

Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки  
Институт Проблем Химической Физики РАН  
Отдел полимеров и композиционных материалов

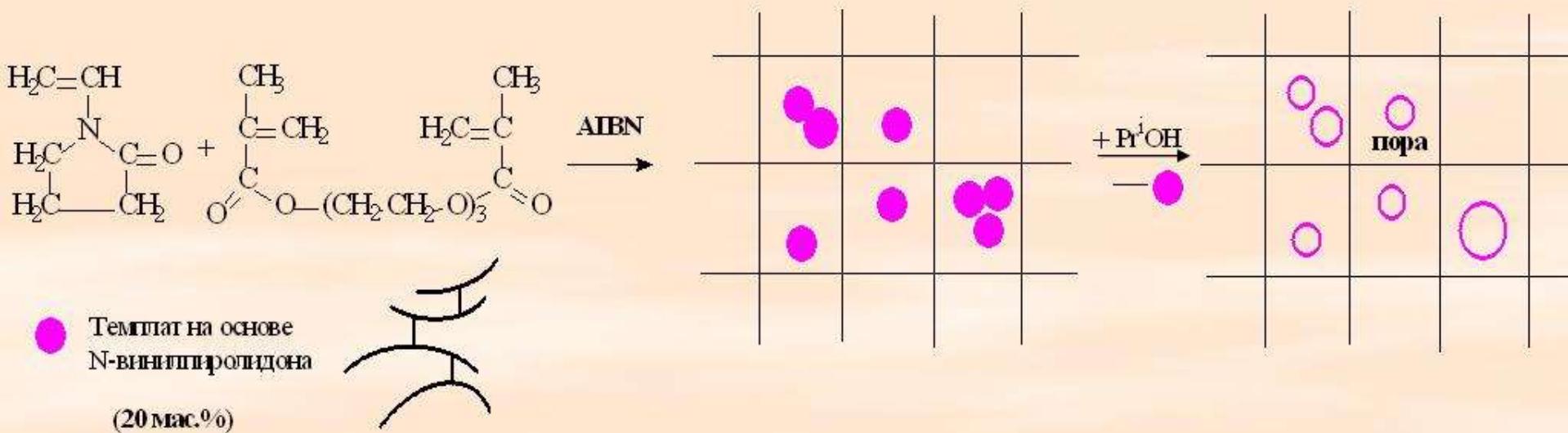
## СЕТЧАТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С РЕГУЛИРУЕМОЙ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Фадеева Н.В., Курмаз С.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И.

## Основные требования к полимерным сеткам для биомедицинских приложений:

- амфифильность;
- биосовместимость

### Темплатный подход к формированию нанопористых сетчатых сополимеров



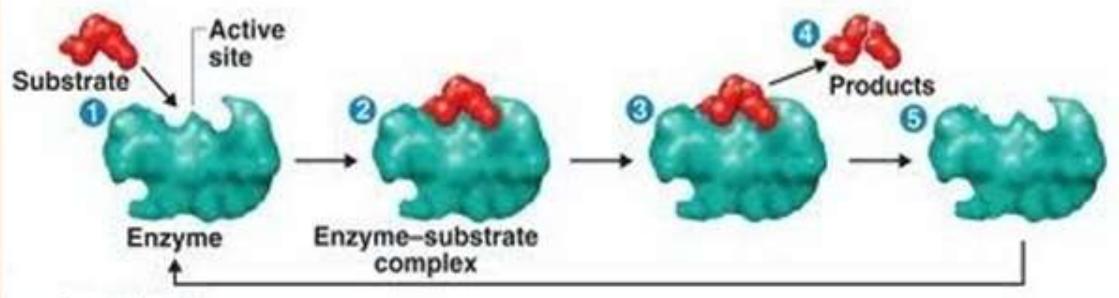
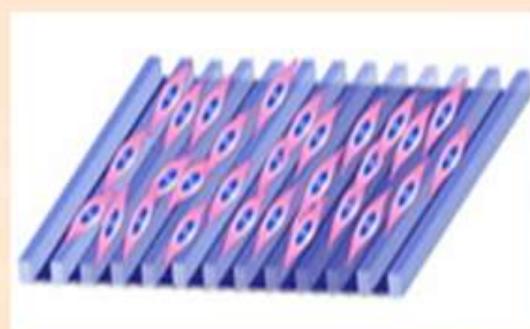
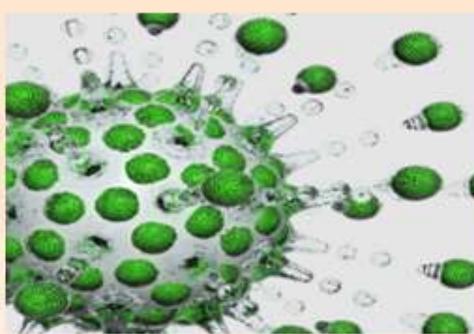
## Темплатные агенты

### Разветвленные (со)полимеры

- ✓ Макромолекулы состоят из тех же звеньев сомономеров, что и полимерная сетка;
- ✓ Высокая растворимость в мономерах;
- ✓ Низкая вязкость;
- ✓ Возможно введение в исходную смесь темплата в больших концентрациях;

- ❖ Органические гели;
- ❖ Частицы кремнезема;
- ❖ Модифицированные моно-дисперсные полистиролы

**Макропористость**  
(тканевая инженерия;  
сорбенты)



## *Цель работы*

Исследование возможности регулирования нанопористой структуры амфифильных сополимеров *N*-винилпирролидона (ВП) - перспективных объектов биомедицинского назначения, полученных в присутствии темплата с функцией порогена, посредством изменения плотности сшивания химической сетки (*концентрация сшивющего агента варьировалась от 20 до 80 мас.%*).

# Синтез макромолекулярного темплатного агента с функцией порогена

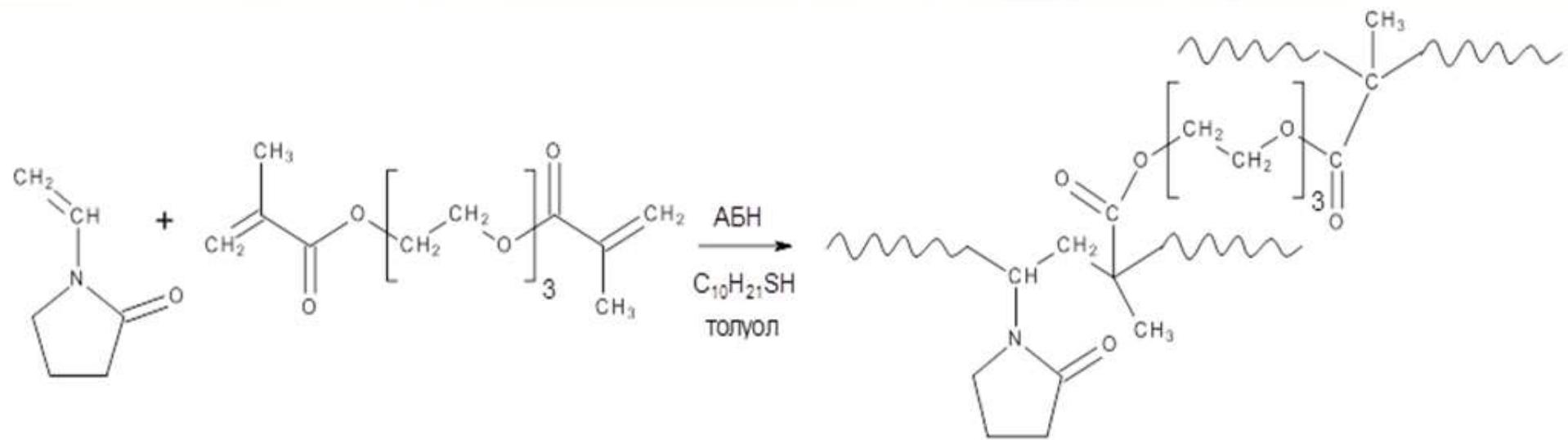


Таблица 1. Условия синтеза макромолекулярного темплата

Темплат (T)	Состав реакционной смеси [ВП]:[ДМТЭГ]:[ДТ]	Разбавление толуолом, об.%	Осаждение
<b>T</b>	<b>100:12:12</b>	<b>25:75</b>	<b>n-гексан</b>

