сетке геля, что приводит к уменьшению амплитуды его термоколлапса. Усиление гидрофобных взаимодействий мультифункциональных агрегатов АС с ростом температуры индуцирует ассоциацию микрогелей.



Рис. 3. Влияние АС на коллапс микро- и макрогелей ПНИПА: 1 — зависимость гидродинамического радиуса микрогелей ПНИПА от температуры в растворе АС концентрацией $0.01 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 2-4 — изменение массы макрогеля ПНИПА в зависимости от температуры при различных концентрациях АС (2 — [AC] = 0; 3 — 0.386 $\cdot 10^{-3}$ моль/л; 4 — 0.779 $\cdot 10^{-3}$ моль/л)

Полиэлектролитные микрогели на основе сополимеров ПНИПА/MANa, сорбируя AC, агрегируют и выпадают в осадок при комнатной температуре. Образование агрегатов является следствием взаимодействия противоположно заряженных полифункциональных катионов красителя и частиц полиэлектролитного микрогеля. Мультифункциональный катионный краситель выполняет роль сшивающего агента, объединяя частицы микрогеля между собой. Кроме того, стабильность АС в растворе обеспечивается балансом кулоновских и гидрофобных взаимодействий, при этом перевес первых невелик: даже в стабильном растворе краситель существует в виде агрегатов из нескольких молекул [24]. Взаимодействие АС с противоположно заряженным полимером ослабляет электростатическое отталкивание между молекулами АС и способствует их дальнейшей агрегации, в которую вовлекаются и связанные с ними частицы микрогеля.

Для измерения сорбции AC микрогелем ПНИПА/ССNa₅ его частицы были иммобилизованы в матрице гидрогеля акриламида. Также был синтезирован макрогель АА, не содержащий микрогелей. Далее эксперименты по сорбции АС проводили по методике, описанной для макрогелей. Количество красителя, абсорбированного микрогелями АС, определяли исходя из разницы концентраций красителя в образцах макрогеля с иммобилизованными микрогелями и макрогеля без микрогелей. Для микрогелей ПНИПА/ВСNa измерение сорбции АС проводили в суспензии. После смешивания суспензии микрогеля с раствором красителя образуется макроскопический осадок (что связано с большими размерами микрогелей ПНИПА/BCNa). Далее проводили измерения спектров поглощения супернатанта над осадком. Микрогели ПНИПА/ССNa₅ и ПНИПА/ВСNa₅ демонстрируют экстремально высокую сорбцию красителя (рис. 4), наблюдавшуюся ранее при послойной сборке полимерных пленок [34] и при взаимодействии AC с макрогелями ПНИПА/CCNa₅ [30].



Рис. 4. Зависимость сорбции алцианового синего от исходной концентрации красителя в растворе: а — ПНИПА/ССNa₅ (1 — микрогели, 2 — макрогели); б — микрогели ПНИПА/ВСNa₅



Рис. 5. Зависимость сорбции алцианового синего макро- и микрогелями ПНИПА/MANa от исходной концентрации красителя в растворе: *a* — ΠΗИΠΑ/MANa₅ (*1* — микрогели, *2* — макрогели); *б* — ПНИПА/MANa₁₀ (*1* — микрогели, *2* — макрогели)

Сорбция красителя микрогелем ПНИПА/ССNa₅ более эффективна по сравнению с макрогелем аналогичного состава (рис. 4, а), причем с ростом исходной концентрации красителя разница уменьшается. Причиной тому может быть показанный ранее механизм сорбции АС [30]. В макрогелях ПНИПА/СС а сорбция АС протекает как фронтальная реакция с образованием плотной окрашенной корки на поверхности геля и отсутствием красителя внутри геля. Благодаря малому размеру частиц микрогеля одно и то же количество полимера в микрогеле обладает более развитой поверхностью, чем в форме макрогеля, что создает благоприятные условия для протекания фронтальной сорбции. Данный вывод подтверждается тем, что с ростом концентрации красителя в растворе увеличивается доля провзаимодействовавшего с красителем объема макрогеля и уменьшается разница между сорбцией АС в макро- и микрогеле. В дополнение к этому для частиц микрогеля ПНИПА/ССNa₅ можно также предположить структуру «ядро-оболочка» и в таком случае увеличение доли электролитных звеньев на поверхности частиц микрогеля также способствует увеличению сорбции.

