

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 542.9

**ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КРОСС-СОПОЛИМЕРА
N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИДА И АКРИЛАМИДА****Нина Сергеевна Сопова, Вадим Александрович Тимошенко,
Владимир Евгеньевич Боченков**

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Автор, ответственный за переписку: Владимир Евгеньевич Боченков,
boch@kinet.chem.msu.ru

Аннотация. Предложена методика получения тонких пленок кросс-сополимера поли-N-изопропилакриламида и акриламида на поверхности стекла и кремния. В основе методики лежит предварительная сополимеризация с последующей сшивкой полимерных цепей при нанесении на подложку методом центрифугирования. Изучено влияние температуры на гидрофобные свойства получаемых пленок. Показано обратимое изменение краевого угла смачивания при изменении температуры подложки выше 35 °С.

Ключевые слова: стимул-чувствительные полимеры, термочувствительные полимеры, поли-N-изопропилакриламид, смачивание, тонкие пленки

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2024-65-5-372-377

Благодарности. Авторы выражают благодарность Программе развития Московского университета.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-23-00454).

Для цитирования: Сопова Н.С., Тимошенко В.А., Боченков В.Е. Получение и термочувствительные свойства тонких пленок на основе сополимера поли-N-изопропилакриламида и акриламида // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2024. Т. 65. № 5. С. 372–377.

ORIGINAL ARTICLE

**FABRICATION AND THERMORESPONSIVE PROPERTIES OF THIN
COPOLYMER FILMS OF POLY-N-ISOPROPYLACRYLAMIDE AND
ACRYLAMIDE****Nina S. Sopova, Vadim A. Timoshenko, Vladimir E. Bochenkov**

Moscow State University, Department of Chemistry

Corresponding author: Vladimir E. Bochenkov, boch@kinet.chem.msu.ru

Abstract. A new technique for fabrication of thin poly-N-isopropylacrylamide and acrylamide copolymer films on glass and silicon is proposed. The methodology is based on pre-copolymerization of monomers followed by crosslinking of polymer chains during spin-coating. The effect of temperature on hydrophobicity of the obtained films is studied. Reversible changes of the contact angle are demonstrated upon temperature variation above and below 35 °C.

Keywords: stimuli-responsive polymers, thermoresponsive polymers, poly-N-isopropylacrylamide, PNIPAm, wetting, thin films

Acknowledgements. The authors are grateful to the Program of Development of the Moscow State University.

Financial Support. The work has been financially supported by the Russian Science Foundation grant no. 22-23-00454.

For citation: Sopova N.S., Timoshenko V.A., Bochenkov V.E. Fabrication and thermoresponsive properties of thin copolymer films of poly-N-isopropylacrylamide and acrylamide // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2024. T. 65. № 5. S. 372–377.

Стимул-чувствительные полимеры – класс высокомолекулярных соединений, отвечающих на изменение параметров среды изменением своих физических или химических свойств. Подобные стимул-чувствительные полимеры перспективны для использования в различных областях науки и технологии, в частности для контролируемой доставки лекарств, в биосенсорных приложениях, в катализе (в качестве микро-механических приводов) и т.д. [1–4].

Среди стимул-чувствительных полимеров одним из наиболее хорошо изученных является поли(N-изопропилакриламид) (ПНИПАм). При комнатной температуре этот полимер хорошо растворим в воде, однако нагревание выше 32 °C приводит к изменению конформации от сольватированного клубка к компактной глобуле, что сопровождается резким снижением его растворимости. Такой переход является обратимым и открывает большие возможности для использования в практических приложениях.

Одним из способов управления величиной нижней критической температуры растворения (НКТР) является изменение химического состава полимера. Например, введение в структуру полимера звеньев акриламида (ААм) повышает термостабильность микрогелей ПНИПАм-ПААм в водной среде за счет гидрофильной природы ААм [5]. Это позволяет приблизить критическую температуру растворения к физиологической (36 °C), что важно для ряда медицинских приложений, в том числе для доставки лекарств.