# Строение и физико-химические характеристики $T$

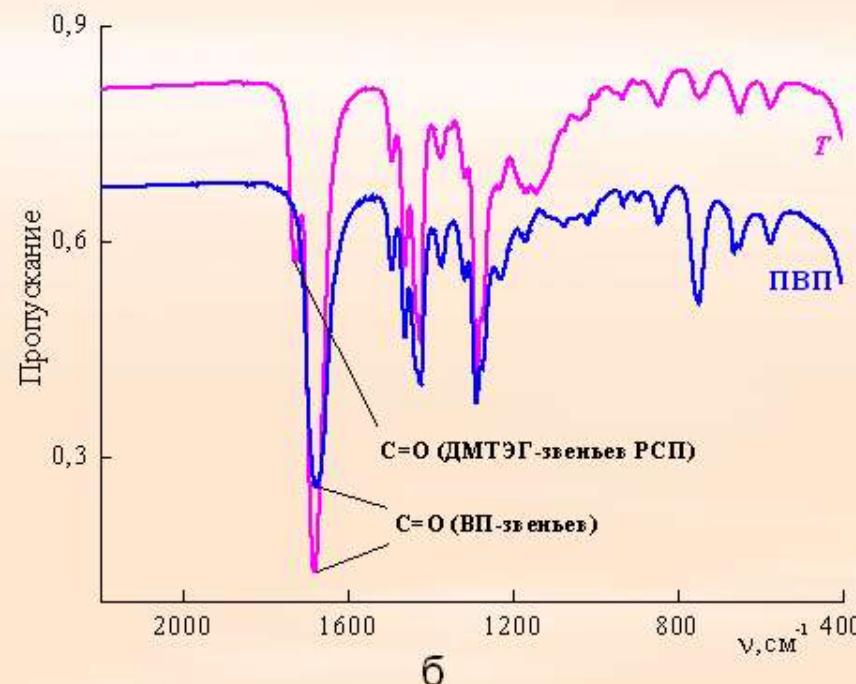
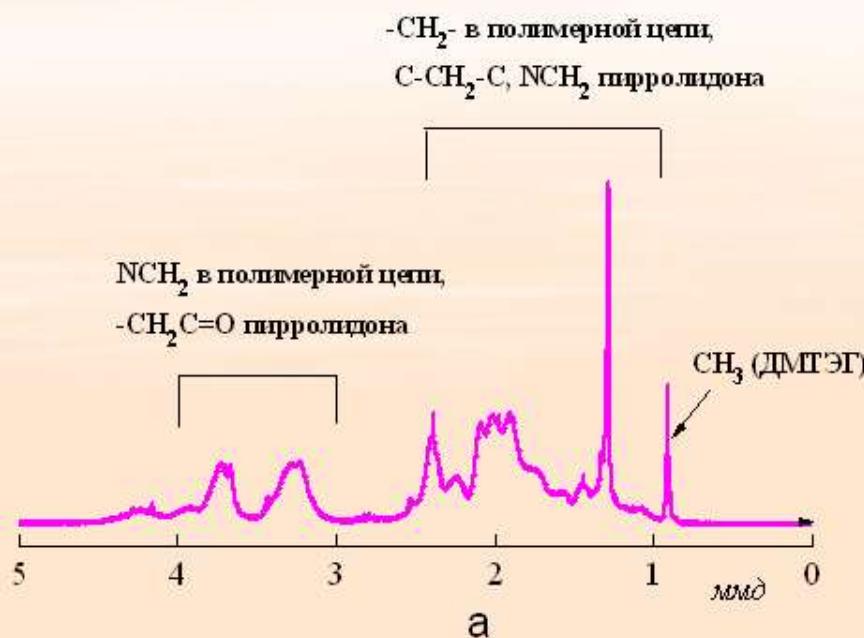
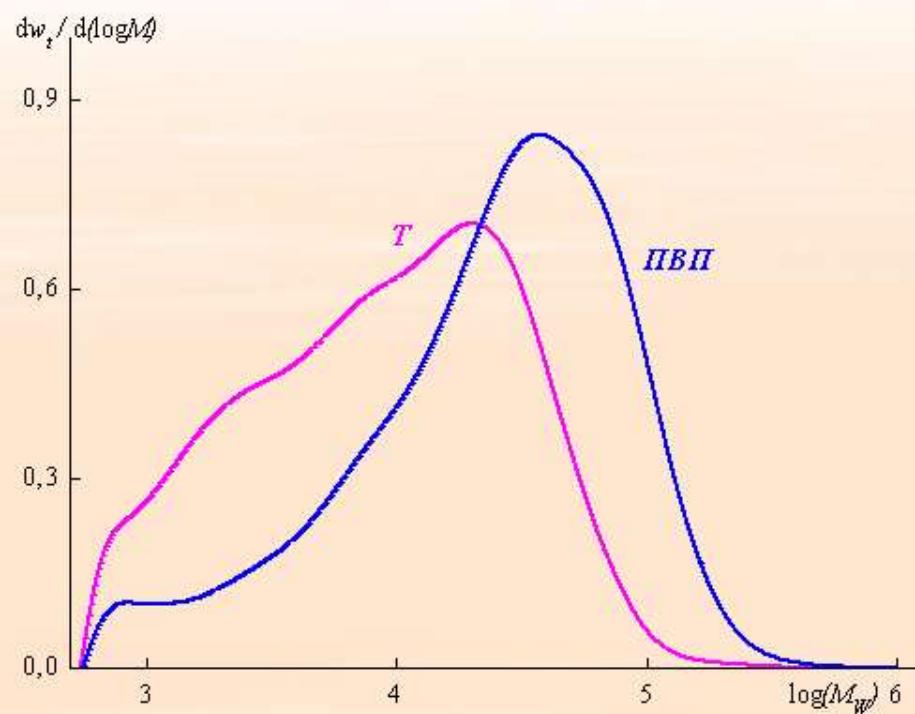


Рис. 1. ЯМР  $^1\text{H}$  спектр (а) и ИК-спектры (б) в диапазоне 2200–400  $\text{см}^{-1}$  ПВП и  $T$ . ЯМР  $^1\text{H}$  спектры нормированы.

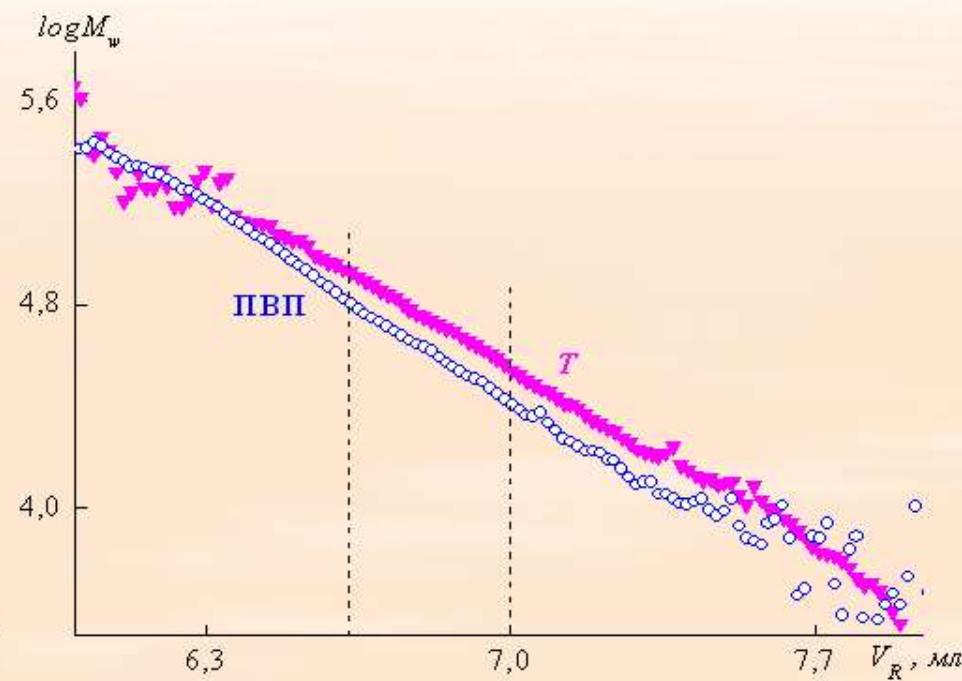
Таблица 2. Физико-химические характеристики  $T$

Сополимеры	$[ВП]:[ДМТЭГ]$ , м.д.	$M_w$	$M_w/M_n$	$[C=C] \times 10^3$ , моль/г	$[\eta]$ , дЛ/г	$T_c$ , °C
$T$	<b>0.67:0.33</b>	<b>17650</b>	<b>4.6</b>	<b>0.56</b>	<b>0.09</b>	<b>63.3</b>

