

Синтез и изучение свойств термочувствительных криогелей на основе сополимеров N,N-диметилакриламида



Автор:

Шачнева Светлана

Ученица 10 «Н»

СУНЦ МГУ

Руководитель:

к.х.н. Заборина

Ольга Евгеньевна

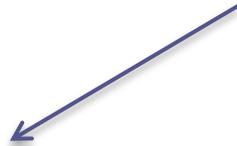
ИНЭОС РАН

Цели и задачи

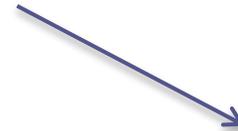
- Синтез сополимерных криогелей на основе N,N-диметилакриламида в неглубоко замороженной водной среде.
- Изучение свойств термочувствительных криогелей:
 - измерение степени набухания;
 - определение температуры и времени коллапса.

Введение

Стимулочувствительные гели - это гели, которые способны обратимо реагировать на изменение параметров окружающей среды



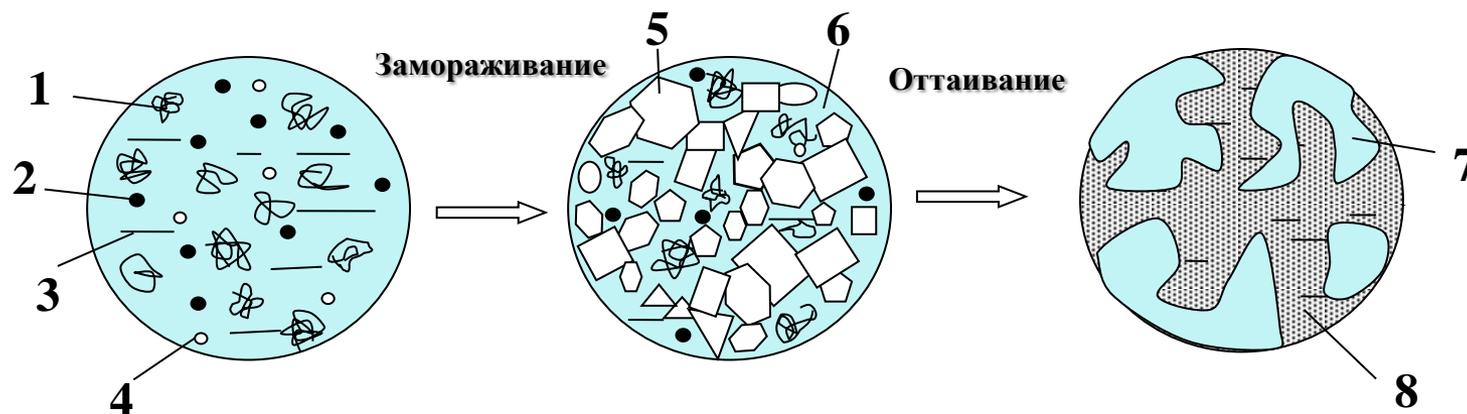
pH-Чувствительные - гели,
обратимо реагирующие на
изменение кислотности среды.



Термочувствительные - гели,
обратимо реагирующие на
изменение температуры.

Криогели – это гели, полученные с помощью криотропного гелеобразования.

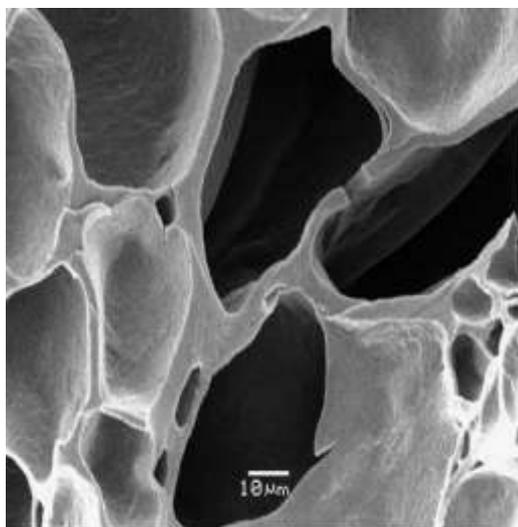
Схема криотропного гелеобразования



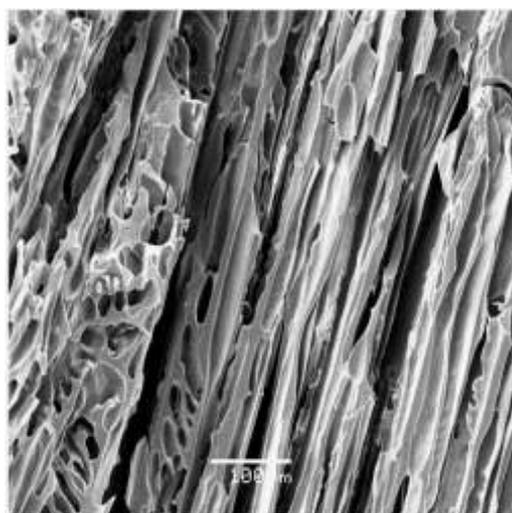
- 1 – полимерный предшественник;
- 2 – молекулярный предшественник;
- 3 – растворитель;
- 4 – инициатор;
- 5 – поликристаллы замороженного растворителя;
- 6 – незамерзшая жидкая микрофаза (НЖМФ);
- 7 – полимерная сетка гелевой фазы гетерофазного криогеля;
- 8 – макропоры.

Свойство криогелей: макропористость

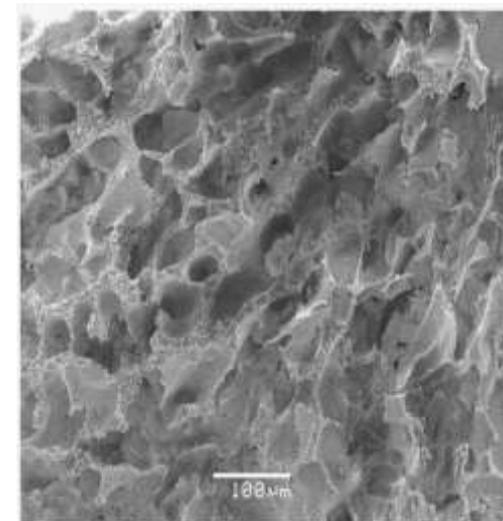
Микрофотографии (сканирующая электронная микроскопия)
полиакриамидных криогелей



