

УДК 532.1.539.199:541.64

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТАКРИЛОИЛГЛЮКОЗАМИНА

© 1993 г. Г. М. Павлов*, Е. В. Корнеева**, Н. А. Михайлова*,
Н. П. Иванова**, Е. Ф. Панарин**

*Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

**Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

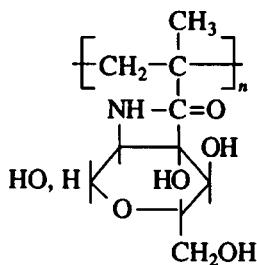
Поступила в редакцию 16.03.93 г.

Методами молекулярной гидродинамики изучены фракции полиметакрилоилглюкозамина в воде в интервале $7 \leq M \times 10^{-4} \leq 550$. Получены соотношения $[\eta] = 2.03 \times 10^{-3} M^{0.772}$; $D_0 = 2.64 \times 10^{-4} M^{-0.560}$,

$S_0 = 3.55 \times 10^{-15} M^{0.440}$; $k_S = 0.34 S_0^{2.0}$. Значение гидродинамического инварианта $A_0 = (3.25 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ эрг/(моль^{1/3} град), седиментационного параметра $\beta_S = (1.1 \pm 0.2) \times 10^7$ моль^{-1/3}. Оценки равновесной жесткости и гидродинамического диаметра цепей, моделирующих макромолекулы в растворе, проведены на основе теории гидродинамических свойств червеобразного ожерелья с учетом влияния эффектов исключенного объема при различных значениях параметра исключенного объема.

Поливинилсахариды – новый класс полимеров, синтезируемых из углеводсодержащих виниловых мономеров [1, 2], расширяет круг гидрофильных полимеров, служащих основой для создания синтетических вакцин и модификации полимеров-носителей. При этом поливинилсахариды обладают более близким строением к естественным метаболитам организма по сравнению с такими широко используемыми синтетическими гидрофильными полимерами, как поликарбамид, поли-N-винилпирролидон и др. Сведения о молекулярных характеристиках поливинилсахаридов немногочисленны [1, 2].

В работе методами молекулярной гидродинамики изучали фракции образцов полиметакрилоилглюкозамина (ПМГА)



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метакрилоиламиноглюкозу (МАГ) получали из хлорангидрида метакриловой кислоты и солянокислого глюкозамина [3]. Снижение температуры при добавлении хлорангидрида до

-2 ... -3°C и увеличение времени выдержки при 10 - 15°C повышают выход МАГ до 72%. Для полимеризации использовали дважды перекристаллизованную МАГ с $T_m = 197 - 198^\circ\text{C}$. Полимеризацию МАГ осуществляли в растворах ДМФА или воды с различными инициаторами: ДАК; в присутствии окислительно-восстановительной системы $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8-\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и 2,2-азо-бис-(2-метилпропандиамин)дихлоридом (ГУАНИД) при 60°C. Полимеры выделяли осаждением в метаноле и очищали переосаждением из воды в метанол.

Наименьшее значение характеристической вязкости $[\eta]$ и соответственно ММ имели образцы ПМГА, синтезированные в присутствии окислительно-восстановительной системы в воде, а наибольшее – в присутствии ГУАНИДа (табл. 1). Некоторые образцы фракционированы дробным осаждением в системе вода–ацетон с исходными концентрациями $c = 1 \times 10^{-2}$ г/см³.

