

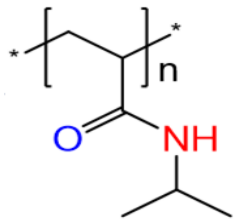
# Полимеризация N-изопропилакриламида в сверхкритическом диоксиде углерода

работа выполнена:  
**Крыга Елизавета 11Х, СУНЦ МГУ**

научный руководитель:  
мнс кафедры хим. кинетики, Попова А.А

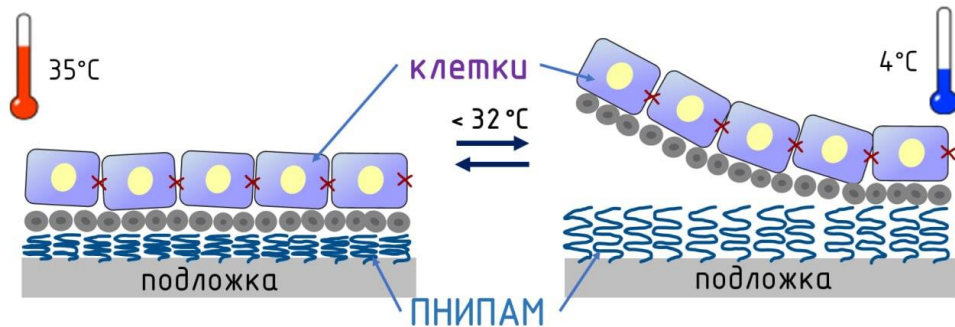


# ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ПОЛИМЕР ПНИПАМ

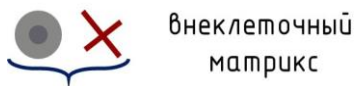


- Водорастворимый полимер
- Растворимость растет с уменьшением T

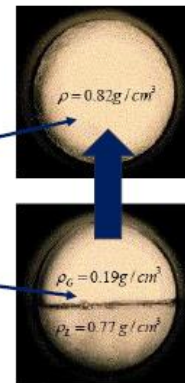
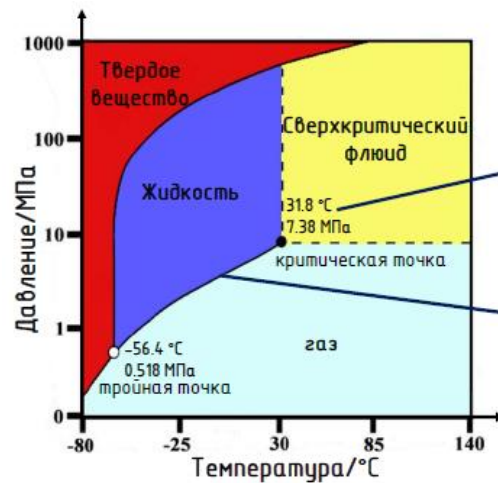
Поли-N-изопропилакриламид



Открепление тканей без повреждения клеток



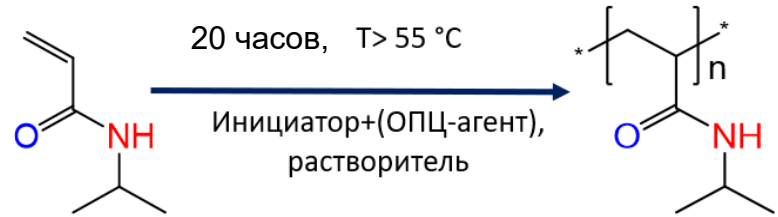
# СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ДИОКСИД УГЛЕРОДА



Исчезновение поверхности раздела жидкость-газ

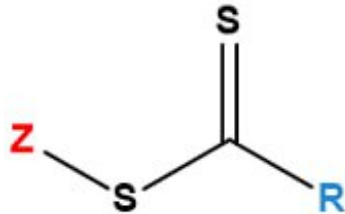
- Высокие коэффициенты диффузии
- Высокая растворяющая способность
- Отсутствие поверхностного натяжения
- Среда с изменяемыми свойствами
- Экологичный растворитель

# МЕХАНИЗМЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ:



## Свободно-радикальная:

1. Высокая скорость процесса
2. Высокие молекулярные массы
3. Широкий разброс длин полимерных цепей



агент обратимой  
передачи цепи

## Контролируемая:

1. Низкая скорость реакции
2. Узкое молекулярно-массовое распределение
3. Неуниверсальность контролирующих агентов по отношению к мономерам и условиям

## **ЦЕЛЬ:**

Установление влияния механизмов свободной и контролируемой радикальной полимеризации НИПАМ в среде  $\text{scCO}_2$  на структуру и термочувствительные свойства получаемого полимера.

## **ЗАДАЧИ:**

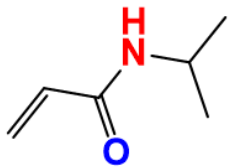
1. Определить растворимость компонента полимеризации НИПАМ в  $\text{scCO}_2$  в диапазоне условий  $T = 60-85 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 95-325 \text{ бар}$  гравиметрическим методом
2. Провести синтез полимера в  $\text{scCO}_2$  в свободно-радикальном и контролируемом режимах (в присутствии агента обратимой передачи цепи и без)
3. Сравнить молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров методами  $^1\text{H}$  ЯМР
4. Определить нижние критические температуры растворения методом турбидиметрии

# Объекты:

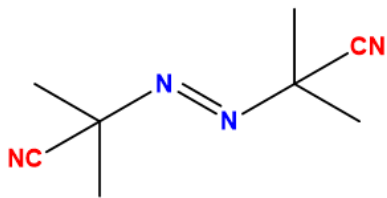
Работали с НИПАМ (мономер), ДДМАТ (ОПЦ агент), AIBN (инициатор)

ОПЦ полимеризация – в присутствии агента обратимой передачи цепи

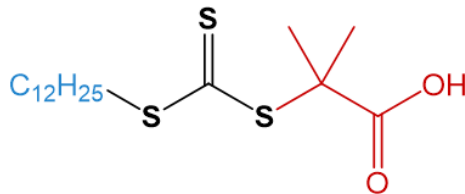
СРП полимеризация – в свободно-радикальном режиме



НИПАМ



АИБН



ДДМАТ



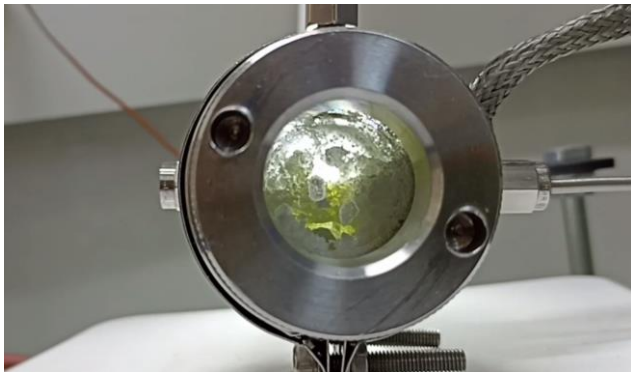
Экспериментальная установка

# Растворимость:

1. Определили условия растворения навески **НИПАМ** в **скCO<sub>2</sub>**

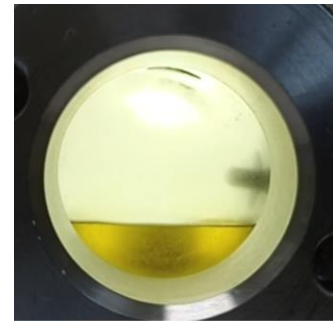
$\rho$  сверхкритического раствора составила **803 кг/м<sup>3</sup>**, условия растворения **70 °C, 283 бара**.

2. Из полученных данных выбрали **условия для полимеризации** в области гомогенного раствора **70 °C, 325 бар** в течение 20 часов.