Добавление ААм не повышает плотности заряда на цепях сополимера, из-за чего микрогели остаются нечувствительными к рН среды, за исключением очень низких значений рН, благодаря чему эти гели не теряют своей температурной чувствительности в широком диапазоне рН. Акриламидная функциональная группа в полимерной сетке наименее реакци-

онноспособна, благодаря этому микрогели ПНИПАм-ААм можно рассматривать как достаточно инертные полимерные системы, что делает их потенциально пригодными носителями неорганических наночастиц для использования в качестве катализаторов в различных органических реакциях.

Ряд практических приложений требует создания стимул-чувствительных полимерных покрытий на разных поверхностях. В этих целях часто используют подход, основанный на адсорбции микрогелей ПНИПАм и его сополимеров, однако при этом нередко возникают проблемы, связанные со стабильностью таких систем, обусловленные десорбцией микрогелей. Альтернативным подходом является поверхностно-иницируемая радикальная полимеризация, при которой инициатор полимеризации предварительно прививается к поверхности [6, 7]. К недостаткам этого метода относятся его трудоемкость и чувствительность к присутствию кислорода в реакционной смеси.

В настоящей работе предложен новый метод формирования термочувствительных слоев сополимера ПНИПАм и акриламида на поверхности стекла и кремния, основанный на сшивке линейных полимерных цепей в присутствии гипохлорита натрия непосредственно при нанесении тонких пленок на подложку методом центрифугирования.

Экспериментальная часть

Для получения геля использовали акриламид (ААм) и N-изопропилакриламид (НИПАм) производства «ABCRC GmbH» (Германия), которые дважды перекристаллизовывали из смеси толуола и гексана. Пероксодисульфат аммония (PSA) и N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамид (TEMED) производства «Fluka» использовали без дополнительной очистки. Водные растворы акриламида (15%), N-изопропилакриламида

(15%) смешивали в разных соотношениях до получения суммарного объема 2 мл и продували азотом для удаления растворенного кислорода при комнатной температуре. Затем добавляли 10 мкл 10%-го раствора PSA и 2 мкл TEMED. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 4 ч. Схема реакции сополимеризации приведена на рис. 1.

Для нанесения сополимеров на подложки растворы разбавляли водой в четыре раза. В качестве подложек использовали монокристаллический кремний (полированные кремниевые пластины толщиной 0,8 мм и диаметром 4 дюйма, разрезанные на фрагменты размером 15×15 мм, Россия) и покровные стекла толщиной 0,2 мм и диаметром 24 мм («Menzel», Германия). Подложки предварительно обезжиривали ацетоном, этанолом и водой в ультразвуковой ванне (выдерживание по 10 мин). Для окончательной очистки поверхности подложек их обрабатывали ультрафиолетовым светом в присутствии озона в течение

30 мин непосредственно перед нанесением пленок.

Пленки наносили на поверхность подложки методом центрифугирования (spin-coating). Для этого на подложку наносили 100 мкл смеси раствора сополимера и 10 мкл 3%-го раствора гипохлорита натрия. Центрифугирование проводили следующим образом: 10 мин при скорости 500 об/мин, затем 2 мин при скорости 1200 об/мин. После этого пленки оставляли до полного высыхания при комнатной температуре в течение суток. После окончания реакции и испарения растворителя на подложке образуется ровная прозрачная полимерная пленка. Несшитый полимер вымывали из геля погружением подложек в воду в течение суток, после чего трехкратно промывали водой и высушивали на воздухе.

Измерение краевых углов смачивания воды на пленках проводили на оптическом тензиометре «OCA-200» («DataPhysics»), снабженном