Ряд фракций изучали в воде (бидистиллят) методами скоростной седиментации, поступательной изотермической диффузии и вискозиметрии на установках и приборах, использованных нами ранее, например, в работе [4]. Все величины измерены или приведены к 25°C. Результаты гидродинамических исследований представлены в табл. 2. При изучении растворов ПМГА в H_2O полиэлектролитные эффекты не наблюдались. Зависимости от концентрации полимера имели обычный для незаряженных линейных полимеров вид. Об отсутствии полиэлектролитных эффектов свидетельствует также практическое сов-

Таблица 1. Полимеризация метакриламидоглюкозы

Образец	Инициатор	Концентрация инициатора	Растворитель	Концентрация МАГ, мас. %	Конверсия, %	[η]		$M_n^* \times 10^{-5}$
						0.1M Na ₂ SO ₄	H ₂ O	
I	ДАК	1.0 мас. %	ДМФА	10.0	95.0	25	21	1.6
II	»	3.0 мас. %	ДМФА	10.10	96.5	18	17	1.2
III	»	0.5 мас. %	ДМФА	14.3	92.0	46	—	4.3
IV	»	5.5×10^{-2} моль/л 3.4×10^{-3} моль/л	H ₂ O	10.0	82.0	12	—	0.75
V	»	4×10^{-2} моль/л 2.5×10^{-2} моль/л	H ₂ O	10.0	70.0	9	8	0.45
VI	ГУАНИД	1.0 мас. %	ДМФА	10.0	97.0	52	50	4.9
VII	»	1.0 мас. %	H ₂ O	20.0	50.0	122	137	18.0
VIII	»	0.1 мас. %	H ₂ O	15.0	67.0	—	20	1.5

* Рассчитано по формуле $[\eta] = 2.03 \times 10^{-3} M^{0.772}$.

падение значений $[\eta]$ нефракционированных образцов, измеренных как в H₂O, так и в 0.1 M Na₂SO₄ (табл. 1). Диффузионные опыты проводили при средней концентрации раствора $c = 2 \times 10^{-4}$ г/см³. Среднее значение параметра Хаггинаса 0.43 ± 0.11 ; среднее значение инкремента показателя преломления $\Delta n/\Delta c = 0.135 \pm 0.023$ см³/г. Концентрационный седиментационный коэффициент k_s измеряли для шести фракций в интервале $6.5 \leq k_s [\text{см}^3/\text{г}] \leq 152$ и по установленному соотношению $k_s = 0.34 S^{2.0}$ проводили исключение концентрационных эффектов для остальных фракций. Фактор плавучести определяли пикнометрически, он оказался равным $(1 - \bar{V}\rho_0) = (0.333 \pm 0.026)$. Среднее значение гидродинамического инварианта [5] $A_0 = (R[D]^2[S][\eta])^{1/3}$ составляет $A_0 = (3.25 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ эрг/(моль^{1/3} град), среднее значение седиментационного параметра [6] $\beta_s = N_A(R^{-2}[D]^2[S]k_s)^{1/3}$ составляет $(1.1 \pm 0.2) \times 10^7$ моль^{-1/3}, где N_A — число Авогадро, R — газовая постоянная, $[D] = D_0\eta_0 T^{-1}$, $[S] = S_0\eta_0(1 - \bar{V}\rho_0)^{-1}$, η_0 — вязкость растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости типа Марка-Куна-Хаувинка, где ММ рассчитывали по формуле Сведберга. В табл. 3 приведены параметры уравнений, полученные методом наименьших квадратов. В последнем столбце табл. 3 указаны коэффициенты линейной корреляции r для уравнения $\lg B_i = \lg K_i + b_i \lg M$, где $B_i \equiv [\eta]$, S_0 или D_0 . Среднеквадратичные погрешности рассчитывали по r согласно работе [7]. В табл. 3 для сравнения приведены отношения экспонент b_i/b_j , полученные из парных логарифмических зависимостей экспериментальных величин $[\eta]$, D_0 и S_0 .

Наблюдается удовлетворительное (в пределах среднеквадратичных погрешностей) согласие между значениями b_i , вычисленными из зависимостей с использованием M , и их отношениями b_i/b_j . Кроме того, в пределах погрешности определения $b_D = (b_\eta + 1)/3$ [8] и $b_S = 2/(b_{k,s} + 3)$ [6]. Это свидетельствует о взаимной корреляции полученных экспериментальных значений $[\eta]$, D_0 , S_0 и k_s , характерной для линейных полимергомологов.