Синтезирован при
-12°C в
замороженной
водной среде

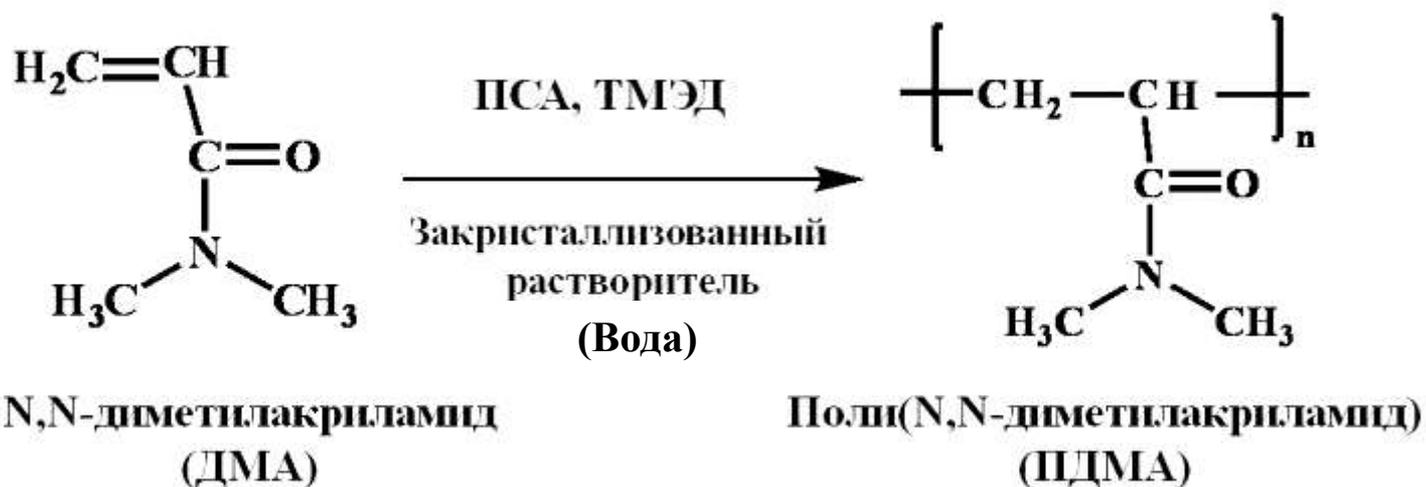


Синтезирован при
-20°C в
замороженном
формамиде



Синтезирован при
-20°C в
замороженном
диоксане

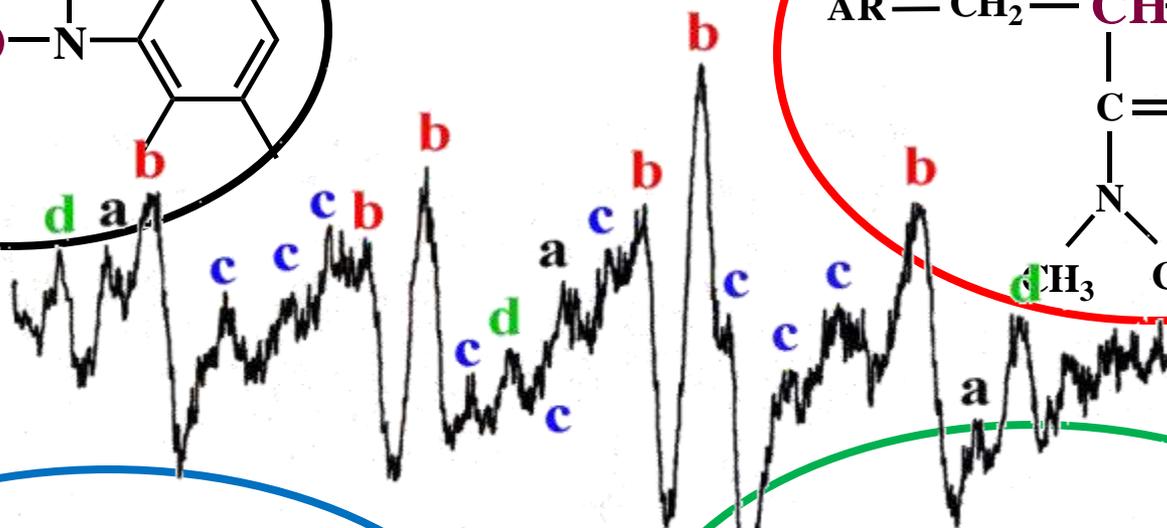
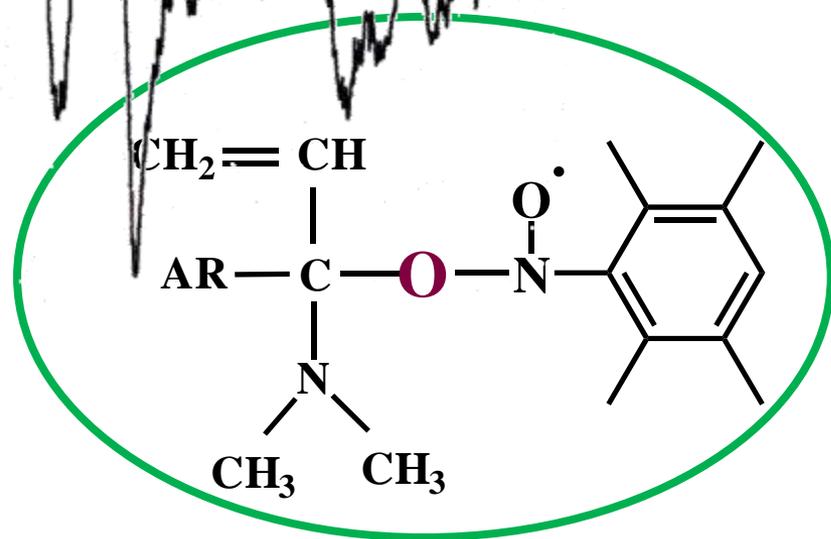
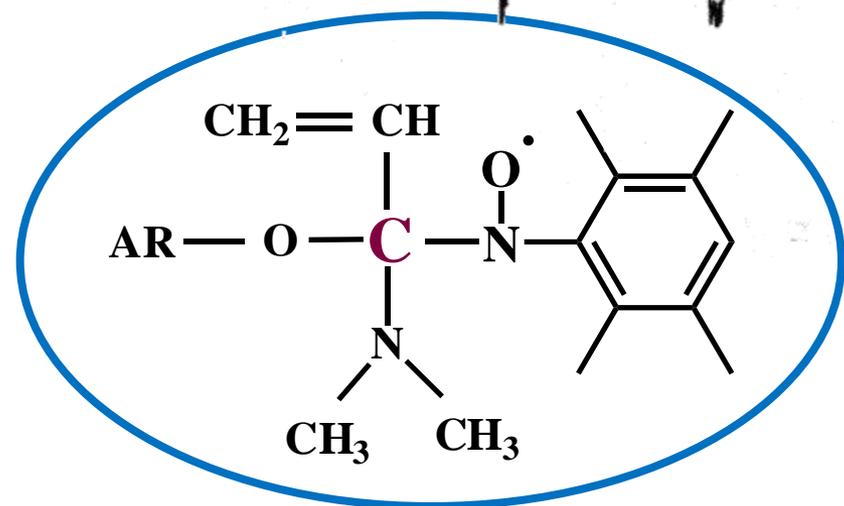
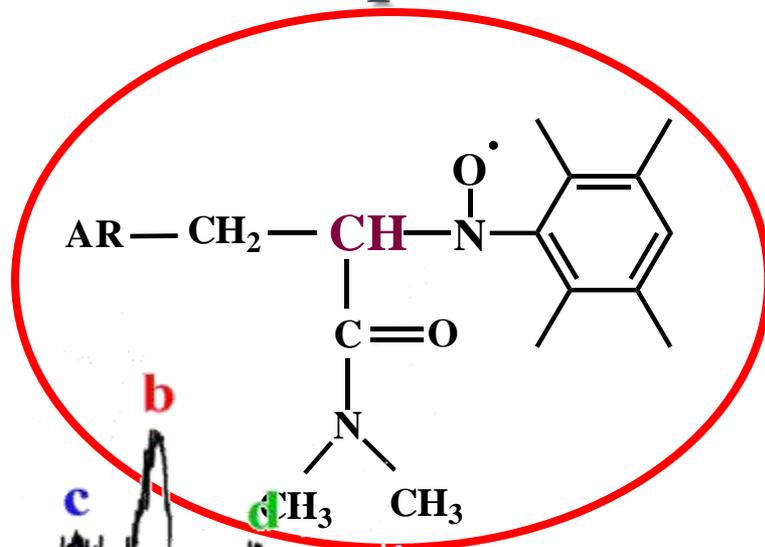
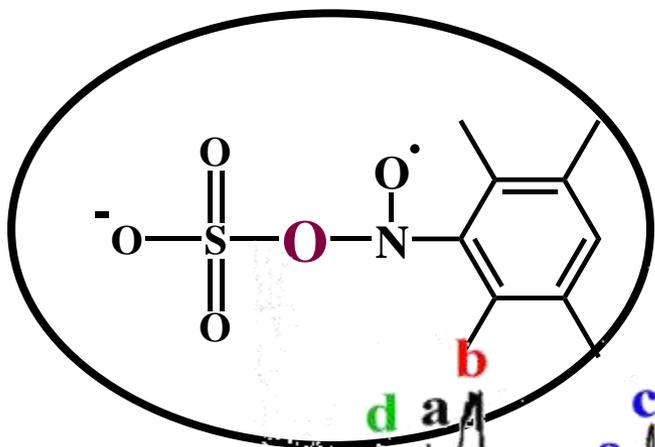
Эффект образования сшитого геля



