

УДК 541.64.539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОПОЛИМЕРОВ N-МЕТИЛОЛАКРИЛАМИДА С N-ВИНИЛЛАКТАМАМИ

© 1995 г. У. М. Мирзаев, Р. Дехконов, Т. М. Миркамилов, Ф. Т. Абдуллаев

Ташкентский химико-технологический институт
700029 Ташкент, ул. Т. Шевченко, 1

Поступила в редакцию 02.03.94 г.

Радикальный сополимеризацией синтезированы сополимеры N-метилолакриламида с N-винилпирролидоном и N-винилкапролактамом. Для фракций этих сополимеров в воде определены гидродинамические характеристики, получены уравнения, связывающие указанные параметры с их молекулярной массой. Вычислено значение длины сегмента Куна, которое составляет 19.95 и 20.7 для сополимеров MMA-N-винилпирролидон и MMA-N-винилкапролактам соответственно.

Создание полимерных матриц, способных легко взаимодействовать с различными химическими реагентами, представляет несомненный интерес, так как позволяет в мягких условиях синтезировать новые полимерные формы биоактивных соединений. Особое место среди таких полимеров занимают алкилолакриламиды, поскольку они содержат такие реакционные группы, как CONH и OH и могут вступать в химические реакции с различными физиологически активными соединениями [1]. Поэтому поиск новых полимеров с реакционноспособными группами является весьма актуальным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе синтезировали новые водорастворимые сополимеры N-метилолакриламида (МАА) с N-винилпирролидоном (ВП) и N-винилкапролактамом (ВКЛ), а также гидродинамическими методами исследовали молекулярные и конформационные параметры сополимеров с различными ММ.

N-Метилолакриламид синтезировали взаимодействием 0.5 моль акриламида с 0.5 моль параформа в среде метанола, при pH 10, созданного едким калием. Мономер дважды перекристаллизовывали из уксусноэтилового эфира и после сушки в вакууме до постоянной массы он имел $T_{\text{пл}} = 74 - 76^\circ\text{C}$, выход 74% от теоретического.

Сополимеры получали при 338 К в среде ДМФА в присутствии ДАК в количестве 0.08% от суммы мономеров в вакууме, достигаемом многократным замораживанием и размораживанием с последующей откачкой при остаточном давлении 0.13 Па ампул. Сополимеризацию проводили до глубоких конверсий.

Продукты реакции высаждали в ацетоне. Полученные сополимеры экстрагировали эфиром в аппарате Сокслета и сушили до постоянной массы в вакууме. Для отделения сополимеров от гомополимеров использовали эффект различной растворимости сополимеров и гомополимеров в различных растворителях. Чистый продукт представлял собой порошок белого цвета, растворимый в воде, этиловом и метиловом спиртах.

Идентификацию сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ проводили методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

В ИК-спектрах сополимеров обнаружили сигналы, характерные для карбонильных групп N-виниллактамов в области поглощения 1660 - 1645 cm^{-1} , для амидных 1525 cm^{-1} , для виниллактамового кольца 1425 cm^{-1} и 1020 cm^{-1} – деформационные колебания групп OH, а также исчезновение полос поглощения 1630 cm^{-1} , характерных для связи C=C мономеров.

Фракционирование осуществляли дробным осаждением в системе вода–ацетон. Согласно результатам элементного анализа и ИК-спектроскопии, а также по значениям удельного парциального объема определяли состав фракции сополимеров. Таким образом было установлено, что состав фракции сополимеров МАА-ВП составляет в среднем 68.0 мол. % МАА и 32 мол. % ВП, а для сополимеров МАА-ВКЛ состав фракции составляет в среднем 72.0 мол. % МАА и 28 мол. % ВКЛ. Для определения ММР для вторых фракций сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ применяли метод фиксированного времени [2].

Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в вискозиметре типа Уббелоде при 298 К со временем истечения 85.5 с.