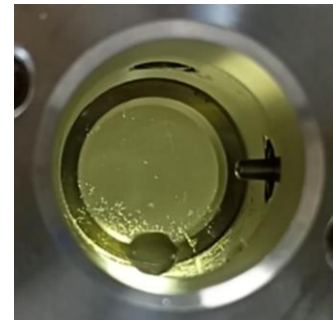


Реакционная смесь без CO<sub>2</sub>

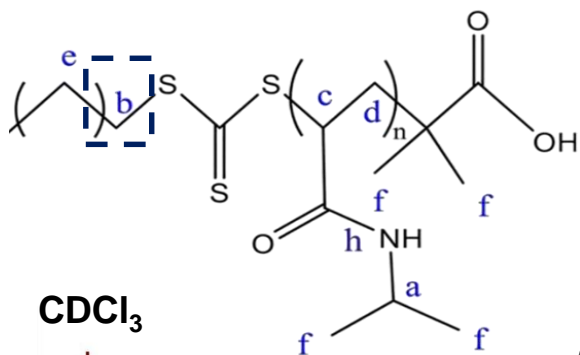
$T < 70\text{ °C}$ ,  $p \sim 100\text{ бар}$   
Двухфазная система



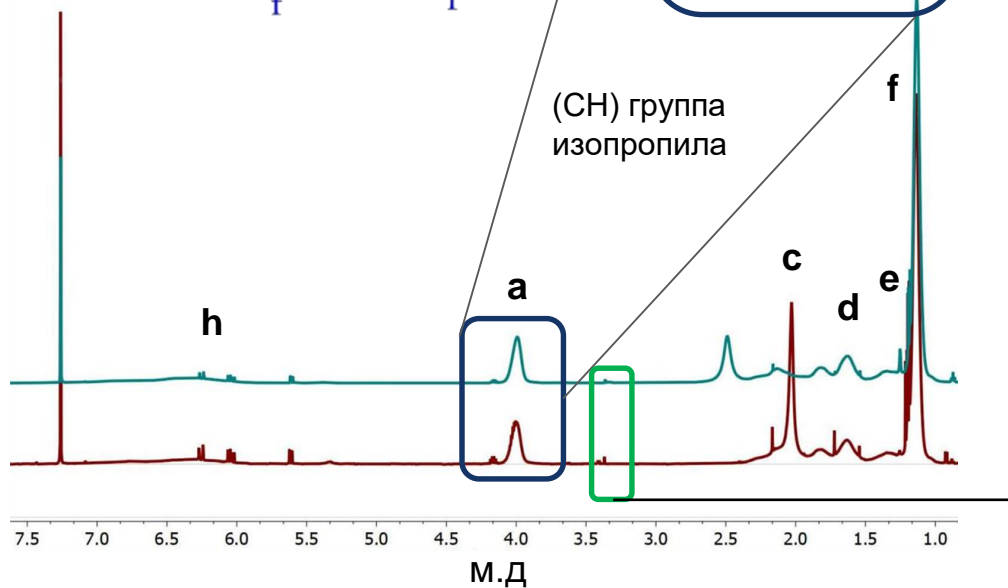
$T > 70\text{ °C}$ ,  $p > 300\text{ бар}$   
Гомогенный раствор