ПСА – персульфат аммония,

ТМЭД - N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин

Образующиеся радикалы и спектр ЭПР



Результаты

Синтез сополимерных криогелей

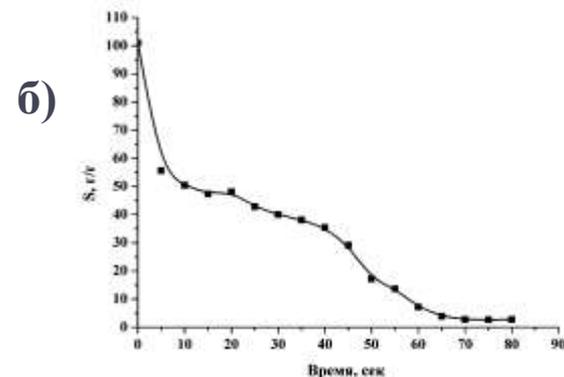
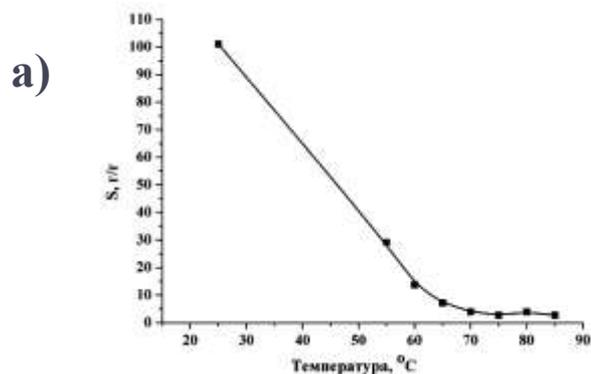


Свойства сополимеров

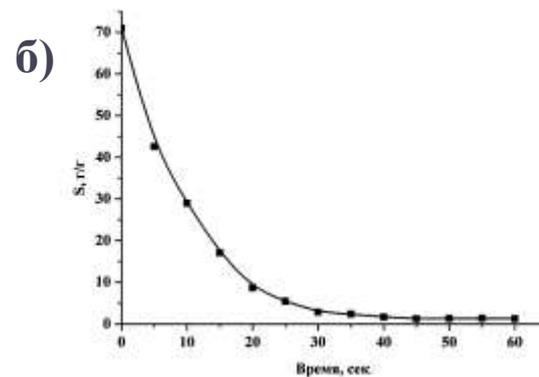
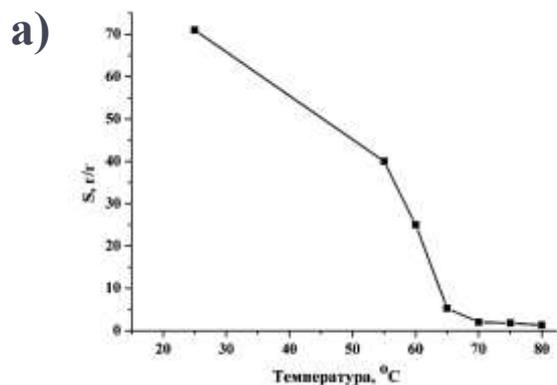
Сомономер I		Сомономер II		Соотношение мономеров	S, г/г при 25°C	T _{кол-лапса} , °C	T _{кол-лапса} , сек
Название	Концентрация (моль/л)	Название	Концентрация (моль/л)				
«Двойные» сополимерные криогели							
ДМА	0,25	ДЭА	0,75	25/75	Растворимый полимер		
ДМА	0,5	ДЭА	0,5	50/50	100	75	70
ДМА	0,5	ИПА	0,5	50/50	70	80	40
ДМА	0,25	ИПА	0,75	25/75	100	80	40
ДМА	0,5	тБА	0,5	50/50	58	80	30
ДМА	0,5	ВКЛ	0,75	50/75	Растворимый полимер		
ДМА	0,5	ВКЛ	0,5	50/50	Растворимый полимер		
ДМА	0,25	ВКЛ	0,75	25/75	Растворимый полимер		
ДМА	0,5	ВКЛ	0,75	50/75	Растворимый полимер		
«Тройной» сополимерный криогель							
ДМА	0,45	Сомономер II: ИПА Сомономер III: ANa	0,5 0,05	45/50/5	120	64	100

Суммарная концентрация мономеров 1 моль/л

Степень набухания термочувствительного криогеля ДМА-ДЭА (соотношение мономеров 50/50) в зависимости от температуры (а) и от времени при температуре 75°C (б).

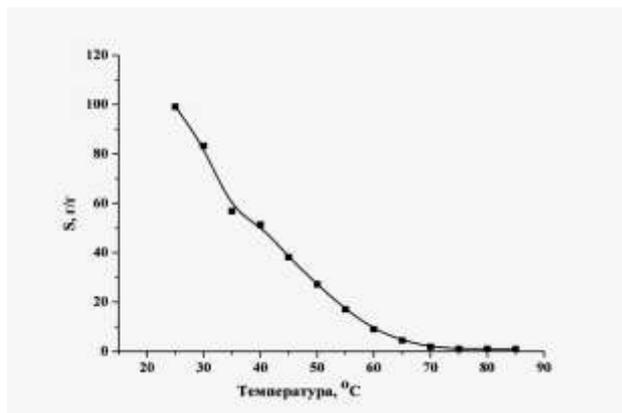


Степень набухания термочувствительного криогеля ДМА-ИПА (соотношение 50:50) в зависимости от температуры (а) и от времени нагревания при температуре 80°C (б)

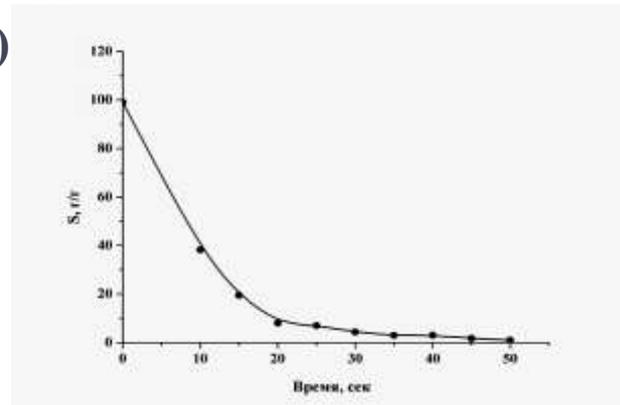


Степень набухания термочувствительного криогеля ДМА-ИПА (соотношение 25:75) в зависимости от температуры (а) и от времени нагревания при температуре 80°C (б)