## Разветвленный характер макромолекул Т



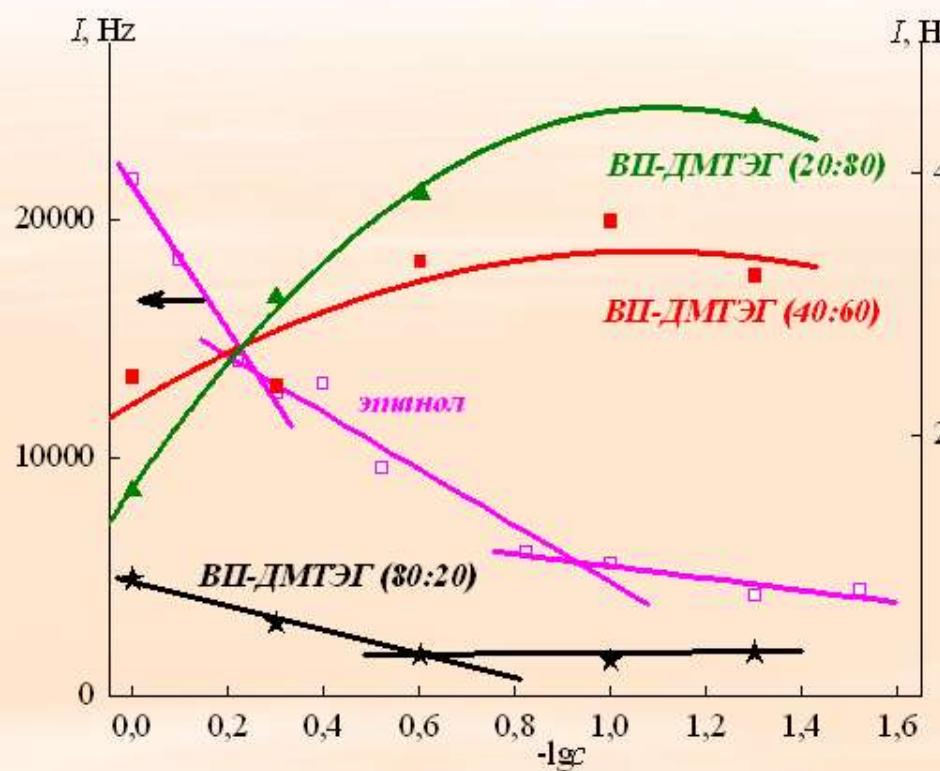
а



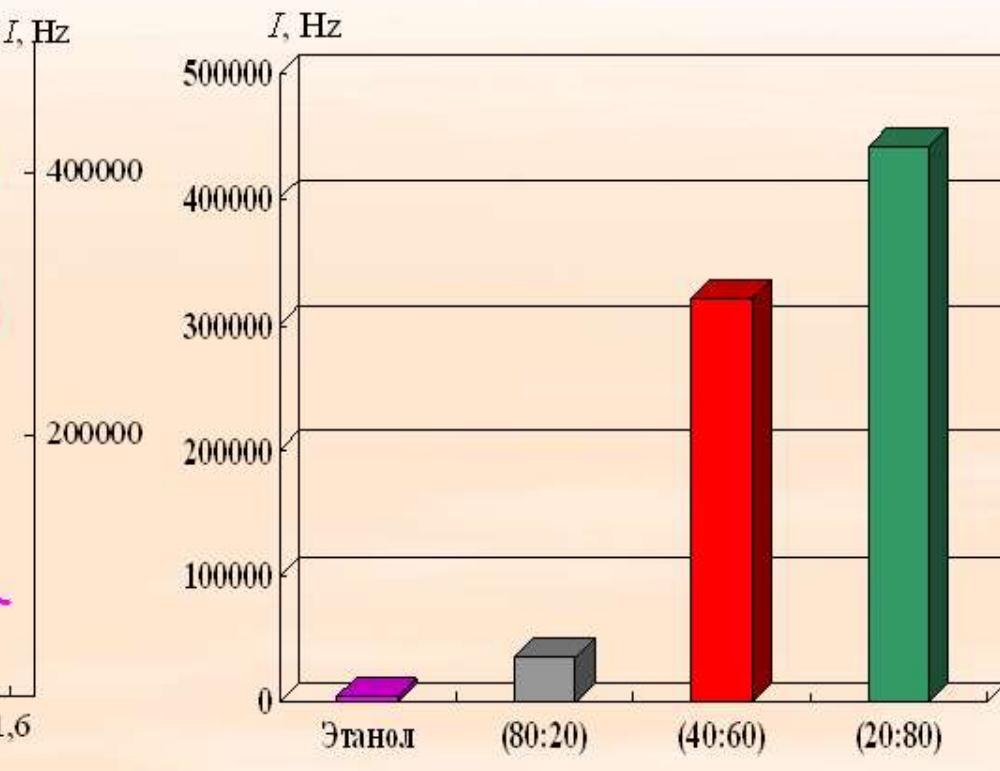
б

Рис. 2. Кривые молекулярно-массового распределения (детектор – рефрактометр) **T** и ПВП (а) и соответствующие зависимости их молекулярной массы  $M_w$  от элюентного объема  $V_R$  в полулогарифмических координатах (б).

# Агрегация амфифильных макромолекул $T$ в полярных растворителях



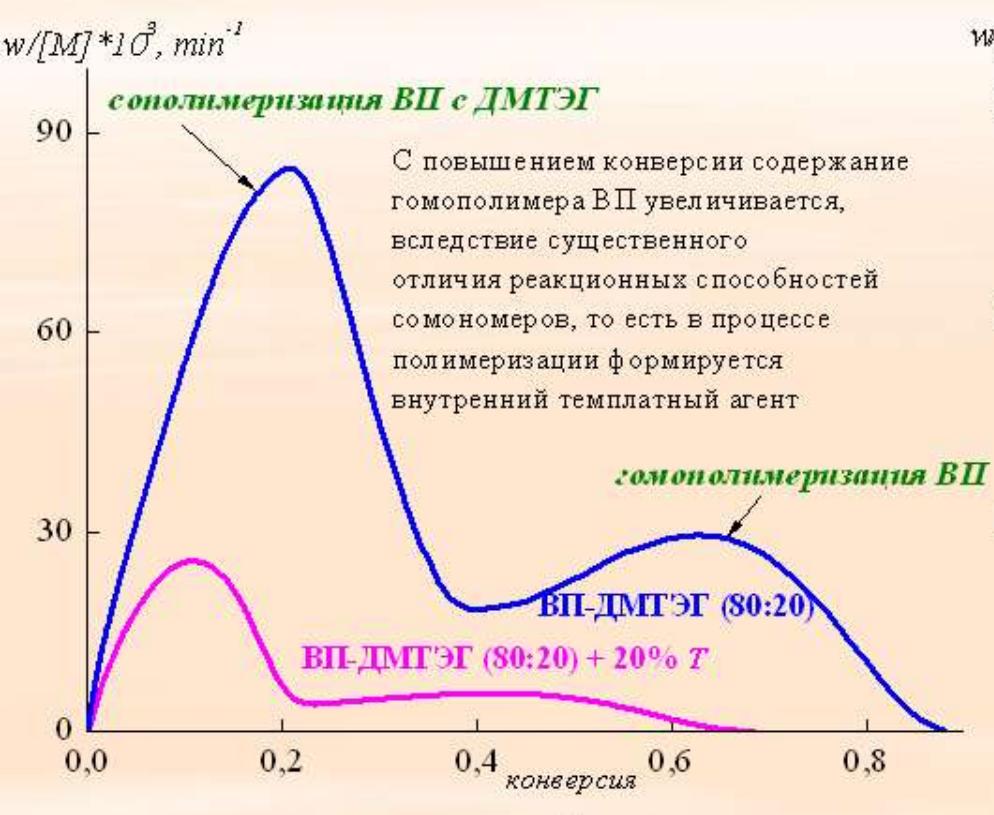
а



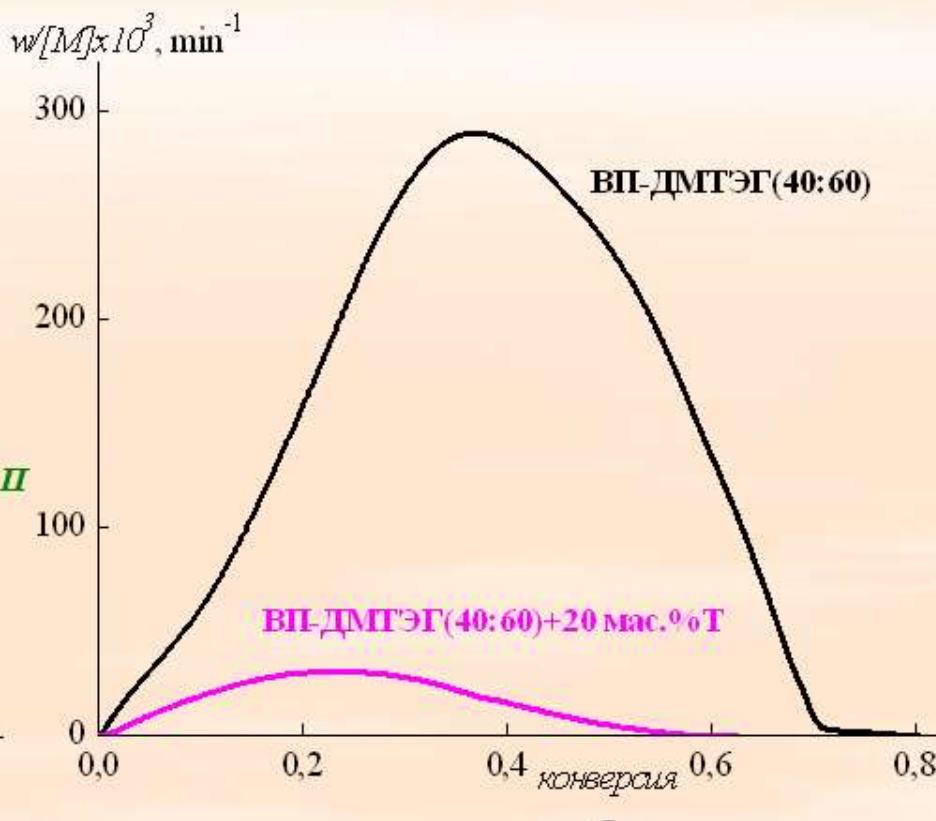
б

Рис. 3. Зависимости средней интенсивности рассеяния света  $I$  раствором  $T$  от его концентрации в этаноле ( $T = 30^\circ\text{C}$ ) и реальных смесях ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) (а); кривые распределения интенсивности рассеяния  $I$  света по размерам частиц в 1 % растворах  $T$  (б).