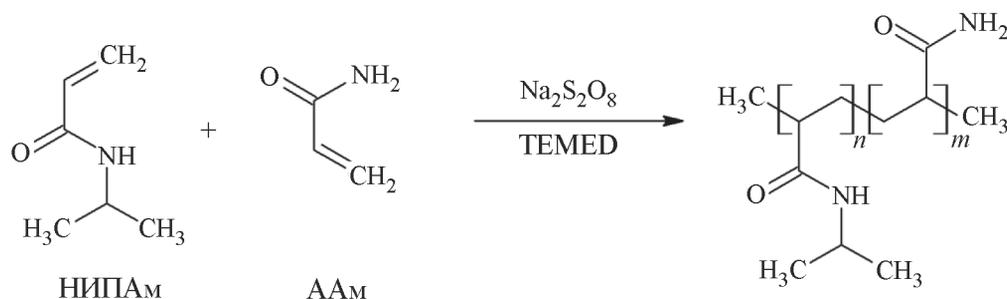


Рис. 1. Схема реакции полимеризации НИПАм и ААм

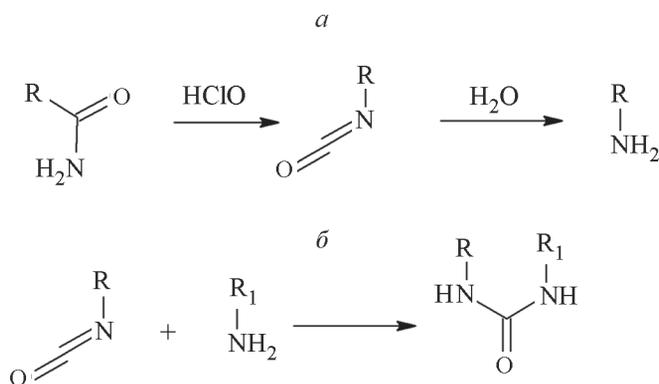


Рис. 2. Схема реакции кросс-полимеризации акриламидных цепей: *a* – взаимодействие незамещенного амида с гипохлоридом натрия, *b* – взаимодействие изоцианата с получаемым в ходе реакции амином с образованием карбамидной группы

термостатирующим столиком, при температуре 25–40 °С. Регистрацию колебательных спектров проводили на ИК-Фурье-спектрометре «Tensor II» («Bruker», Германия) с приставкой НПВО A225/Q Platinum.

Результаты и обсуждение

Незамещенные амиды карбоновых кислот реагируют с водным щелочным раствором гипохлорита натрия с образованием соответствующих аминов. Реакция проходит через промежуточное образование изоцианата, который быстро разлагается водой с образованием соответствующего амина. Схема реакции приведена на рис. 2, а.

Эта реакция может протекать также и в полимерах, например в полиакриламиде. Так, в работе [8] из полиакриламида в очень мягких условиях практически количественно был получен поливиниламин. Однако в условиях большой концентрации полимера начинает происходить взаимная реакция образующегося изоцианата с уже образовавшимся амином. При этом образующийся карбамид связывает две полимерные цепочки и приводит к поперечной сшивке двух макромолекул [9]. Схема реакции приведена на рис. 2, б.

Поскольку в реакцию перегруппировки Гоффмана способны вступать лишь незамещенные амиды, такое соединение, как N-изопропилполиакриламид подобным образом сшиваться не способен. Введение в полимерную цепочку

ПНИПАм остатков полиакриламида делает полимер способным к сшиванию под действием гипохлорита и одновременно, как показывают результаты измерения краевых углов смачивания, сохраняет термочувствительные свойства ПНИПАм.

Колебательные спектры полученных пленок содержат широкие плохо разрешенные полосы, что встречается в спектрах сшитых сополимеров. Пример такого спектра приведен на рис. 3. В спектре наблюдается набор полос в диапазоне 3400–3000 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ и $\nu(\text{C-H})$. Сложный контур является результатом образования сетки межмолекулярных водородных связей в геле. В спектрах также наблюдается интенсивная полоса амид I в области 1650, связанная с валентными колебаниями $\nu(\text{C=O})$, и полоса амид II с максимумом вблизи 1550 см^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям $\delta(\text{N-H})$ и валентным колебаниям $\nu(\text{C-N})$.