а)

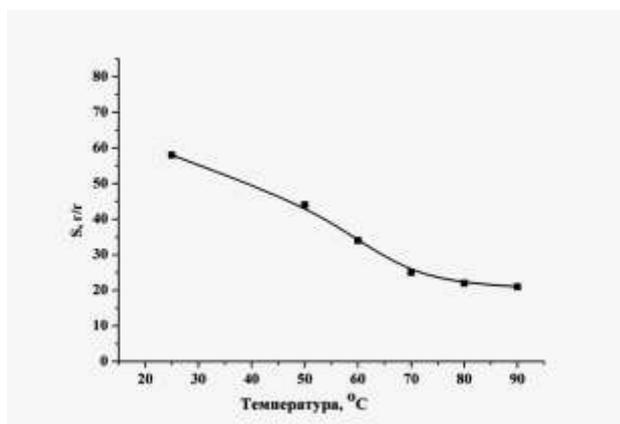


б)

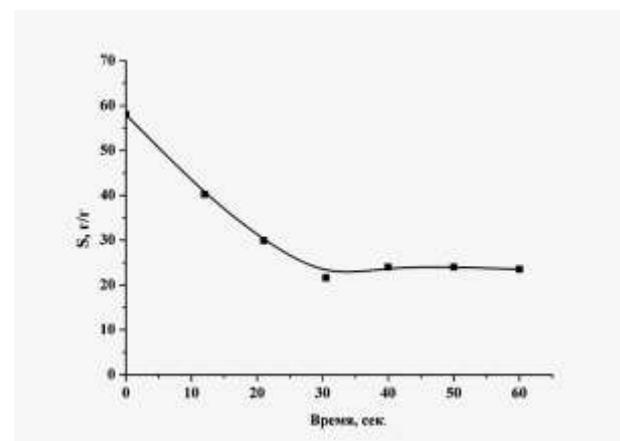


Степень набухания термочувствительного криогеля ДМА-tБА (соотношение 50:50) в зависимости от температуры (а) и от времени нагревания при температуре 80°C (б).

а)



б)



Выводы

- **Получены криогели на основе сополимеров ДМА.**
- **Изучены свойства термочувствительных криогелей на основе сополимеров ДМА.**
- **Определена степень набухания при разных температурах, а также время коллапса для криогелей на основе сополимеров ДМА**

Планы и перспективы

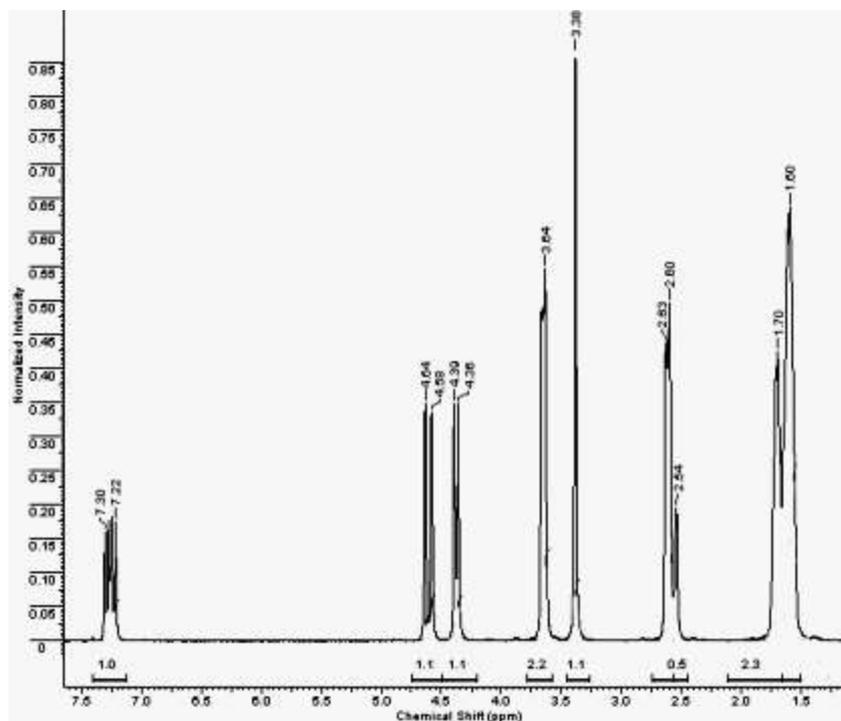
- **Получение блоксополимерных криогелей на основе используемых в работе мономеров.**

Спасибо за внимание!

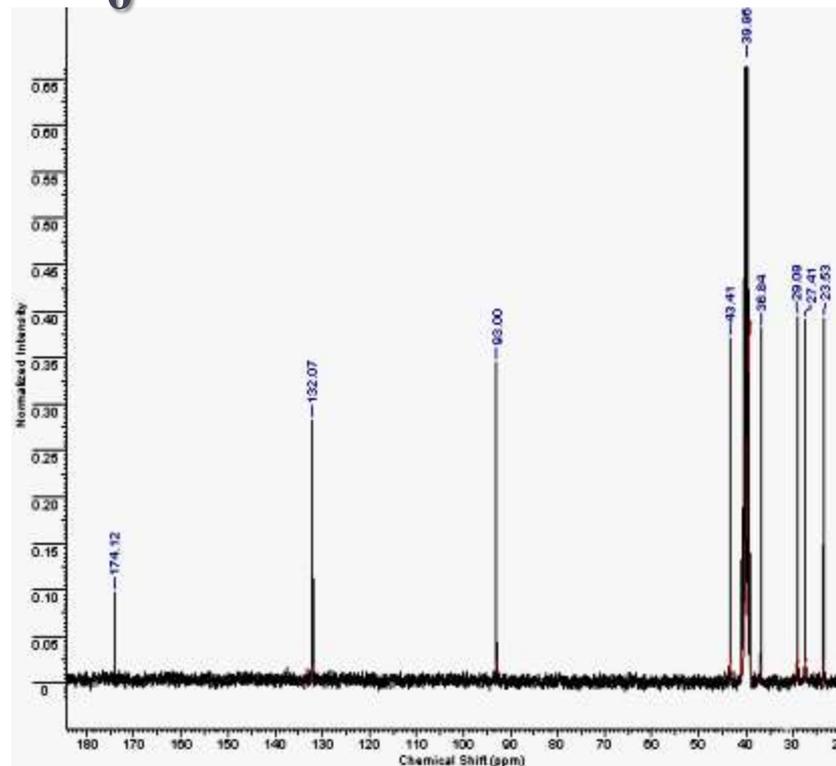
Автор выражает благодарность своему научному руководителю к.х.н. Забориной О.Е., заведующему Лаборатории криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН д.х.н. Лозинскому В.И.