# Анализ кинетики сополимеризации смесей ВП с ДМТЭГ различного состава *in situ*



а



б

Рис. 4. Зависимости приведенной скорости сополимеризации от конверсии смеси ВП–ДМТЭГ состава 80:20 мас.% (а) и 40:60 мас.% (б) с 20%-ой добавкой и без Т. Условия сополимеризации:  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $C_{ABH} = 0,2\%$ ,  $C_{TEMPO} = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

## Возможные причины:

1. Изменение ассоциативной структуры раствора;
2. Влияние вязкости на константу инициирования;
3. Т - макромономер за счет остаточных С=С связей

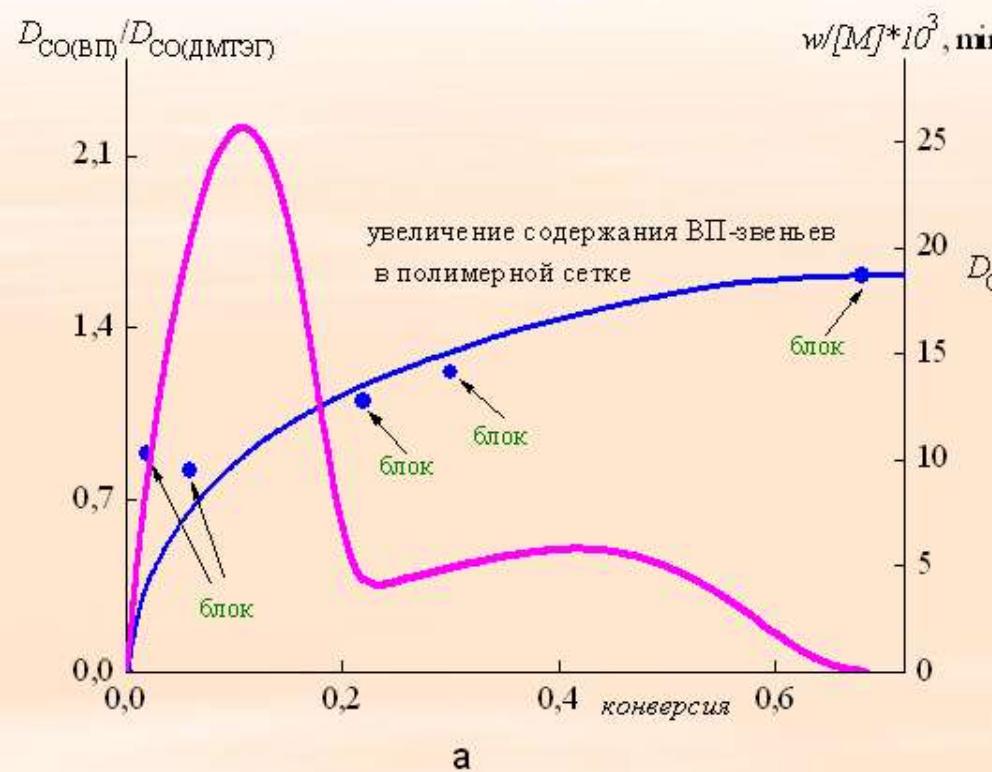
константы сополимеризации

$$r_{\text{ВП}} = 0.16$$

$$r_{\text{MMA}} = 1.30$$

# Анализ структуры ПК ВП-ДМТЭГ различного состава *in situ*

**80:20 мас. %**



**40:60 мас. %**

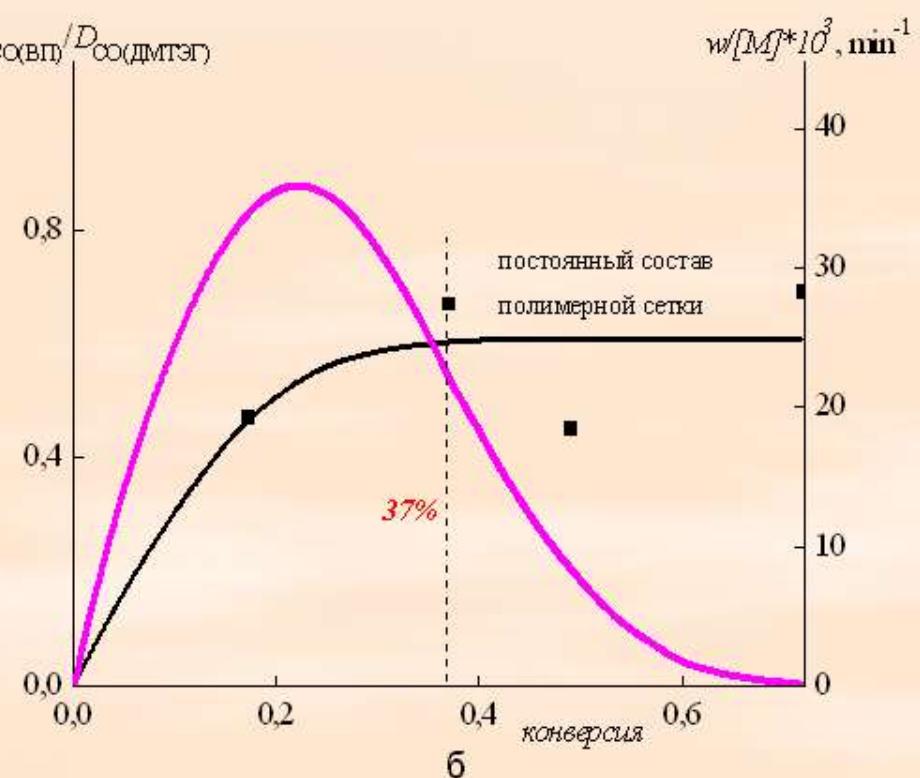


Рис. 5. Соотношения оптических плотностей приведенной скорости полимеризации от конверсии смеси ВП-ДМТЭГ состава 80:20 (а) и 40:60 мас. % (б).

## *T* как темплатный агент с функцией порогена

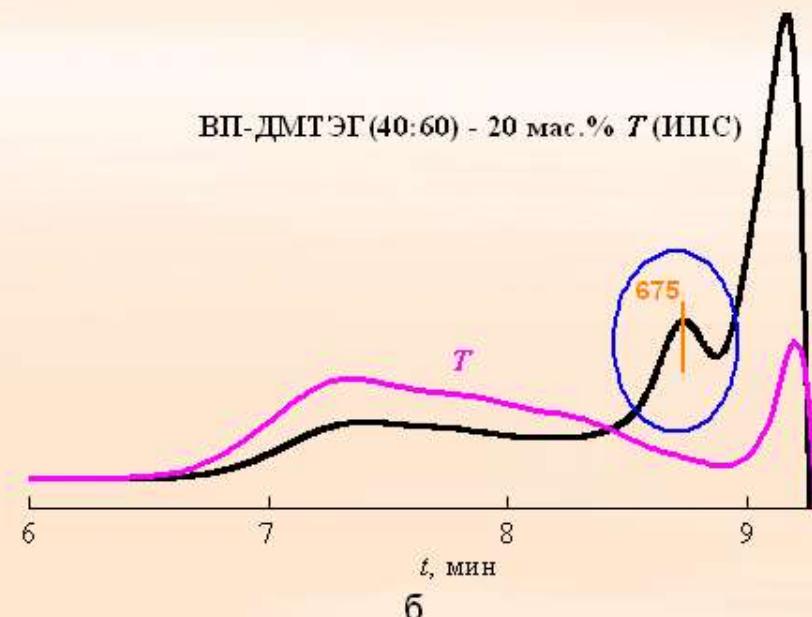
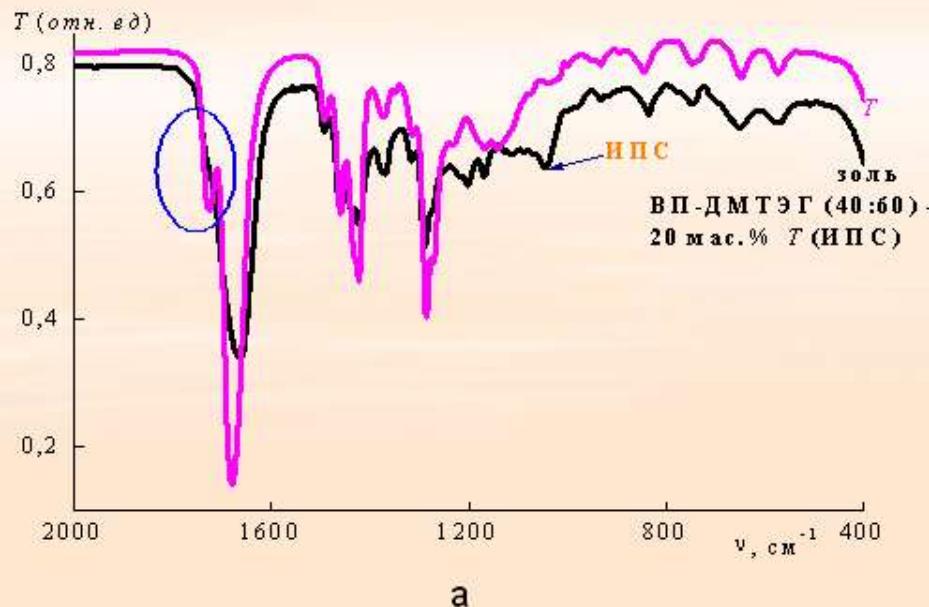


Рис. 6. ИК-спектры (а) и ГПХ (б) золя, экстрагированного с помощью ИПС из сетчатого сополимера ВП-ДМТЭГ состава 40:60 мас.%.