Микрогели ПНИПА/МАNа, напротив, сорбируют AC приблизительно в 4 раза меньше по сравнению с макрогелями аналогичного состава (рис. 5). Учитывая, что pH раствора красителя при исследуемых концентрациях ~ 3.5 , причиной может быть конкуренция между ионами AC³⁺ и H⁺ при взаимодействии со звеньями MANa. Степень ионизации звеньев MAK сополимера при pH ~ 3.5 мала (~ 0.02) [35], т.е. электростатическое взаимодействие звеньев MAK и AC очень слабое. Можно предположить, что в случае макрогеля гидрофобные взаимодействия абсорбированных AC с полимерными цепями сетки геля и между собой способствуют росту агрегатов красителя в объеме геля. Частицы микрогеля имеют малые размеры, развитую поверх-

ность, а также обладают структурой «ядро-оболочка» с оболочкой, обогащенной электролитными звеньями. Эти три фактора нивелируют диффузионное преимущество AC, обеспечивавшее его экстремальную абсорбцию сильными полиэктролитами. Доминирующими в этом случае являются взаимодействия карбоксилатных групп с H⁺.

Для микрогелей ПНИПА/МАNa измерение сорбции AC проводили как иммобилизуя микрогели в полиакриламидной матрице, так и в суспензии. После смешивания суспензии микрогеля с раствором красителя микрогель выпадал в осадок, после чего проводили измерения спектров поглощения супернатанта над осадком. Эффективность сорбции AC микрогелями в суспензии и имммобилизованными в гидрогеле совпадает (рис. 6), т.е. ассоциаты микрогель–AC, образующие макроскопический осадок, абсорбировали максимально возможное количество красителя.



Рис. 6. Зависимость сорбции алцианового синего от исходной концентрации АС в растворе: 1 — микрогелями ПНИПА/МАNa₅, иммобилизованными в матрице ПАА; 2 — микрогелями ПНИПА/МАNa₅ в виде суспензии

Заключение

Сравнительный анализ термоколлапса полиэлектролитных макро- и микрогелей демонстрирует полную обратимость коллапса последних в отличие от макрогелей. На основе изучения поведения термочувствительных полиэлектролитных микрогелей ПНИПА/MANa, ПНИПА/BCNa и ПНИПА/CCNa в присутствии алцианового синего показано, что при сорбции AC микрогелями ПНИПА/BCNa и ПНИПА/ССМа доминирующим является взаимодействие ионов AC³⁺ с противоположно заряженными группами мономерных звеньев полимерной сетки микрогеля, а также гидрофобные взаимодействия молекул АС, вызывающие агрегацию. При сорбции AC микрогелями ПНИПА/МАNa наблюдается конкуренция взаимодействий между ионами АС³⁺ и Н+, что уменьшает эффективность сорбции красителя микрогелем в сравнении с макрогелем того же состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-03-01144).

Авторы благодарят И.Е. Ребрина за помощь в подготовке образцов ПНИПА/ВСNa₅.

Список литературы

- Lifshitz I.M., Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. // Rev. Mod. Phys. 1978. 50, N 3. P. 683.
- Parasuraman D., Serpe M.J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. 3, N 12. P. 4714.
- Jinqiang Jiang, Bo Qi, Lepage M., Yue Zhao // Macromolecules. 2007. 40, N 4. P. 790.
- Zakharchenko S., Ionov L. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. 7, N 23. P. 12367.
- Yang Jiao, Pinar Akcora // Macromolecules. 2012, 45, N 8. P. 3463.
- Campbell S., Maitland D., Hoare T. // ACS Macro Lett., 2015, 4, N 3. P. 312.
- Dalmont H., Pinprayoon O., Saunders B.R. // Langmuir. 2008. 24, N 6. P. 2834.
- Yi Hou, Changqian Yu, Guangming Liu et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. 114, N 11. P. 3799.
- Bradley M., Dan Liu, Keddie J.L. et al. // Langmuir. 2009. 25, N 17. P. 9677.
- Wanjuan Lin, Xiaomei Ma, Jieshu Qian et al. // Langmuir. 2011, 27, N 11. P. 7265.