Спектры ЯМР ^1H (а) и ^{13}C (б) перекристаллизованного N-винилкапролактама

а

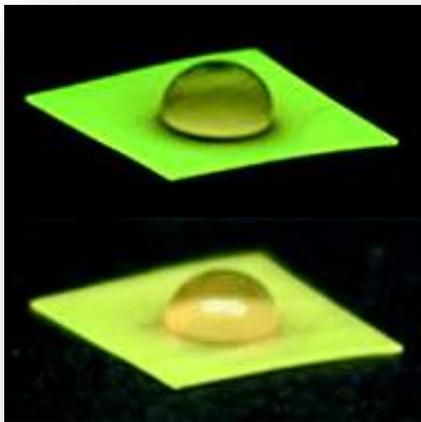
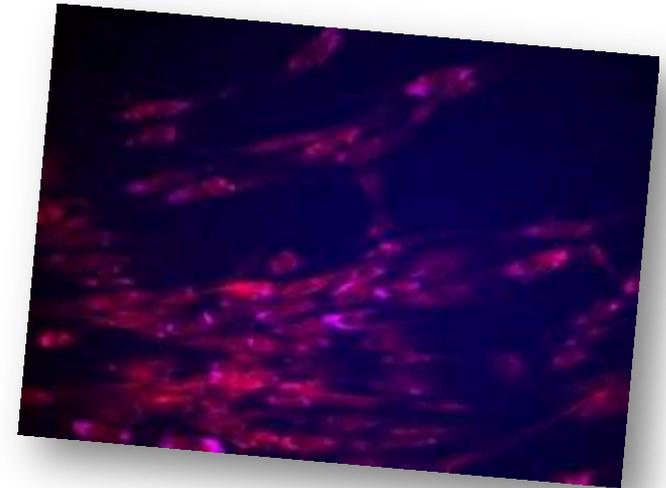


б

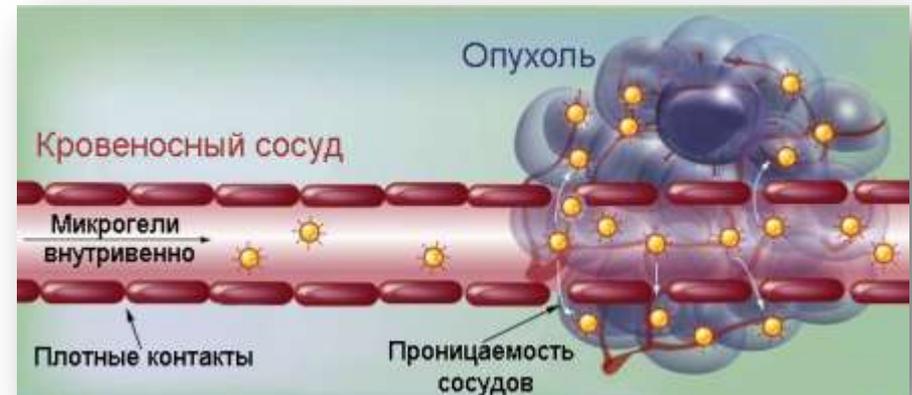


Применение

1. Обезвоживание суспензий и концентрирование белковых растворов
2. Создание мембран с контролируемой проницаемостью
3. Сенсорные системы
4. Контейнеры для переноса лекарств
5. «Переносчики» клеток на повреждённые ткани

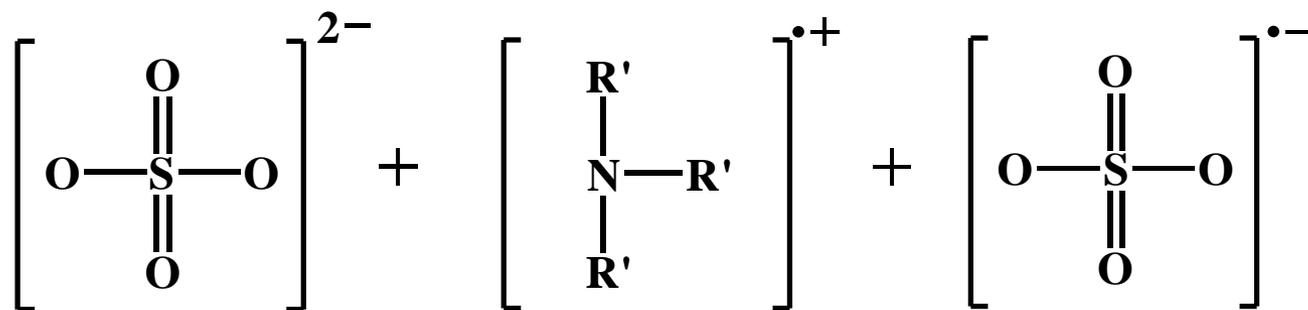
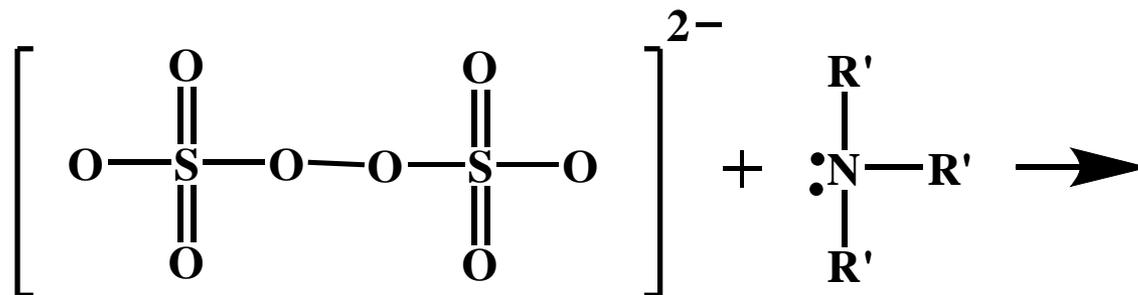


Сенсоры



Медицина

Образование иницирующего радикала

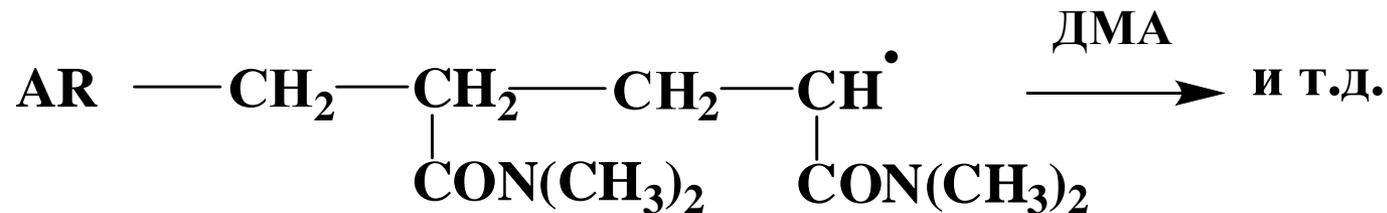
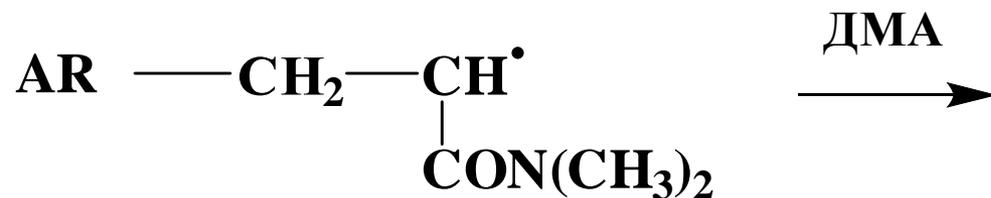
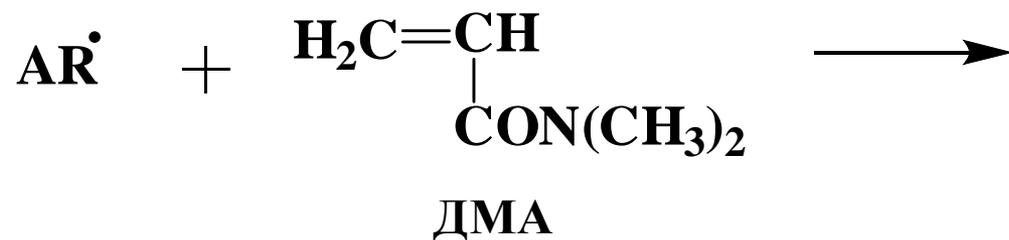