Как отмечалось нами ранее [4, 9], построение зависимости $M/[\eta]$ от $M^{1/2}$ в широком интервале ММ может служить тест-построением для отнесения полимергомологического ряда либо к классу гибкоцепных полимеров с размерами, возму-

Таблица 2. Гидродинамические и молекулярные характеристики фракций полиметакрилоилглюкозамина в воде при 25°C

Образец №	$[\eta]$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$\frac{\Delta n}{\Delta c}$, см ³ /г	$S \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$
1	340	0.44	0.133	32.6	5520	3.51
2	175	0.68	0.155	21.7	2380	3.28
3	136	0.83	0.128	21.2	1900	3.42
4	110	0.98	0.125	15.2	1155	3.18
5	82	1.08	0.129	16.6	1140	3.17
6	90	1.08	0.134	14.3	990	3.11
7	75	1.37	0.096	—	660	—
8	47	1.76	0.124	13.3	560	3.39
9	52	1.76	0.160	12.6	530	3.44
10	40	2.64	0.136	10.8	305	3.92
11	25	2.74	0.181	8.6	230	3.19
12	29	2.45	0.111	6.2	190	2.79
13	11	4.82	0.128	4.7	73	2.89

щенными объемными эффектами (в этом случае наблюдается увеличение наклона зависимости при переходе в область малых M), либо жесткоцепных полимеров (изменение знака наклона зависимости при переходе в область малых M). Это иллюстрирует рис. 2, на котором представлены данные для ПМГА и представителя жесткоцепных полимеров — нитрата целлюлозы с высокой степенью замещения [10] в координатах, учитывающих различие массы и длины повторяющегося звена сравниваемых полимеров. При сравнении зависимостей $L/M_L[\eta]$ от $L^{1/2}$ этих систем отметим два обстоятельства: в области больших L величины $L/M_L[\eta]$ различаются на порядок; ход зависимости при изменении L различен.

Построение, представленное на рис. 2, свидетельствует, на наш взгляд, о превалировании объемных эффектов в цепях ПМГА. Эффектом внутримолекулярной протекаемости молекулярных клубков в первом приближении будем пренебрегать. Величину параметра ϵ , характеризующую степень влияния объемных эффектов на размеры макромолекул, рассчитаем из соотношения [11] $\epsilon = (2b_\eta - 1)/3 = 2b_D - 1$. Для количественной оценки длины сегмента Куна используем теорию [12], рассматривающую зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от ММ с учетом влияния на размеры цепи эффектов исключенного объема. Так, для S в соответствии с результатами работы [12] в первом приближении выполняется соотношение

$$[S] P_0 N_A = \frac{3}{(1-\epsilon)(3-\epsilon)} \frac{M_L^{\frac{1+\epsilon}{2}}}{A^{\frac{1-\epsilon}{2}}} M^{\frac{1-\epsilon}{2}} + \\ + \frac{M_L P_\infty}{3\pi} \left[\ln \frac{A}{d} - \frac{A}{3} \left(\frac{A}{d} \right)^{-1} - \Phi(\epsilon) \right],$$

где d — гидродинамический диаметр цепи; $\Phi(\epsilon)$ — функция, табулированная в работе [12]. Построение $[S]$ от $M^{\frac{1-\epsilon}{2}}$ представлено на рис. 3, а в табл. 4 приведены значения A_f и d_f , полученные при помощи этих построений для различных значений ϵ .