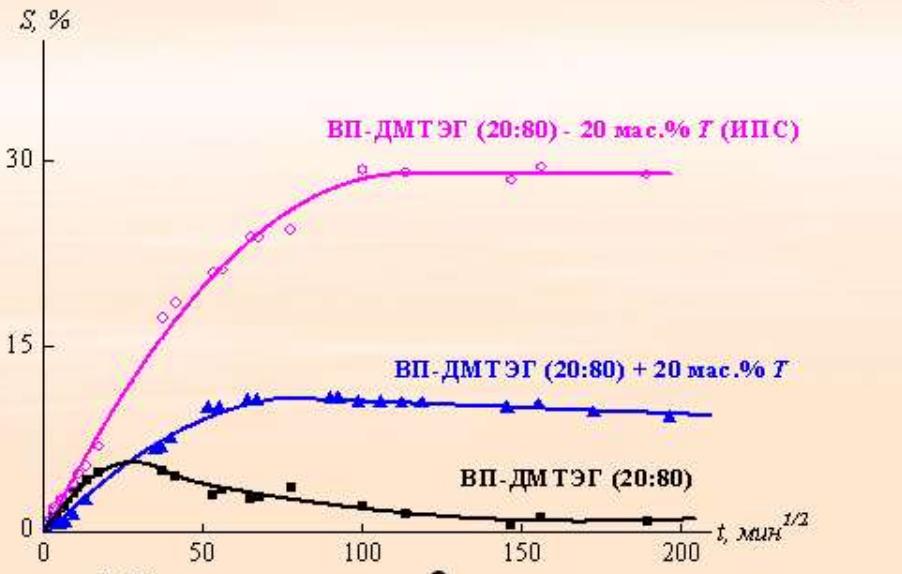
### Золь содержит:

- ✓ Темплатный агент
- ✓ Гомополимер ВП, образующийся на глубоких стадиях трехмерной радикальной сополимеризации
- ✓ Изопропанол

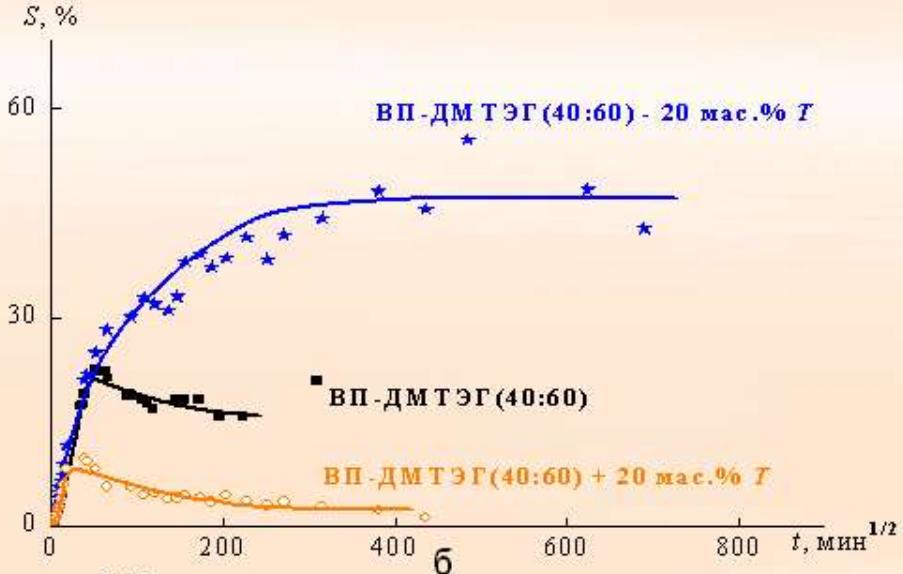


Полимерная добавка инертна в трехмерной радикальной полимеризации

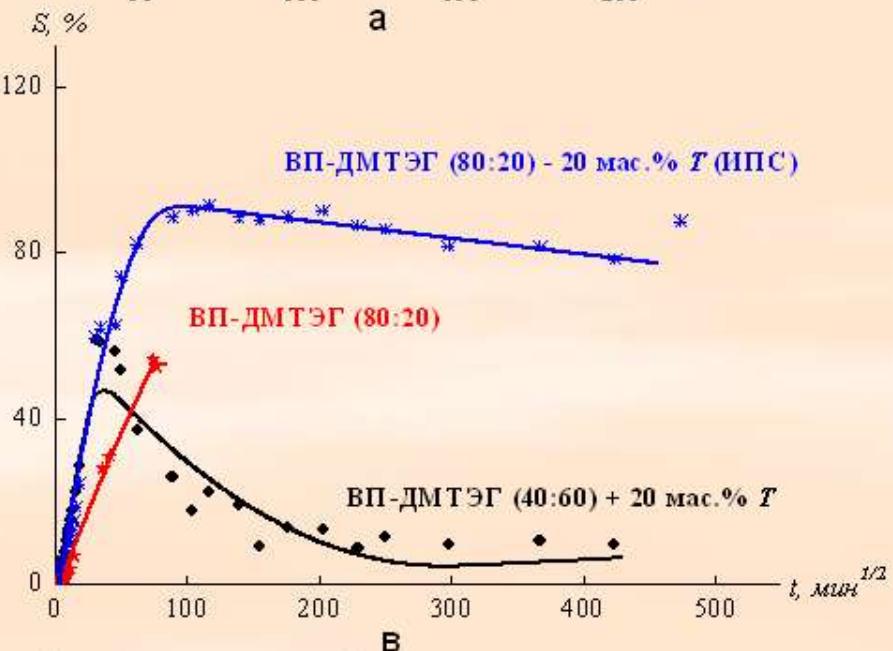
# Сорбция паров воды полимерными композитами после экстрагирования добавки