Седиментационный анализ растворов сополимеров проводили на аналитической ультрацентрифуге МОМ 3180 (Венгрия) при скорости вращения ротора 42×10^3 об/мин. Значения фактора плавучести $1 - \bar{V}\rho_0 = 0.228$ для образцов сополимера МАА-ВП и 0.24 для МАА-ВКЛ определяли пикнометрически в воде [3]. Полидисперсность фракции сополимеров \bar{M}_z/\bar{M}_w рассчитывали по расплыванию седиментационной границы с учетом влияния концентрации на дисперсию [4]. ММ фракций сополимеров определяли по данным S_0 и $[\eta]$ по уравнению Флори-Манделькерна-Цветкова [2]

$$M_{\eta}^{2/3} = [S_0 \eta_0 [\eta]^{1/3} N_A / \Phi^{1/3} P^{-1} (1 - \bar{V}\rho_0)].$$

Гидродинамические параметры, а также значения ММ фракции сополимеров приведены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены интегральная и дифференциальная кривые ММР для сополимеров ММА-ВП (а) и МАА-ВКЛ (б). Наблюдаемые при этом довольно низкие значения соотношения $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.22$ для МАА-ВП и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.17$ для МАА-ВКЛ позволяют считать, что при сополимеризации образуются сополимеры с относительно узким ММР. Таким образом, синтезиро-

ванные сополимеры химически однородны, с унимодальным распределением по ММ.

На рис. 2 в двойном логарифмическом масштабе приведены зависимости S_0 и $[\eta]$ от ММ фракции сополимеров. Эти зависимости, обработанные методом наименьших квадратов, соответствуют уравнениям

для МАА-ВП

$$[\eta] = 3.388 \times 10^{-4} M^{0.59}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1)$$

$$S_0 = 1.531 \times 10^{-15} M^{0.47}, \text{ с} \quad (2)$$

для МАА-ВКЛ

$$[\eta] = 4.305 \times 10^{-4} M^{0.56}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (1')$$

$$S_0 = 1.503 \times 10^{-15} M^{0.48}, \text{ с.} \quad (2')$$

Сопоставления литературных [5] значений коэффициентов приведенных уравнений для гомополимеров ПВП, ПВК и сополимеров МАА-ВП и ВКЛ показывают различия, обусловленные разным гидродинамическим поведением их молекул в растворе.

Значения показателей степени в уравнениях Марка-Куна-Хаувинка в интервале ММ от 54.4×10^3 до 38.5×10^3 для сополимера МАА-ВП больше 0.5, а для сополимера МАА-ВКЛ в диапазоне ММ от 20.7×10^3 до 17.8×10^3 близки к 0.5, что обусловлено для линейных полимеров в первую очередь отклонением качества растворителя от идеальности. Поэтому значение показателей в уравнениях (1), (2) и (1'), (2'), большее 0.5, объяс-

Гидродинамические характеристики сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ в водном растворе при 298 К

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \times 10^{-13}$, с	$\bar{M}_{\eta} \times 10^3$, г/моль	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}$	K_x	α_η	A_0 , эрг/(град моль)
МАА-ВП							
1	0.83	7.52	543.5	1.44	0.17	1.12	3.449
2	0.67	6.81	422.7	1.26	0.22	1.09	3.449
3	0.50	4.90	222.6	1.20	0.34	1.10	3.448
4	0.44	4.16	163.4	—	0.31	1.07	3.447
5	0.35	3.82	128.2	—	0.37	1.07	3.450
6	0.27	3.10	82.3	—	0.41	1.06	3.450
7	0.23	2.70	61.8	—	0.38	1.05	3.448
8	0.18	2.16	38.5	—	0.33	1.04	3.448
МАА-ВКЛ							
1	0.40	5.30	207.31	1.41	0.42	1.07	3.449
2	0.31	4.10	124.17	—	0.29	1.07	3.450
3	0.26	3.50	89.69	1.21	0.31	1.06	3.449
4	0.23	3.20	73.75	—	0.47	1.05	3.449
5	0.18	2.60	47.78	1.18	0.41	1.04	3.452
6	0.13	1.95	27.37	—	0.38	1.03	3.446
7	0.10	1.64	17.84	—	0.40	1.01	3.450