Полученные в работе сшитые гели ПНИПАм демонстрируют обратимое изменение поверхностных свойств пленок при нагревании-охлаждении в температурном интервале 25–40 °С. Результаты экспериментов по измерению краевых углов смачивания представлены на рис. 4. При комнатной температуре поверхность пленок является гидрофильной: наблюдается растекание капли воды по поверхности пленки, а краевой угол смачивания составляет около 20–22 град. Увеличение температуры выше 35 °С приводит к



Рис. 3. ИК-спектр высушенной пленки гидрогеля ПНИПАм-ПААм на поверхности стекла

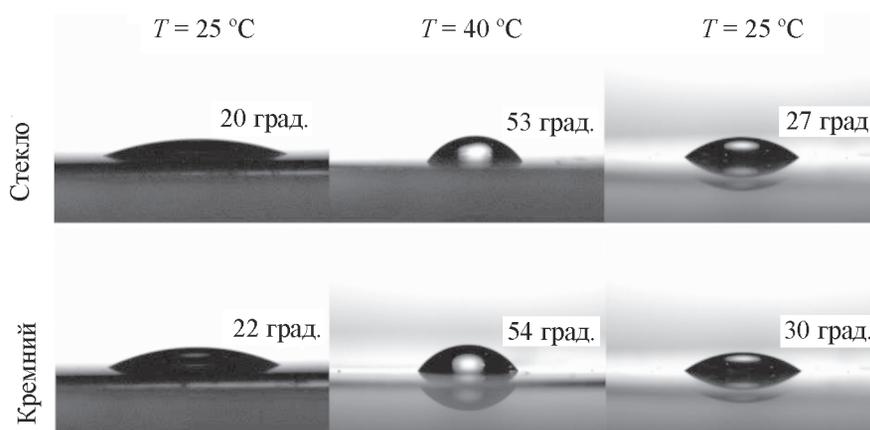


Рис. 4. Изменение угла смачивания пленок на поверхности стекла и кремния при разных значениях температуры

росту краевого угла смачивания до 54 град., что связано с увеличением гидрофобности пленки выше НКТР. После повторного охлаждения подложки ниже температуры 30 °С снова наблюдается уменьшение краевого угла. Следует отметить, что этот эффект наблюдается для пленок, полученных как на поверхности стекла, так и на поверхности кремния, при этом величина угла смачивания практически не зависит от материала подложки.

Таким образом, в работе методом совместной полимеризации N-изопропилакриламида и акриламида получены водные растворы их

сополимеров. С помощью разработанной методики нанесения на подложки методом центрифугирования с одновременным шиванием макромолекул под действием гипохлорита натрия получены тонкие пленки гидрогелей ПНИПАм на поверхности стекла и кремния. Показано, что полученные полимерные пленки обратимо изменяют свои поверхностные свойства при изменении температуры в диапазоне 25–40 °С. Предложенный метод получения тонких термочувствительных полимерных пленок отличается простотой и может быть использован в различных практических приложениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wei M., Gao Y., Lia X., Serpe M.J. // *Polym Chem.* 2017. Vol. 8. P. 127.
2. Liu R., Fraylich M., Saunders B.R. // *Colloid Polym Sci.* 2009. Vol. 287. P. 627.
3. Crespy D., Rossi R.M. // *Polym. Int.* 2007. Vol. 56. P. 1461.
4. Sorrell C.D., Serpe M.J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. Vol. 402. N 7. P. 2385.
5. Begum R., Farooqi Z.H., Ahmed E., Sharif A., Wu W., Irfan A. // *RSC Adv.* 2019. Vol. 9. P. 13838.
6. Manivannan K., Cheng C.-C., Chen J.-K. // *Electroanalysis.* 2017. Vol. 29. P. 1443.
7. Thiele S., Andersson J., Dahlin A., Hailes R.L.N. // *Langmuir.* 2021. Vol. 37. N 11. P. 3391.
8. Hiroo T., Ryoichi S. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1976. Vol. 49. N 10. P. 2821.
9. Bracke W.J.I. Cross linking of acrylamide polymers: US Patent. US3759857A 1973.

Информация об авторах

Нина Сергеевна Сопова – студентка химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (ninasopova@mail.ru);

Вадим Александрович Тимошенко – науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (vat2b2@gmail.com);

Владимир Евгеньевич Боченков – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (boch@kinet.chem.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 20.11.2023;
одобрена после рецензирования 25.11.2023;
принята к публикации 16.03.2024.