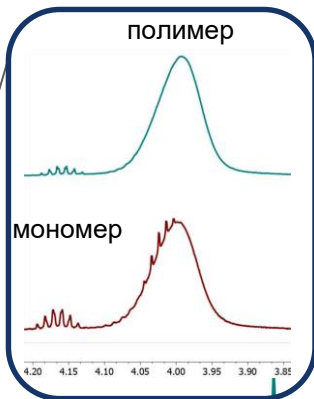
# Идентификация структуры продуктов



$CDCl_3$



(CH) группа  
изопропила



СРП

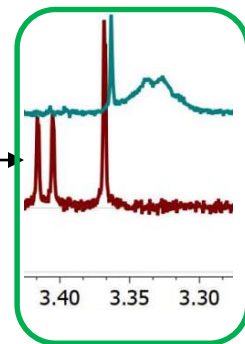
$$k_{\text{СРП}} = 95 \%$$

ОПЦ

$$k_{\text{ОПЦ}} = 98 \%$$

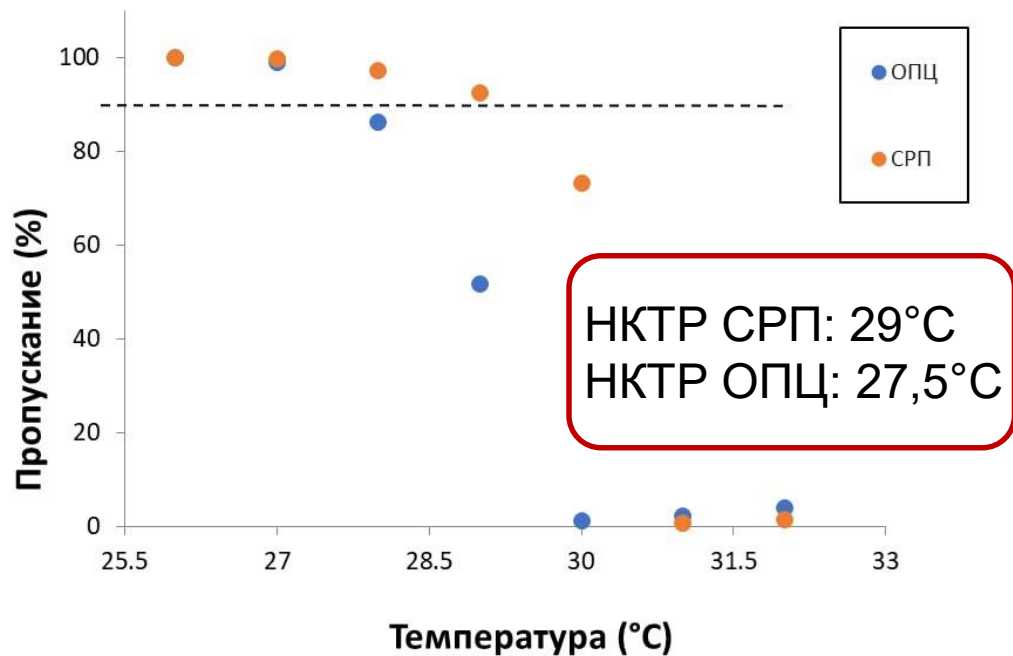
конверсия

$$k = \frac{S(a)}{S(a) + S(a_M)} * 100\%$$



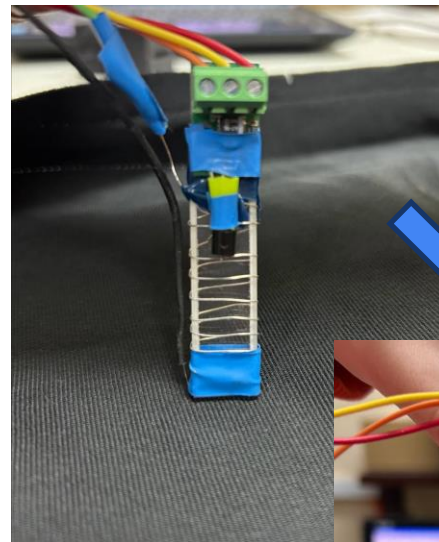
В спектре продукта ОПЦ пик соответствует  $CH_2$  группе около тритиокарбонатной концевой

# Турбидиметрия



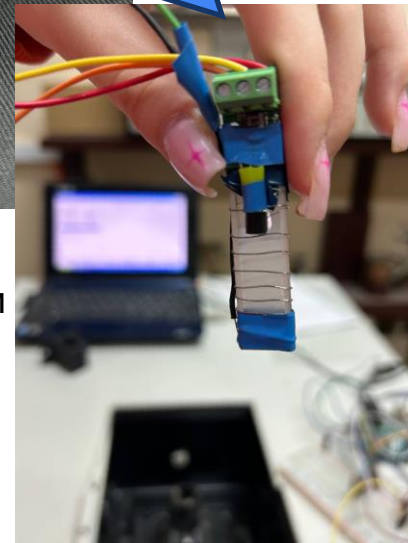
раствор 0.5% ПНИПАМ в воде

До



Нагревание

Кювета для  
турбидиметрии  
с раствором



После



# Результаты и выводы:

- Методом  $^1\text{H}$  ЯМР было выявлено, что продукт ОПЦ полимеризации содержит остатки тритиокарбонатных групп ОПЦ агента.
- Конверсия в обоих случаях достигает 95%.
- Методом турбидиметрии доказано, что водные растворы полимеров обладают разными термочувствительными свойствами.
- Диапазон температур фазового перехода клубок-глобула остается достаточно широким, что указывает на похожую полидисперсность ПНИПАМ, полученных разными способами.