a



б



в

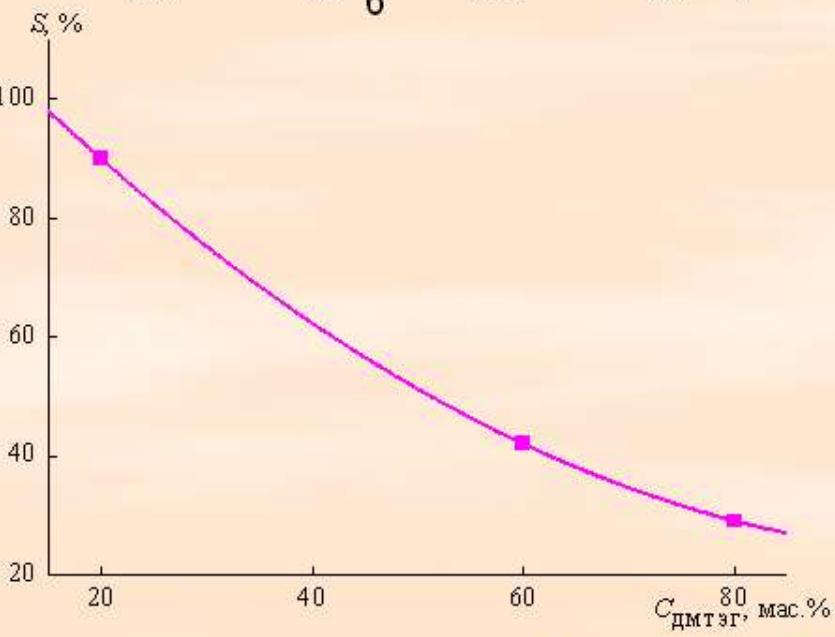
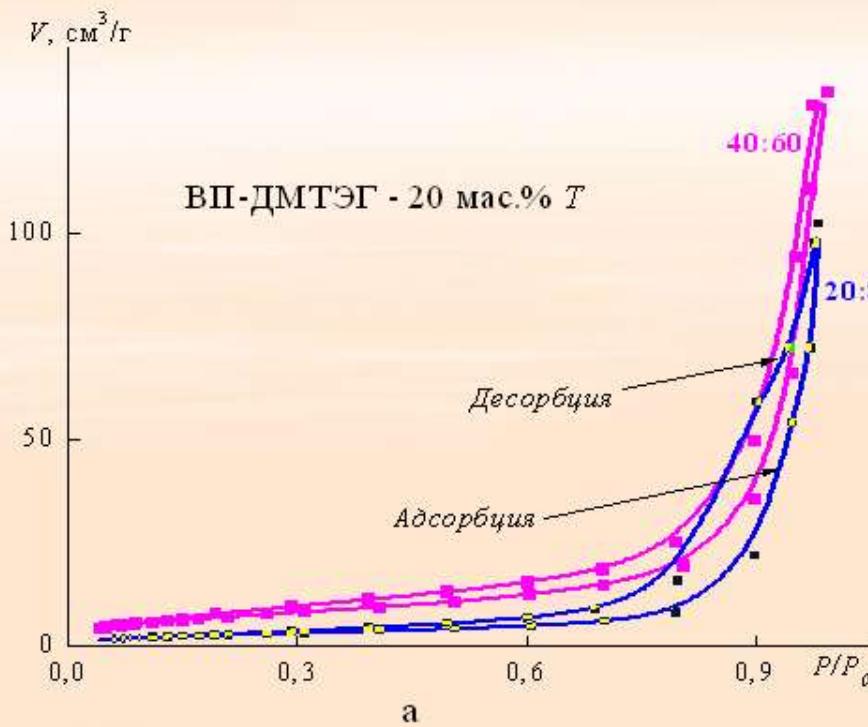
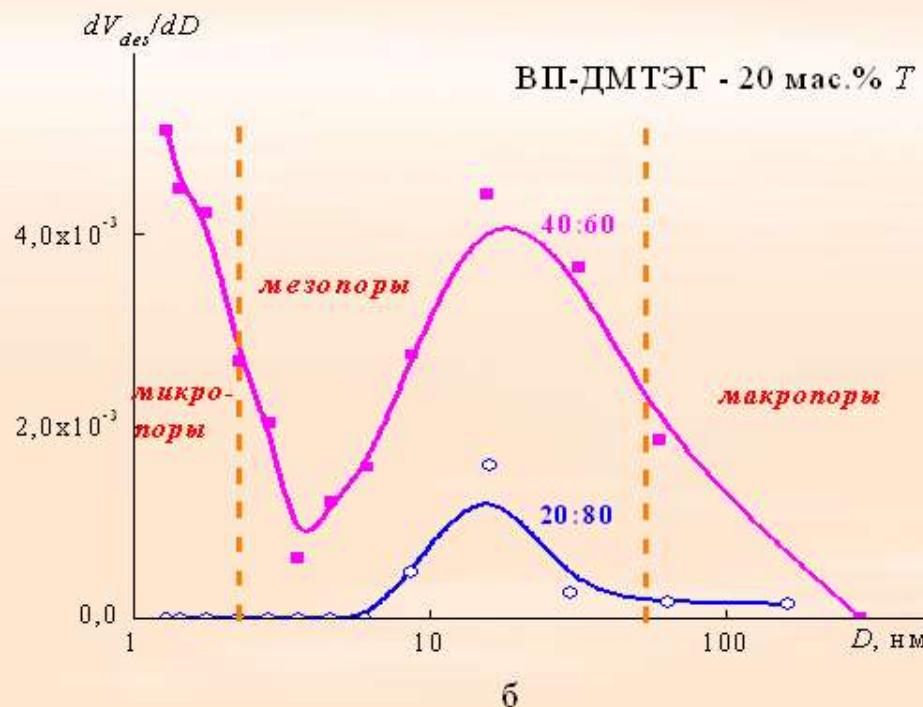


Рис. 7. Зависимости сорбции паров воды полимерными композитами без добавки 20 мас.%  $T$ , с добавкой  $T$  и пористыми материалами от времени сорбции для составов ВП-ДМТЭГ: 20:80 (а); 40:60 (б); 80:20 (в) мас.%.

## Количественное определение поверхностных характеристик



а



б

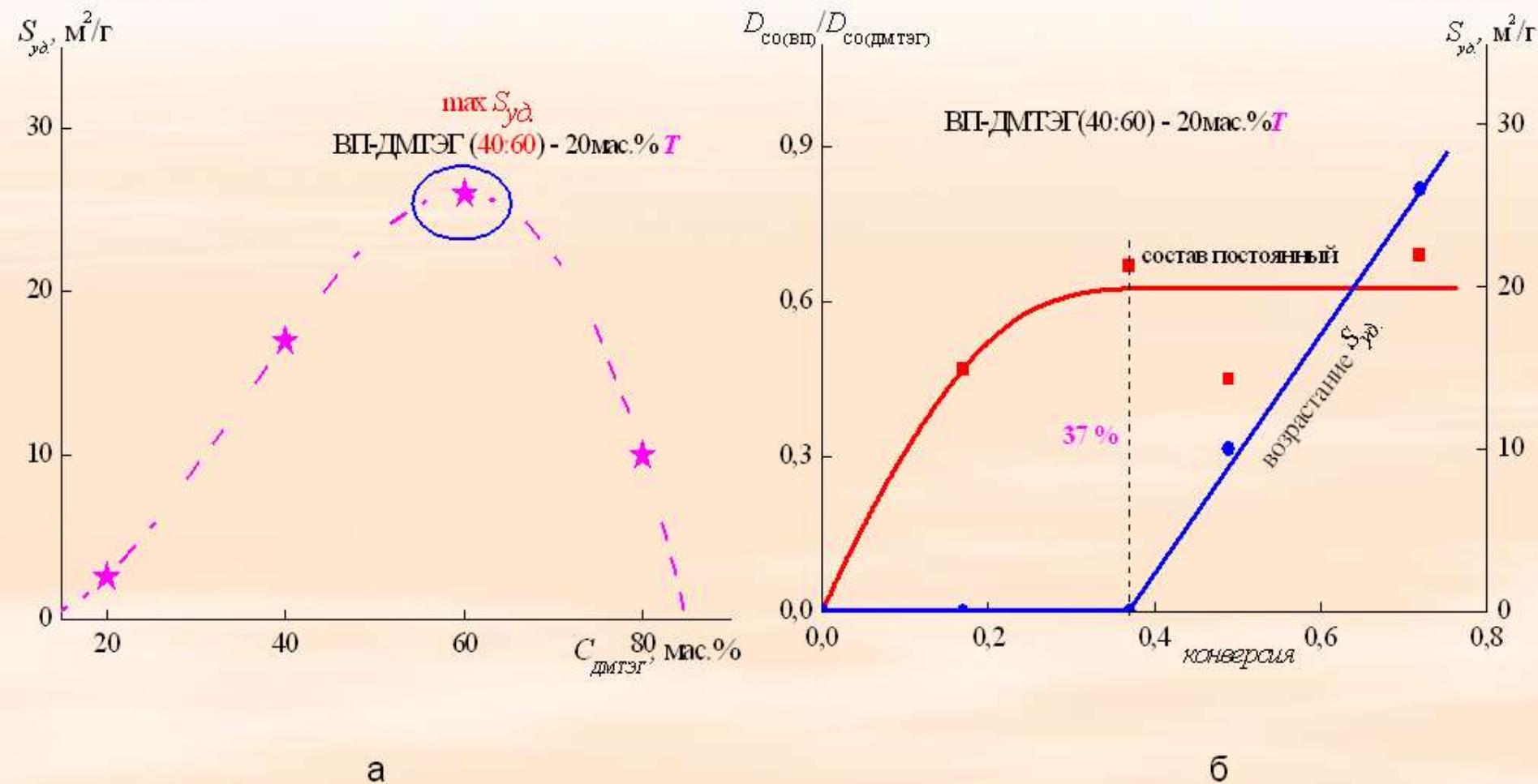
Рис. 8. Изотермы адсорбции-десорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) полимерных сеток состава 20:80 и 40:60 мас.% после экстракции  $T$ .

Таблица 3. Параметры пористой структуры сетчатых сополимеров

Сополимеры ВП-ДМТЭГ	Добавки $T$ , мас.%	Растворитель	$S_{y\ddot{d}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{por}, \text{ см}^3/\text{г}$
20:80	20	ИПС	9.8	0.26
40:60	20	ИПС	26.2	0.21
80:20	20	ИПС	< 2.6	-

Сетчатый сополимер ВП-ДМТЭГ, полученный без темплага  
 $S_{y\ddot{d}} \sim 1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$