Сульфат анион

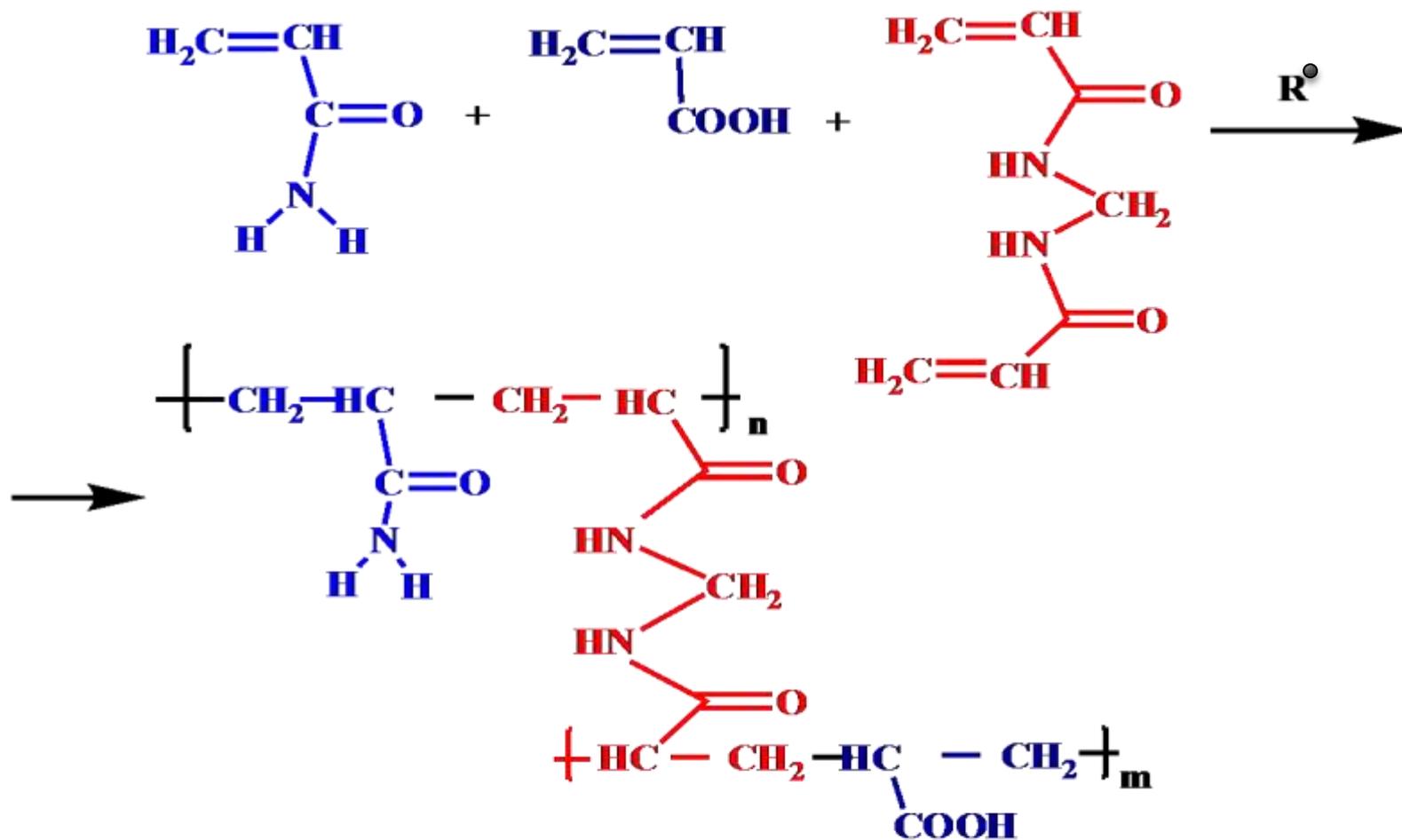
Катион-радикал
(неиницирующий)

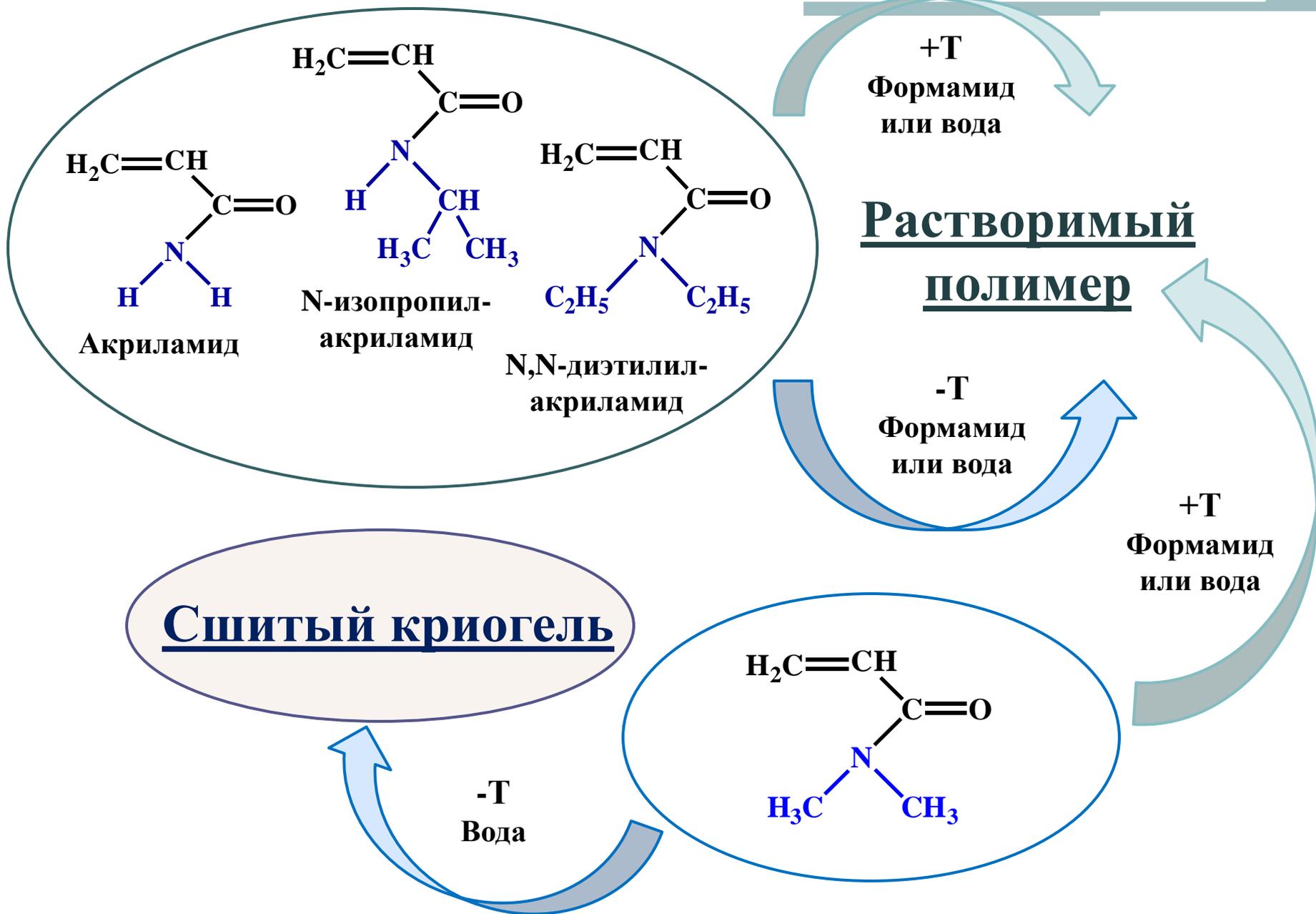
Анион-радикал ($\text{AR}^{\cdot-}$)
(иницирующий)