Вискозиметрические данные интерпретированы нами в рамках теории [13], описывающей зависимость $[\eta]$ от M , A и ϵ для модели червеобразного ожерелья. Результаты этой теории могут быть представлены в аналитическом виде только для предельного случая больших ММ и являются теоретическим основанием формулы Марка–Куна–Хаувинка для гибкоцепных поли-

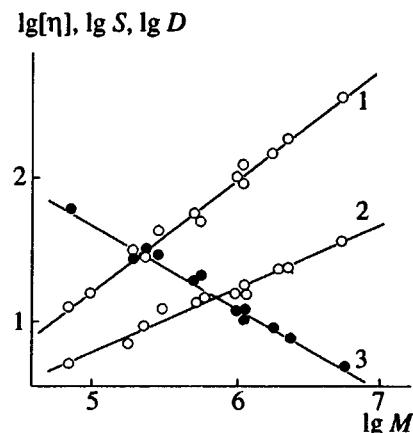


Рис. 1. Построения зависимостей $\lg[\eta]$ (1), $\lg S$ (2), $\lg D$ от $\lg M$ (3).

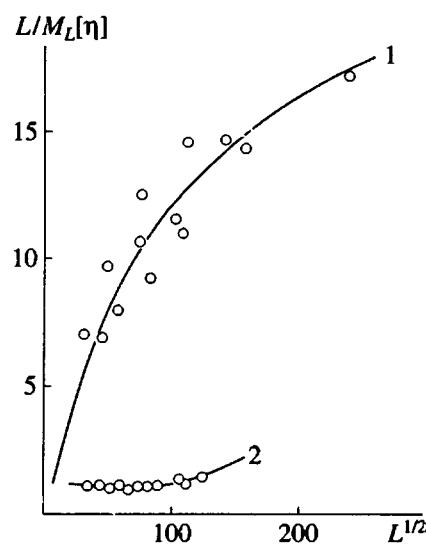


Рис. 2. Зависимость $L/M_L[\eta]$ от $L^{1/2}$; 1 — ПМГА; 2 — НЦ.

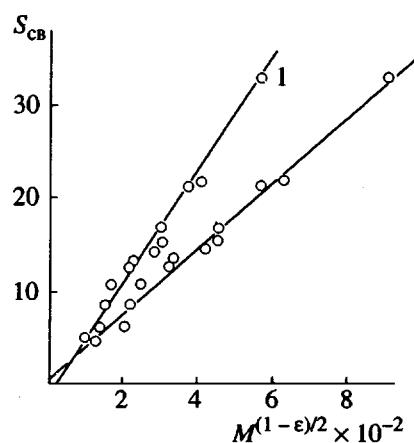


Рис. 3. Зависимость S_{cb} от $M^{\frac{1-\epsilon}{2}}$ при $\epsilon = 0.18$ (1) и $\epsilon = 0.12$ (2).

Таблица 3. Параметры соотношений типа Марка–Куна–Хаувинка для фракций полиметакрилоилглюкозамина в воде при 25°C в интервале $70 \leq M \times 10^{-3} \leq 5500$

Коррелирующие характеристики	b_i	Δb_i	$\lg K_i$	$\Delta \lg K_i$	K_i	r_i
$D_0 - [\eta]$	-0.71(9)	0.032	2.45(8)	0.059	28.7×10^{-7}	0.9902
$S_0 - [\eta]$	0.55(6)	0.045	0.11(0)	0.083	1.29×10^{-13}	0.9682
$K_S - S_0$	2.0	0.30	-0.4(7)	0.36	0.34	0.9549
$[\eta] - M$	0.77(2)	0.031	-2.6(9)	0.18	2.03×10^{-3}	0.9922
$D_0 - M$	-0.56(0)	0.024	4.4(2)	0.14	2.64×10^{-4}	0.9907
$S_0 - M$	0.44(0)	0.024	-1.4(5)	0.14	3.55×10^{-15}	0.9855

меров, размеры которых возмущены объемными эффектами.

$$[\eta] = \frac{\Phi(\epsilon) A^{\frac{3-3\epsilon}{2}}}{M_L^{\frac{3+3\epsilon}{2}} \left(1 + \frac{5}{6}\epsilon + \frac{1}{6}\epsilon^2 \right)^{\frac{1+3\epsilon}{2}}}, \quad (1)$$

где $\Phi(\epsilon) = 2.86 \times 10^{23}(1 - 2.63\epsilon + 2.86\epsilon^2)$ [11].