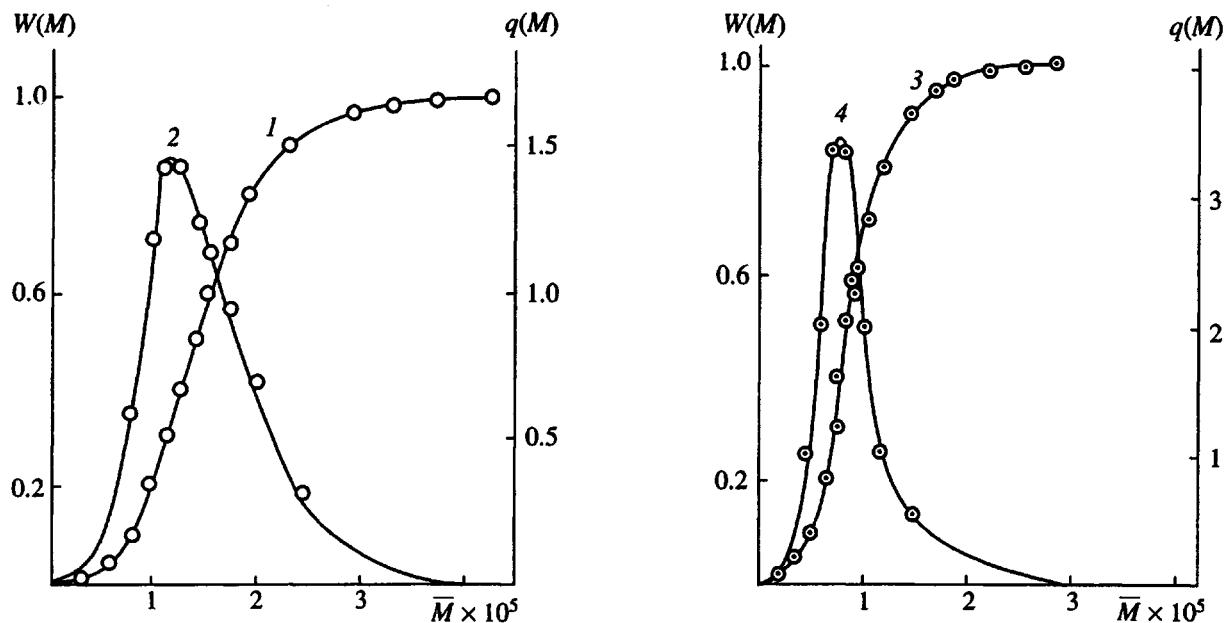


Рис. 1. Интегральные (1, 3) и дифференциальные (2, 4) кривые распределения по ММ для сополимеров МАА-ВП (1, 2) и МАА-ВКЛ (3, 4) в воде при 298 К для фракции 2.

няетсяся, видимо, неидеальностью растворителя – воды для образцов сополимеров МАА-ВП и ВКЛ. Известно, что независимо от качества растворителя показатели степени a и b связаны соотношением $3b = a + 1$ [6]. Это соотношение хорошо выполняется для обоих сополимеров. Оценены величины гидродинамического инварианта A_0 , рассчитанные по данным S_0 , $[\eta]$ и $M_{S\eta}$ (таблица). Таким образом, видно, что вода для сополимера МАА-ВП является термодинамически хорошим растворителем, а для МАА-ВКЛ – близка к θ -растворителю. Это, видимо, объясняется нарушением гидрофобно-гидрофильного баланса, что связано с наличием двух дополнительных метиленовых групп в лактамном кольце звена ВКЛ по сравнению с ВП.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что поведение макромолекул сополимеров виниллактамов в использованных растворителях может быть описано с помощью модели непротекаемого гауссова клубка. В пользу этого заключения свидетельствует ряд факторов: значения констант Хаггинса, равные 0.2 - 0.4, значения коэффициентов набухания $\alpha_\eta > 1$ (таблица), вычисленные для фракций сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ из соотношения $\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0$. Величина $[\eta]_0$ была рассчитана по значению K_0 , определяемого из отрезка, отсекаемого на оси ординат рис. 3 по уравнению $[\eta]_0 = K_0 M^{1/2}$ [7].

В связи с этим гидродинамические свойства сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ рассмотрены с позиций теорий, учитывающих эффект исключи-

ченного объема, и невозмущенные размеры цепи сополимеров определяются экстраполяцией данных к $M \rightarrow 0$ [8, 9].