Инициирование полимеризации

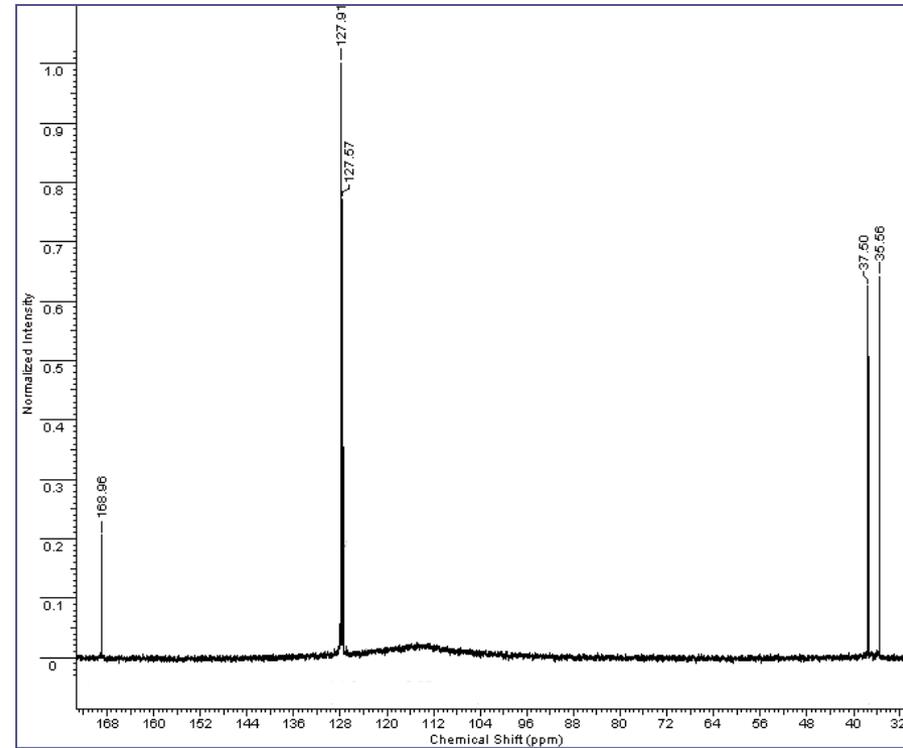
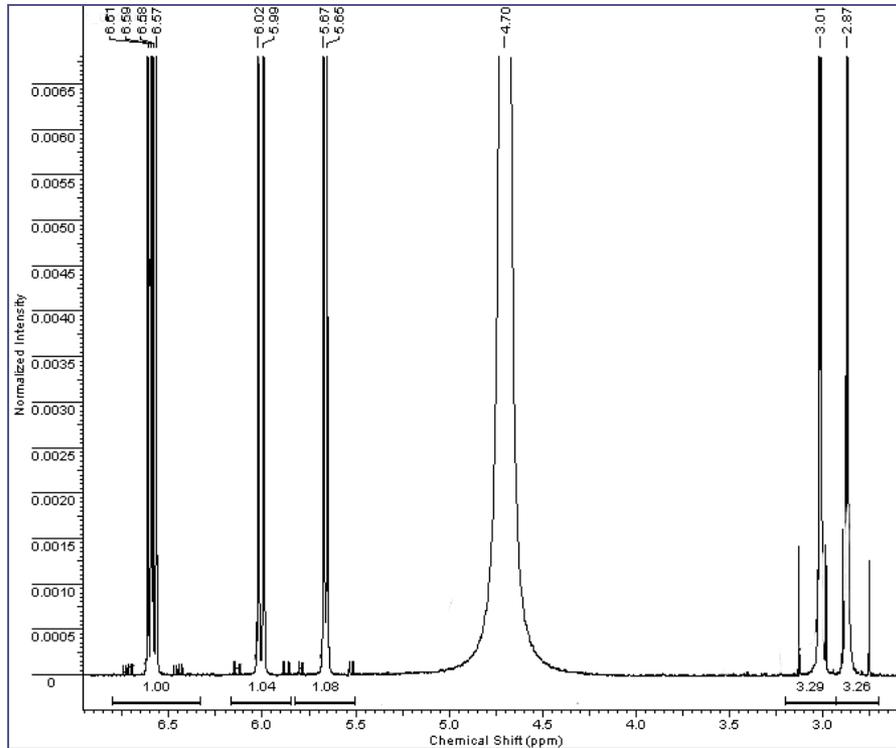