- Yan Lu, Jiayin Yuan, Polzer F. et al. // ACS Nano. 2010, 4, N 12. P. 7078.
- 12. Mergel O., Wünnemann P., Simon U. et al. // Chem. Mater. 2015. 27, N 21. P. 7306.
- 13. Jian Hu, Takayuki Kurokawa, Kenta Hiwatashi et al. // Macromolecules. 2012. **45**, N 12. P. 5218.
- 14. Jian Hu, Takayuki Kurokawa, Tasuku Nakajima et al. // Macromolecules. 2014. **47**, N 11. P. 3587.
- 15. Jian Hu, Kenta Hiwatashi, Takayuki Kurokawa et al. // Macromolecules. 2011. 44, N 19. P. 7775.
- 16. Schild H.G. // Prog. Polym. Sci. 1992. 17, N 2. P. 163.
- Mamoru Kano, Etsuo Kokufuta // Langmuir. 2009, 25, N 15. P. 8649.
- Budhlall B.M., Marquez M., Velev O.D. // Langmuir. 2008. 24, N 20. P. 11959.
- Yuki Yamamoto, Kenichiro Kanao, Takayuki Arie et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. 7, N 20. P. 11002.
- Parasuraman D., Serpe M.J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. 3, N 7. P. 2732.
- 21. Schmaljohann D. // Advanced Drug Delivery Reviews. 2006. 58, N 15. P. 1655.
- 22. Díez-Peña E., Quijada-Garrido I., Frutos P. // Macromolecules. 2002. 35, N 7. P. 2667.
- Larson N., Ghandehari H. // Chem. Mater. 2012. 24. N 5. P. 840.
- 24. *Hayat M.A.* // Stains and Cytochemical Methods. N. Y.: Plenum Press, 1993.
- Arifuzzaman Md., Wu Z.L., Takahashi R. et al. // Macromolecules. 2013. 46, N 22. P. 9083.
- Moser F.H., Thomas A.L. // Phthalocyanine Compounds. N. Y.: Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- 27. Березин Б.Д., Ениколопян Н.С. Металлопорфирины. М.: Наука, 1988.
- Karg M., Pastoriza-Santos I., Rodriguez-González B. et al. // Langmuir. 2008. 24, N 12. P. 6300.
- Yongqing Xia, Yanfeng Gu, Xuan Zhou et al. // Biomacromolecules. 2012. 13, N 8. P. 2299.
- Bogdashkina D.V., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science Series A. 2015. 57, N 6. P. 773.
- Hwang J.Y., Chin I., Choi H.J. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2003. 407, N 1. P. 7.
- 32. Shuiqin Zhou, Benjamin Chu // J. Phys. Chem. B. 1998. 102, N 8. P. 1364.
- Kozhunova E.Yu., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Polymer Science. A. 2011. 53, N 12. P. 1135.
- Sorrenti E., Ball V., Del Frari D. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. 115, N 16. P. 8248.
- Okhapkin I.M., Nasimova I.R., Makhaeva E.E., Khokhlov A.R. // Macromolecules. 2003. 36, N 21. P. 8130.

The interaction between polyelectrolyte microgels of N-isopropylacrylamide copolymers and aqueous solutions of alcian blue

D.V. Bogdashkina^{1,a}, K.E. Dashyan^{1,b}, E.E. Makhaeva¹, S.S. Abramchuk²

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

²Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences.

Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a dashabogd@gmail.com, ^b kr.dashyan@mail.ru.

The temperature influence on the behavior of microgels based on poly-N-isopropylacrylamide (PNIPA) homopolymer, N-isopropylacrylamide copolymers with sodium methacrylate (PNIPA/MANa), sodium styrenesulfonate (PNIPA/SSNa), and sodium vinylsulfonate (PNIPA/VSNa) was studied. The comparative analysis of the temperature-induced collapse of macro- and microgels was conducted. The interaction between

alcian blue and PNIPA, PNIPA/SSNa, PNIPA/VSNa, and PNIPA/MANa gels was studied. The research showed that dye sorption leads to the contraction of oppositely charged microgels. The sorption effectiveness depends on the nature of the ionogenic units. The dye sorption by PNIPA/SSNa microgels is more effective than the sorption by the corresponding macrogels. The AB sorption by PNIPA/MANa microgels is less than the sorption by the corresponding macrogels and by the PNIPA/SSNa microgels. The interaction properties are connected to the structure of the crosslinked polymer chains in the microgels.

Keywords: polyelectrolyte, thermosensitive microgels, poly(N-isopropylacrylamide), alcian blue, collapse, absorption.

PACS: 36.20.Ey. Received 17 May 2016.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2017. 71, No. 1. Pp. 88-94.

Сведения об авторах

- 1. Богдашкина Дарья Викторовна аспирант; тел.: (926) 894-40-32, e-mail: dashabogd@gmail.com.
- 2. Дашян Кристина Эриковна выпускник; тел.: (916) 210-21-47, e-mail: kr.dashyan@mail.ru.
- 3. Махаева Елена Евгеньевна доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-29-59, e-mail: makh@polly.phys.msu.ru.
- 4. Абрамчук Сергей Савельевич канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник; тел. (495) 939-31-28, e-mail: abr@polly.phys.msu.ru.