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0 \left(\frac{\lambda A}{M_0} \right)^{3/2} + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2}, \quad (3)$$

$$(M^{1/2}/S_0)^3 = \left(\frac{N_A \eta_0 P_0}{1 - \bar{V} \rho_0} \right)^3 \left[\left(\frac{\lambda}{M_0} \right)^{3/2} A^{3/2} + B M^{1/2} \right]. \quad (4)$$

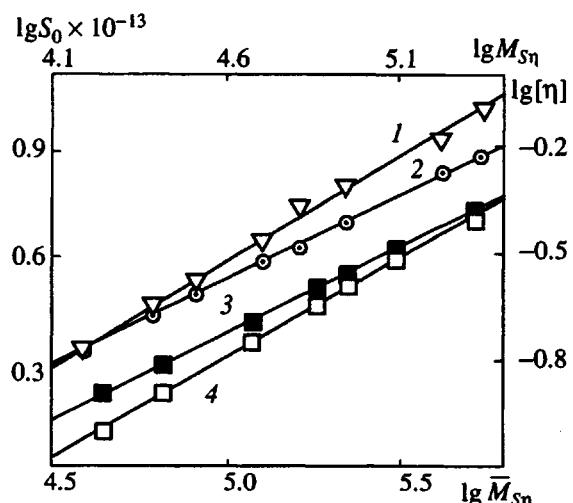


Рис. 2. Логарифмические зависимости $[\eta]$ (1, 4), S_0 (2, 3) от $\bar{M}_{S\eta}$ для сополимеров МАА-ВП (1, 2) и МАА-ВКЛ (3, 4) в воде.

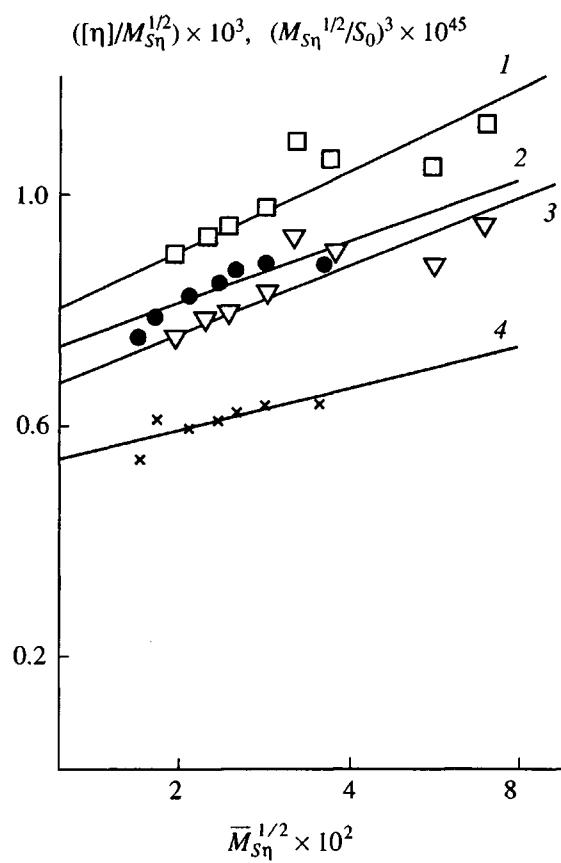


Рис. 3. Зависимости величин $[\eta]/\bar{M}_{S\eta}^{1/2}$ (1, 3) и $M_{S\eta}^{1/2}/S_0$ (2, 4) от $\bar{M}_{S\eta}^{1/2}$ для фракций сополимеров МАА-ВП (1, 2) и МАА-ВКЛ (3, 4).

Здесь $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{21}$; $P_0 = 5.11$; M_0 – ММ элементарного звена цепи; λ – длина проекции мономерного звена на направление вытянутой цепи, без разрушения валентных углов; A – длина сегмента Куна.

На рис. 3 представлены графики, соответствующие формулам (3) и (4). Длина сегмента Куна A , рассчитанного с учетом значений $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см, $\eta_0 = 0.894 \times 10^{-2}$ для МАА-ВП $M_0 = 104.32$ и для МАА-ВКЛ $M_0 = 111.17$ равно $A_\eta = 17.9 \times 10^{-8}$ см, $A_f = 22 \times 10^{-8}$ см, чему соответствует число мономерных звеньев в сегменте $S = A/\lambda = 7.16$ и 8.8 для МАА-ВКЛ $A_\eta = 18.42 \times 10^{-8}$ см, $A_f = 23.14 \times 10^{-8}$ см и $S = 7.4$ и 9.2 соответственно.