Получение полимеризационных гелей

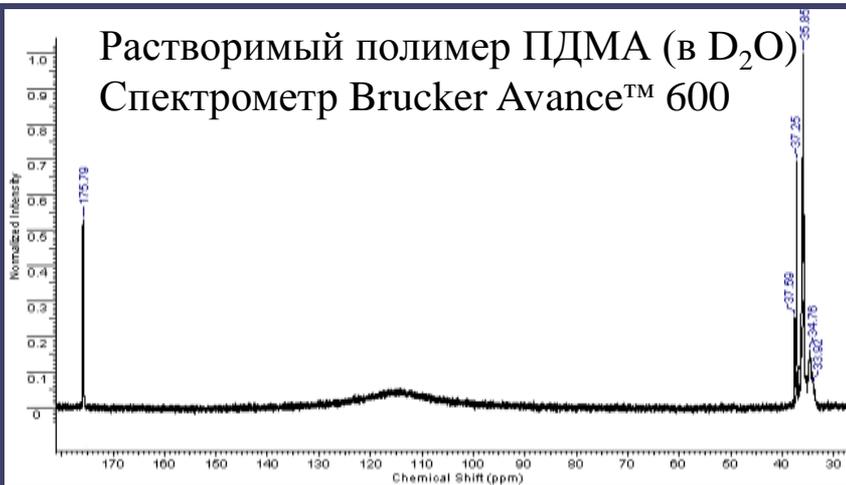




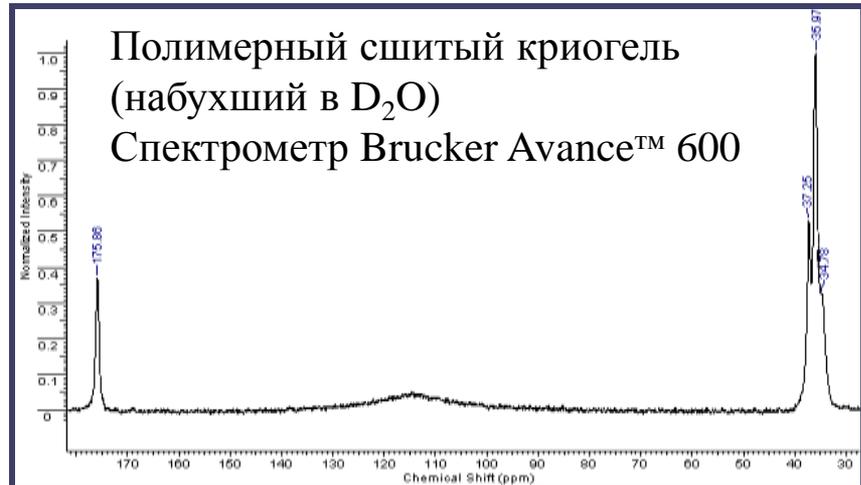
Спектры ^1H (а) и ^{13}C (б) ЯМР D_2O -раствора свежеперегнанного N,N -диметилакриламида



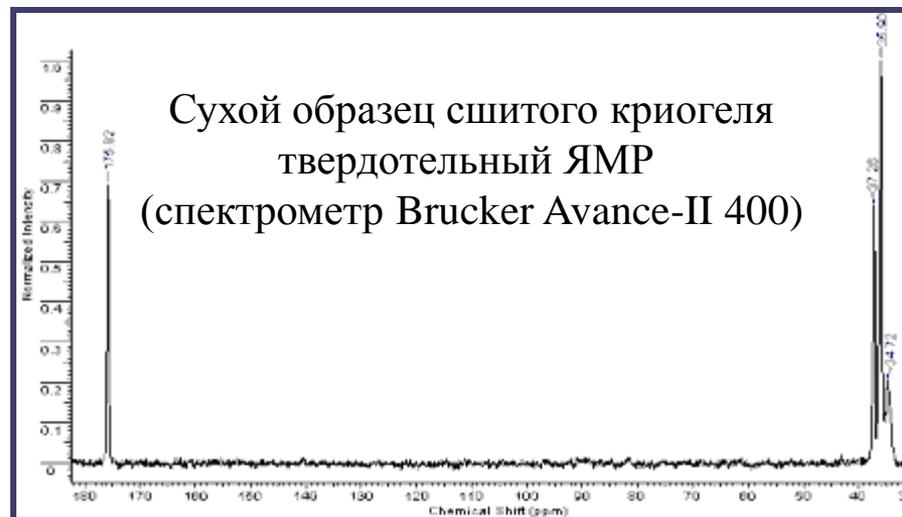
Растворимый полимер ПДМА (в D₂O)
Спектрометр Bruker Avance™ 600



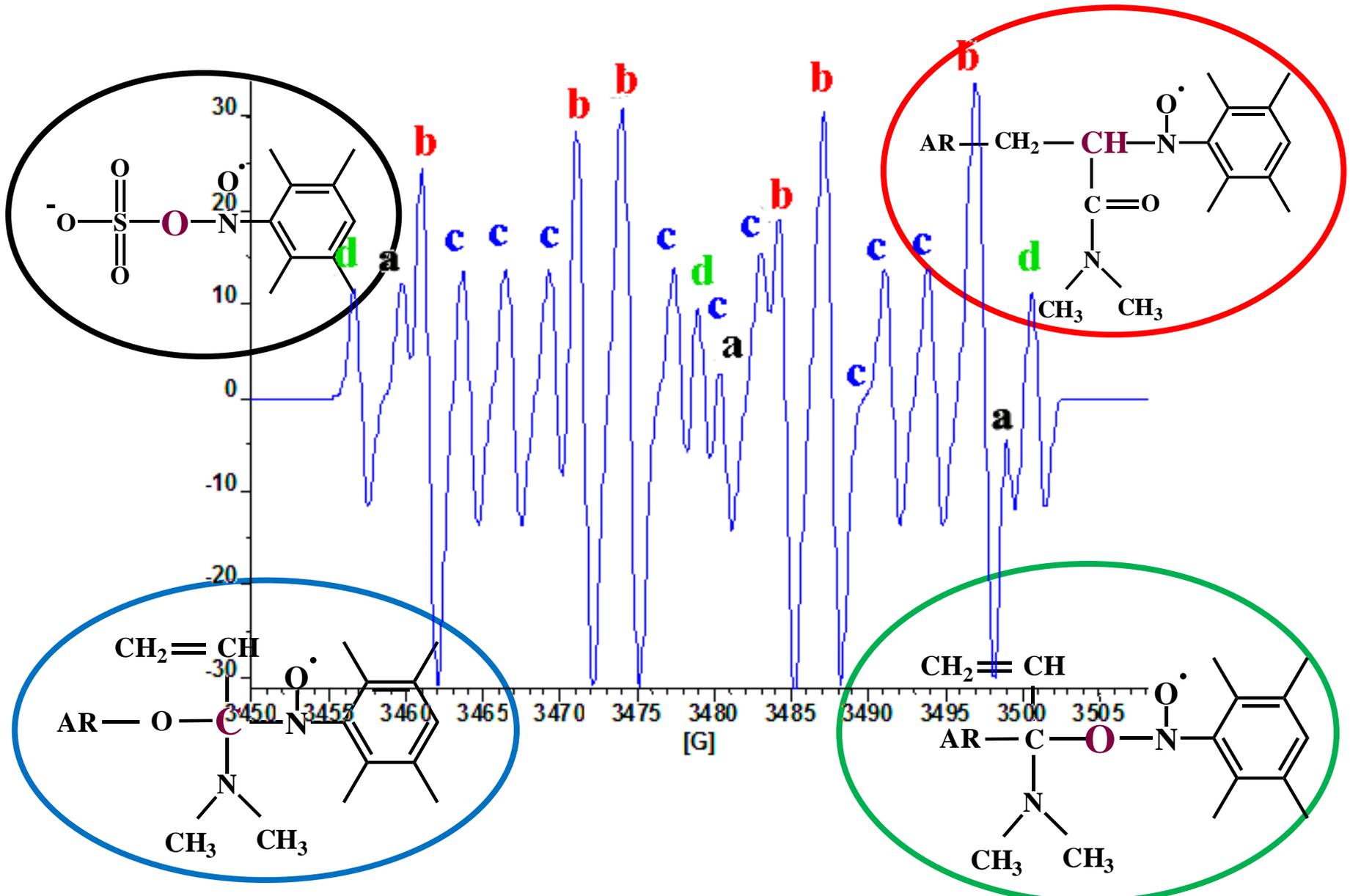
Полимерный сшитый криогель
(набухший в D₂O)
Спектрометр Bruker Avance™ 600



Сухой образец сшитого криогеля
твёрдый ЯМР
(спектрометр Bruker Avance-II 400)



Симулированные спектры ЭПР



Строение полимеров

Из литературы известно [1], что такие гидрофобные группы как изопропил в ИПА, этил в ДЭА, третбутил в tBA в структуре полимерной цепи должны содержать олигомерный блок с повторяющимися звеньями не менее 10 для проявления их термочувствительности.

статистический (A-A-B-A-A-A-B-B-A-B)

блок-сополимер (A)_n-(B)_m