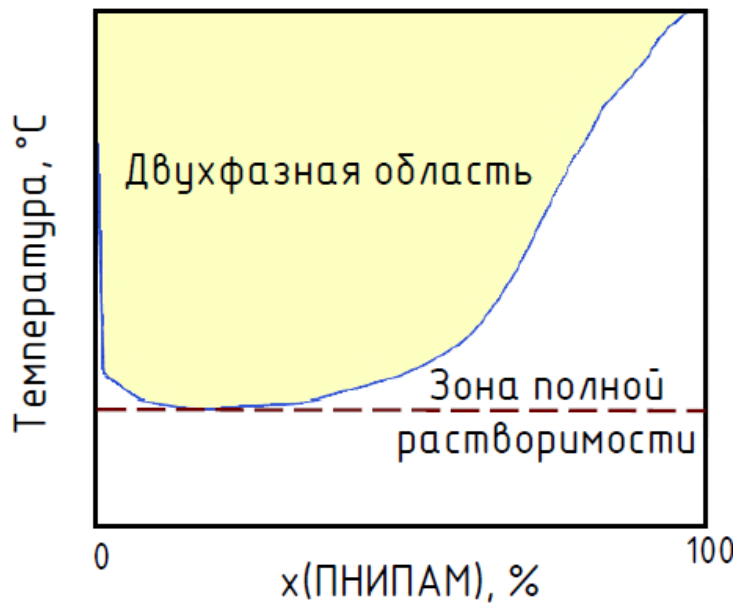
# ЛИТЕРАТУРА

Высокомолекулярные соединения учебник и практикум для академического бакалавриата под редакцией д.х.н, профессора чл. корр. РАН Зезина А. Б.

N. Yamada, T. Okano, H. Sakai, F. Karikusa, Y. Sawasaki, и Y. Sakurai, «Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells», *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, т. 11, вып. 11, сс. 571–576, ноя. 1990, doi: 10.1002/marc.1990.030111109.

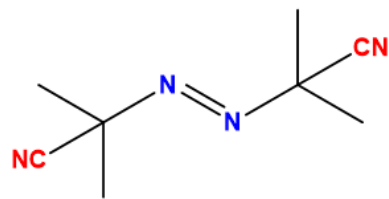
A. Durand и D. Hourdet, «Synthesis and thermoassociative properties in aqueous solution of graft copolymers containing poly( N -isopropylacrylamide) side chains», *Polymer*, т. 40, вып. 17, сс. 4941–4951, авг. 1999, doi: 10.1016/S0032-3861(98)00698-3.

# Поли-*N*-изопропилакриламид - вода



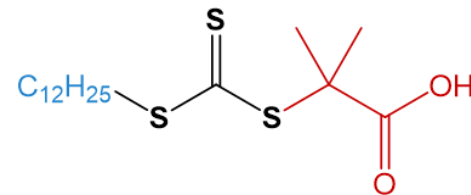
**НИПАМ**

N-изопропилакриламид



**АИБН**

азобисизобутиронитрил



**ДДМАТ**

2-додецилсульфанил-  
тиокарбонилсульфанил-  
л-2-метилпропиновой  
кислоты

## проведение турбидиметрии:

извлекли из холодильника раствор с полимером, делать все надо очень быстро, пока полимер не приобрел белый оттенок вследствие нагревания. Часть полимера из эпиндорфа переместили. Запустили установку для турбидиметрии, подключили все контакты и выставили начальную температуру в  $28^{\circ}\text{C}$ . каждые 10-15 минут повышаем температуру и записываем показания пропускания.