# Влияние плотности сшивания химической сетки на удельную поверхность

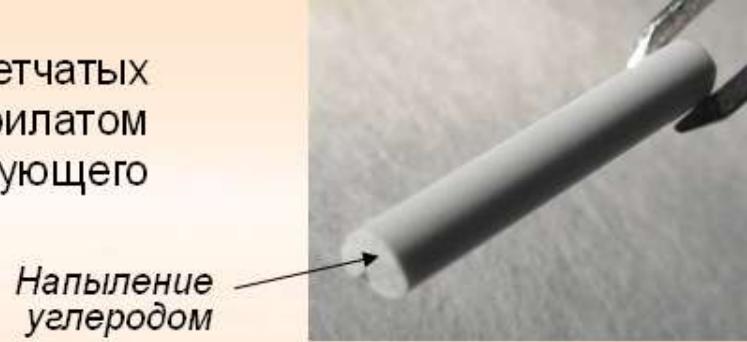


а

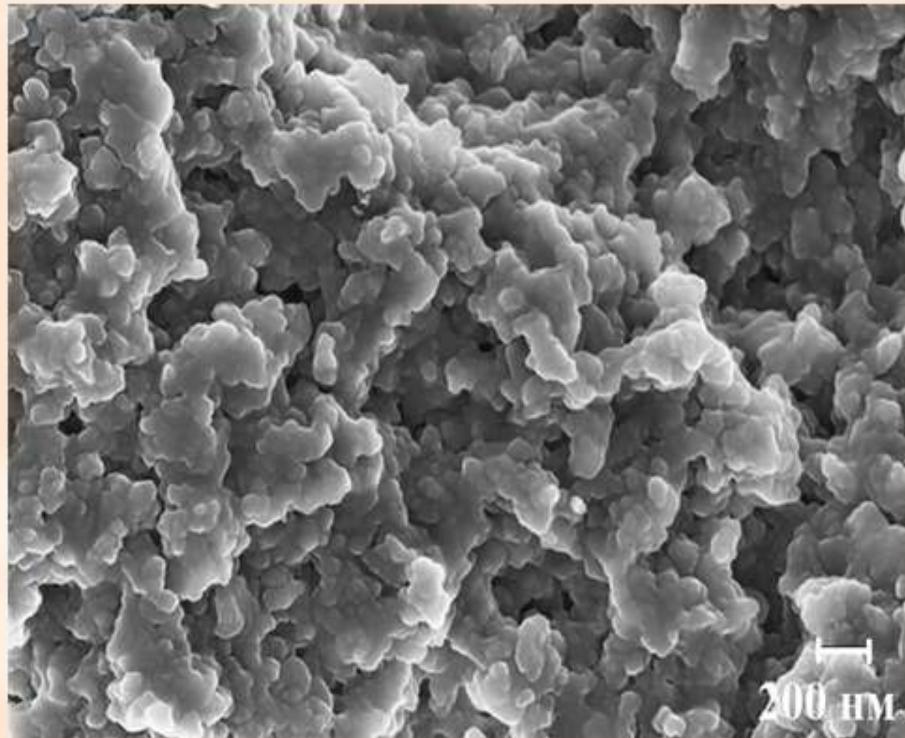
б

Рис. 9. Зависимости величины удельной поверхности от плотности сшивания химической сетки ( $C_{\text{дмтэг}}$ ) (а) и конверсии смеси ВП-ДМТЭГ состава 40:60 мас. % (б).

**Морфология поверхности** монолитных пористых сетчатых сополимеров *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).

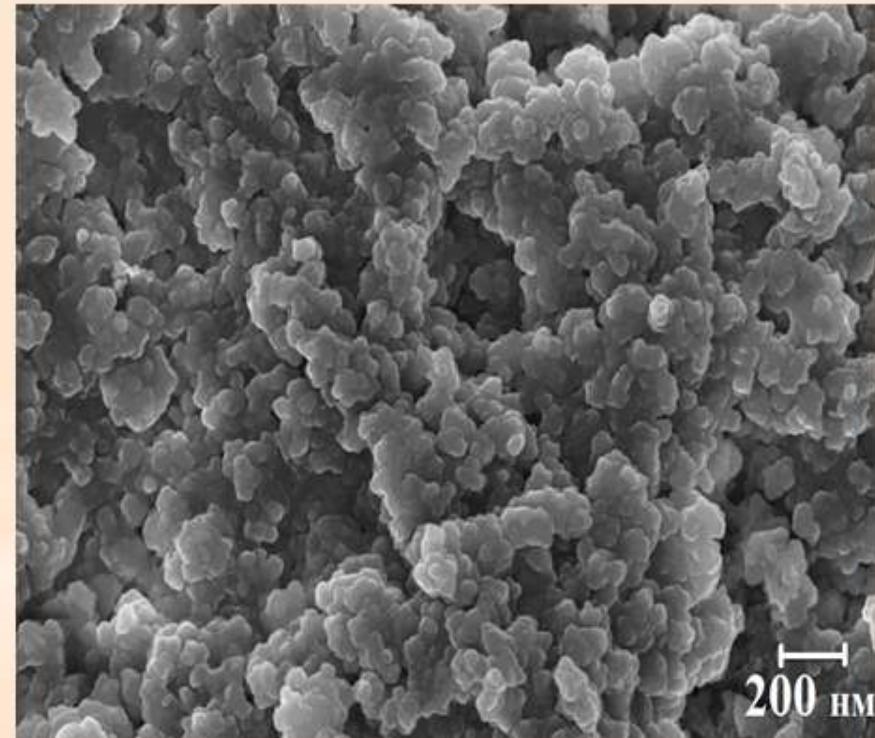


*20:80 мас. %*



а

*40:60 мас. %*



б

Рис. 10. Микрофотографии торцевых поверхностей полимерных сеток ВП-ДМТЭГ состава 20:80 (а) и 40:60 (б) мас. % после экстрагирования *T*.

## **Выводы:**

1. В работе предложен способ формирования амфи菲尔ных полимерных сеток ВП-ДМТЭГ с нанопористой структурой с помощью трехмерной радикальной полимеризации в массе в присутствии макромолекулярных нанообъектов разветвленной топологии в качестве темплатных агентов с функцией порогенов.
2. Показана возможность регулирования их пористой структуры путем изменения плотности сшивания химической сетки и конверсии двойных связей. Пористые полимерные сетки, полученные при соотношении ВП-ДМТЭГ 40:60 мас.% обладали более развитой удельной поверхностью по сравнению с составом 20:80 мас.% и содержали, в основном, мезопоры. Увеличение концентрации ВП в реакционной смеси приводило к образованию макропористого материала.