Соответствующие значения параметра $\Phi(\epsilon)$ и оценки равновесной жесткости цепи A_η , полученные по формуле (1), представлены в табл. 4. Различие в величинах A_f и A_η является отражением, как это принято считать [4], несогласованности теорий, описывающих поступательное и вращательное трение полимерных молекул в растворах. С этим же связано меньшее теоретическое среднее экспериментальное значение гидродинамического инварианта A_0 .

Полученные величины A несколько превосходят величины A другого водорастворимого карбоксильного полимера – поли- N -винилпирролидон-

на. Для него было получено [4] $A_f = 2.5$ нм, $A_\eta = 1.9$ нм. Это может быть связано с большей заторможенностью вращения в цепи главных валентностей ПМГА по сравнению с поли- N -винилпирролидоном. Причиной этого может являться взаимодействие групп ОН боковых глюкозаминных циклов с образованием внутрицепных водородных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klein J., Herzog D. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. No. 5. S. 1217.
2. Klein J., Kowalczyk J., Engelke S., Kunz M., Puke H. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1990. V. 11. P. 477.
3. Matakeyama T. // Chem. Abstr. 1983. V. 98. No. 18070.
4. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин К.В., Бойков В.Е., Ушакова В.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
5. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
6. Павлов Г.М., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 353.
7. Павлов Г.М., Селюнин С.Г., Шильдяева Н.А., Якопсон С.М., Эфрос Л.С., Усова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1627.
8. Рафиков С.Ф., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978.
9. Магарик С.Я., Павлов Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 18. С. 1691.
10. Павлов Г.М., Козлов А.Н., Марченко Г.Н., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 4. С. 284.
11. Птицын О.Б., Эйнер Ю.Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 9. С. 1105.
12. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. No. 4. P. 1493.
13. Sharp P., Bloomfield V. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. No. 5. P. 2149.

Таблица 4. Значения длин сегмента Куна A и гидродинамического диаметра d при различных величинах параметра ϵ молекул ПМГА в воде

ϵ	A_f нм	ΔA_f нм	$\Phi(\epsilon)$	d_f нм	Δd_f нм	r	$10^{-23} \Phi(\epsilon)$	A_η нм
поступательное трение							характеристическая вязкость	
0.12	4.6	0.43	1.817	0.5(1)	0.46	0.9918	2.075	2.9
0.16	3.7	0.36	1.970	0.9(4)	0.84	0.9918	1.866	2.5
0.18	3.3	0.33	2.057	1.(3)	1.1	0.9918	1.771	2.3

Hydrodynamic Properties and Molecular Characteristics of Poly(Methacryloylglucosamine)

G. M. Pavlov*, E. V. Korneeva**, N. A. Mikhailova*,
N. P. Ivanova**, and E. F. Panarin**

*Institute of Physics, St. Petersburg State University,

ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

**Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract – The fractions of poly(methacryloylglucosamine) with molecular masses $7 \leq M \times 10^{-4} \leq 550$ were studied in water by the methods of molecular hydrodynamics. The relationships $[\eta] = 2.03 \times 10^{-3} M^{0.772}$, $D_0 = 2.64 \times 10^{-4} M^{-0.560}$, $S_0 = 3.55 \times 10^{-15} M^{0.440}$, and $k_S = 0.34 S_0^{2.0}$ were obtained. Hydrodynamic invariant $A_0 = (3.25 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ erg K}^{-1} \text{ mol}^{-1/3}$ and sedimentation parameter $\beta_S = (1.1 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ mol}^{-1/3}$ were also calculated. The equilibrium rigidity A_0 and hydrodynamic diameter of molecules modeling macromolecules in solution were evaluated on the basis of the theory of the wormlike necklace model with the effects of excluded volume taken into account at different values of the excluded-volume parameter.