

Захарова Н.В.¹, Московских О.О.², Филиппов А.П.¹

**Водорастворимые гребнеобразные сополимеры хитозана с поли-
N,N-диалкилакриламидами: молекулярные и гидродинамические
характеристики, самоорганизация в растворах,
термо- и рН-чувствительность**

¹ФГБУР «Институт высокомолекулярных соединений РАН»,
г. Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна; высшая школа технологии и энергетики,
г. Санкт-Петербург, Россия

Научная новизна работы определяется выбором объектов исследования. Основной цепью исследуемых полимеров является природный полисахарид – хитозан. Он характеризуется высокой адсорбционной способностью и биосовместимостью и является полиэлектролитом, что обуславливает его чувствительность к кислотности среды. Наличие гидроксильных групп практически в каждом элементарном звене первичной аминогруппы определяет его биологическую активность и позволяет модифицировать молекулу хитозана путем введения функциональных заместителей, в том числе длинных боковых полимерных цепей. Одним из востребованных полимеров является способный образовывать гидрогели N,N-диметилакриламид (ПДМАА). Благодаря гидрофильности и биосовместимости он находит широкое применение в медицинских и фармацевтических областях, включая контактные линзы и доставку лекарств. Особое место среди систем занимают термо- и рН-чувствительные привитые сополимеры на основе хитозана. Наиболее эффективный метод придания хитозану термо- и рН-чувствительности при сохранении его уникальных биохимических свойств – это прививка синтетических стимул-чувствительных полимеров, таких как поли-N,N-диэтилакриламид (ПДЭАА), к полисахаридной цепи.

Цель работы - установление влияния химического строения и состава привитых сополимеров, основной цепью которых является хитозан, а боковыми – полиалкилакриламидами ПДМАА и ПДЭАА, на конформацию макромолекул, на способность сополимеров к проявлению термо- и рН-чувствительных свойств и на характер процессов самоорганизации в буферных растворах при вариации температуры, концентрации и кислотности среды.

В настоящей работе исследованы новые привитые сополимеры хитозана с ПДМАА и с ПДЭАА. Методами статического и динамического светорассеяния и вискозиметрии исследованы буферные растворы

(рН = 1.68, 4.01, 5.50) сополимеров двух составов каждого строения. Определены молекулярные массы, гидродинамические радиусы R_h и радиусы инерции R_g , вторые вириальные коэффициенты A_2 и характеристические вязкости $[\eta]$ исходного хитозана и гребнеобразных сополимеров.

Изученные хитозаны с привитым ПДМАА имели достаточно высокие молекулярные массы ($M_w = 401$ и 708 кДа). Густоту прививки боковых цепей z^* оценивали, сопоставляя экспериментальные значения ММ привитого сополимера, хитозана и боковых цепей ПДМАА. Показано, что оба образца привитых сополимеров имеют низкие плотности прививки боковых цепей: $z^* < 0.1$.

В гребнеобразном сополимере хитозана с ПДЭАА ($M_w = 950$ кДа) только около 15% мономерных звеньев хитозана содержат боковые цепи, и полученный сополимер можно классифицировать как редкую полимерную щетку. Термо- и рН-чувствительное поведение его водных растворов исследовано методами светорассеяния и турбидиметрии на установке Photocog Complex в широком интервале температур (от 15 до 75°C) при варьировании концентраций сополимера от $c = 0.01$ до 0.4 г/дл и различным значением кислотности среды (рН=1.68, 4.01, 4.07, 5.80, 6.20). Определены температурные и концентрационные зависимости интенсивности рассеянного света I , оптического пропускания I^* , гидродинамических радиусов R_h рассеивающих объектов, а также вклад S_i каждого типа рассеивающих частиц в суммарную интенсивность светорассеяния. Полученные результаты имеют принципиальное значение для определения конкретных перспектив применения привитых сополимеров хитозана и поли-N,N-диэтилакриламида в биомедицинских приложениях, так как количественно описывают поведение их макромолекул в условиях, близких к физиологическим.