# **Благодарности**

**к.х.н., в.н.с. Курмаз Светлане Викторовне**

**к.х.н., рук.гр. Кнерельман Евгении Иосифовне**

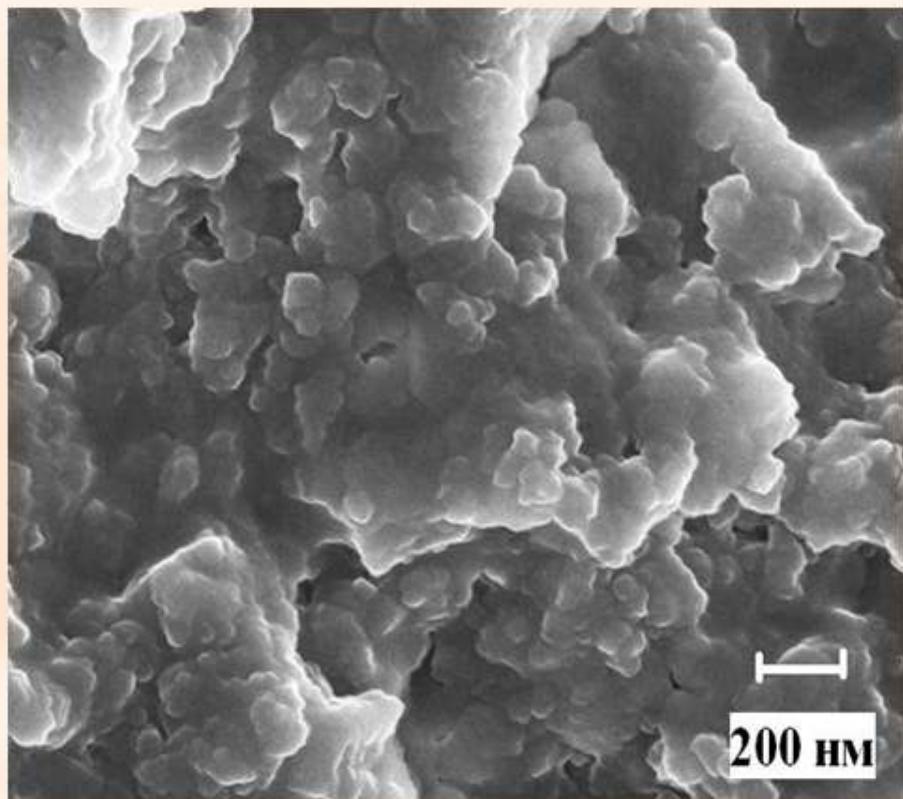
**н.с. Давыдовой Галине Ивановне**

**к.х.н., с.н.с. Торбову Владимиру Ивановичу**

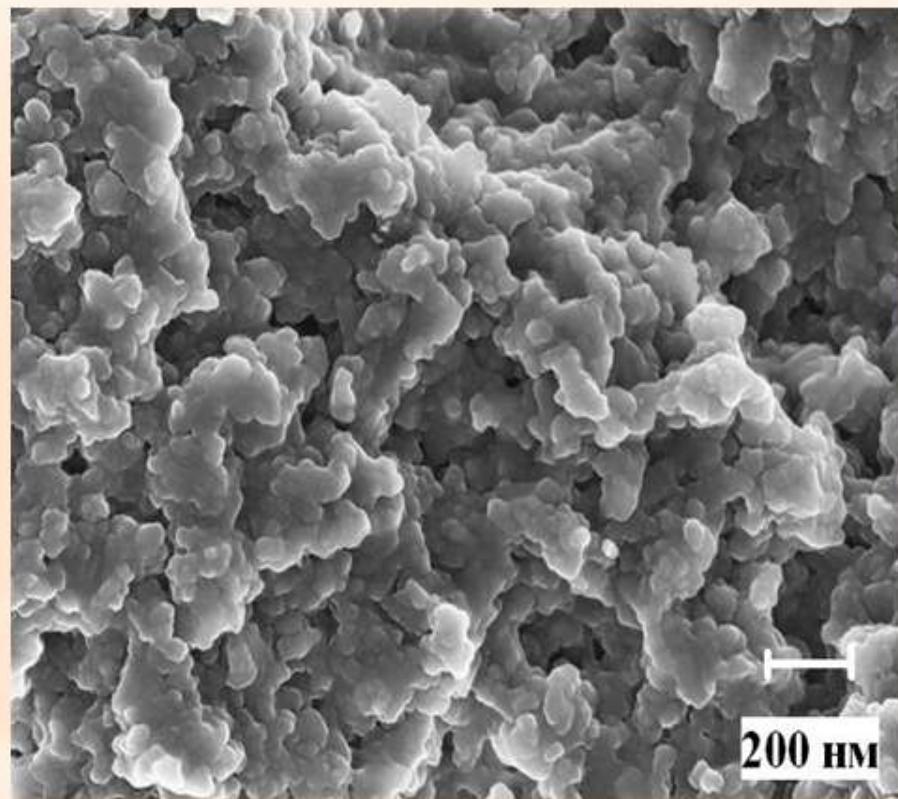
**к.ф.-м.н., с.н.с. Дремовой Надежде Николаевне**

*СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!*

**Морфология поверхности** сетчатого сополимера и монолитного пористого сетчатого сополимера *N*-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля состава 20:80 исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM).



а



б

Рис. 11. Микрофотографии торцевых поверхностей полимерных сеток: а – без добавки; б – после экстрагирования *T*.

**Метод низкотемпературной адсорбции азота** заключается в измерении сорбционных свойств твердого образца. Для анализа использован прибор «Autosorb-1» («Quantachrome»). Предварительно вакуумированный образец помещали в емкость, содержащую жидкий азот ( $T = 77 \text{ K}$ ). Адсорбат (газ) пропускали через сополимер.

### Уравнение БЭТ

$$\frac{1}{W * \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_{\max} * C} + \frac{C - 1}{W_{\max} * C} * \left( \frac{P}{P_0} \right),$$

где  $W$  – масса газа, поглощенная при  $P/P_0$  (относительное давление), г;

$P_0$  – давление насыщенных паров газа;

$P$  – давление газа;

$W_{\max}$  – масса адсорбированного вещества, образующего монослой, покрывающий всю поверхность образца;

$C$  – постоянная БЭТ, характеризующая взаимодействия «адсорбент – адсорбат» (энергия адсорбции в первом адсорбированном слое).

**Удельную поверхность рассчитывали по уравнению:**

$$S = \frac{S_t}{w_n} \left[ \frac{M^2}{2} \right],$$

где  $S_t = \frac{W_{\max} * N * A_{cs}}{M}$  (общая площадь поверхности),  $\text{m}^2$ ;

$w_n$  – масса навески, г;

$N$  – число Авогадро,  $6.022 * 10^{23}$  молекул/моль;

$A_{cs}$  – площадь поперечного сечения посадочной площадки молекулы адсорбата,  $0.162 \text{ nm}^2$ ;

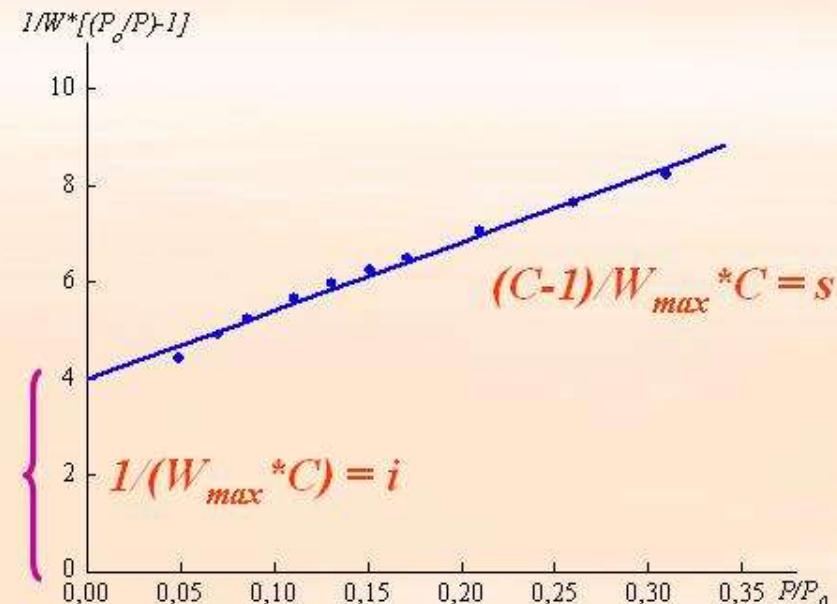
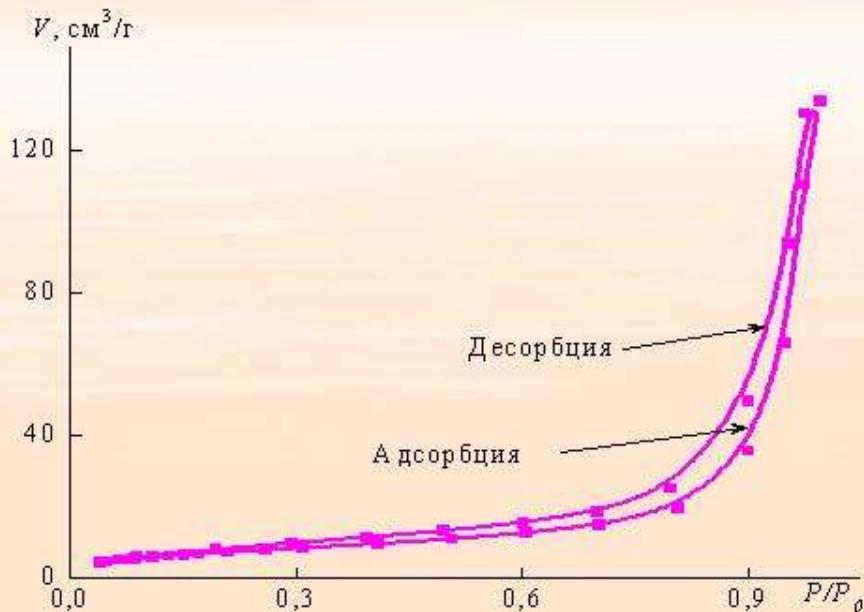
$M$  – молярная масса адсорбата;

Общий объем азота ( $V$ ) – измерения количества адсорбированного азота при условии

$$\frac{P}{P_0} \rightarrow 1$$

$W_{\max}, C$

## Определение $W_{\max}$ , $C$



$$W_{\max} = \frac{1}{(s+i)}$$

$$C = \frac{s}{i} + 1$$

$\Rightarrow S_{y\partial.}$

Средний радиус пор

$$r_{cp.} = \frac{2 * V}{S_{y\partial.}}$$

## Уравнение Томсона (Кельвина)

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = - \frac{2 * \gamma * V_L}{r_m * R * T},$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкого азота,  $8.85 * 10^7$  Дж/см<sup>3</sup>;

$V_L$  - молярный объем жидкого азота, 34.7 см<sup>3</sup>/моль;

$r_m$  - радиус кривизны мениска, нм;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.31 \text{ м}^2 \text{ кг с}^{-2} \text{ К}^{-1}$  Моль<sup>-1</sup>;

$T$  - температура жидкого азота, 77 К

$$r_{nop} = r_m + t,$$

где  $t$  - толщина адсорбционной пленки на стенках, нм

$$t = \left( \frac{W}{W_{\max}} \right) * \sigma_{N_2},$$

где  $\sigma$  – толщина монослоя, 0.354 нм

$$V_{nopi} = Q_i * V_{kopi}$$

$$V_{kopi} = (n_s - n_i) * V_L,$$

$n_s$  и  $n_i$  – адсорбированное количество в начале и в конце  $i$  ступени;

$(n_s - n_i)$  – количество капиллярно-испаренной жидкости на  $i$  ступени;

$$Q_i = f(\text{формы пор, } t)$$

## Цилиндрические поры

$$\mathcal{Q}_{i,j} = \left[ \frac{r_{cp,por,i}}{\left( r_{cp,por,i} - t_j \right)} \right]^2$$

**i** относится к радиусу данной группы пор;

**j** – к толщине пленки

### Распределение пор по размерам

$$\begin{aligned} dV_{\text{пор}} / dr_{\text{пор}} & (r_{\text{пор}}) \\ dV_{\text{пор}} / dD_{\text{пор}} & (D_{\text{пор}}) \end{aligned}$$