Как видно, значение длины сегмента Куна A_f , полученное из данных по поступательному трению, превосходит значение A_η , определенное методом вискозиметрии. Причиной расхождения A_f и A_η , как было указано, является взаимная несогласованность теоретических значений параметров Φ_0 и P_0 [10].

Ряд авторов провели исследования по определению невозмущенных размеров молекул ПВП и ПВК в ДМФА, воде и этаноле: для ПВП в ДМФА получено значение $A = 20 \times 10^{-8}$ см [5] и для ПВК – значение $A = 24 \times 10^{-8}$ см. Сравнивая результаты определения A в различных средах можно отметить, что величина термодинамической гибкости молекул сополимера МАА-ВКЛ незначительно ниже величины равновесной гибкости молекул ПВК, а для макромолекул сополимера МАА-ВП близка к величине ПВП.

Заторможенность вращения в цепях макромолекул поливиниллактамов обусловлена взаимодействием между водородными атомами и карбонильной группой лактамного кольца, а также совместным стерическим и электростатическим взаимодействием лактамных групп между собой. Нарушение регулярности структуры гомополимеров ПВП и ПВК при введении в их цепи ионогенных звеньев второго компонента – N-метиолакриламида, отличающегося природой, объемом, специфичностью взаимодействия боковых групп, не оказывает существенного влияния, либо слабо влияет на стерическое и электростатическое, диполь-дипольное взаимодействие одинаковых лактамных групп, обуславливающее в большей степени заторможенность вращения в цепях гомополимеров.

Известно, что непротекаемость макромолекул определяется условием $\ln(A/d) = 1.056$, что позволяет оценить величину гидродинамического поперечника молекулы d [4]. Определенные значения $d = 6.93 \times 10^{-8}$ см для МАА-ВП, 7.15×10^{-8} см для МАА-ВКЛ соответствуют величинам $A_{cp} = 19.95 \times 10^{-8}$ см для МАА-ВП и 20.7×10^{-8} см для МАА-ВКЛ, находятся в разумном согласии со строением и геометрической длиной боковых групп молекулы сополимеров, поскольку полученные нами данные свидетельствуют о том, что макромолекулы сополимеров МАА-ВП и МАА-ВКЛ в воде являются гауссовыми непротекаемыми клубками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ушаков С.Н., Кропачев В.А., Трухманова Л.Б., Маркелова Т.А. Физиологически и оптически активные полимерные вещества. Рига, 1971. С. 73.
2. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 720.
3. Боуэн Т. Введение в ультрацентрифугирование. М.: Мир, 1973. С. 220.
4. Лавренко П.Н., Горбунов А.А., Уринов Э.У. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 224.

5. Уринов Э., Киргизбаева М.Ю., Косимов А.С., Рашидова С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 607.
6. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
7. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.
8. Цветков В.Н., Харди Д., Штенникова И.Н., Корнекеева Е.В., Пирогова Г.Ф., Нитроу К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 349.
9. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. 1963. V. 1. P. 137.
10. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 378.

Molecular and Conformational Properties of Copolymers of *N*-Methylolacrylamide with *N*-Vinyllactams

U. M. Mirzaev, R. Dekhkonov, T. M. Mirkamilov, and F. T. Abdullaev

*Tashkent Institute of Chemical Engineering,
ul. T. Shevchenko 1, Tashkent, 700029 Uzbekistan*

Abstract – Copolymers of *N*-methylolacrylamide with *N*-vinylpyrrolidone and *N*-vinylcaprolactam were synthesized by radical copolymerization. The hydrodynamic properties were determined for the fractions of these copolymers in water and the equations connecting these parameters with the molecular masses of the copolymers were obtained. For the *N*-methylolacrylamide–*N*-vinylpyrrolidone and *N*-methylolacrylamide–*N*-vinylcaprolactam copolymers the Kuhn segment was calculated to be 19.95 and 20.7, respectively.