

УДК 541(64+24):539.199

СИНТЕЗ ГОМОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОИЛМОРФОЛИНА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-КОНФОРМАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2003 г. А. И. Киппер, А. Г. Савинов, С. В. Валуева, В. Н. Ушакова

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

Поступила в редакцию 07.08.2002 г.

Принята в печать 27.11.2002 г.

Методами радиационно-химического и вещественного синтеза получены гомополимеры акрилоилмормолина. На основании данных по светорассеянию и вискозиметрии установлена связь характеристической вязкости в ДМФА с ММ полимера, описывающаяся уравнением Марка–Куна–Хаувинка в виде $[\eta] = 1.8 \times 10^{-2} M_w^{0.67}$. Установлена зависимость второго вириального коэффициента от ММ полимера и оценена величина сегмента Куна, как 2.8 ± 0.2 нм.

Полимеры на основе N-виниламидов обладают разнообразными и во многом уникальными свойствами. Некоторые из них, такие как N-винилпирролидон и его сополимеры, изучены достаточно подробно и уже находят широкое применение в различных областях народного хозяйства: в текстильной, пищевой, фармакологической промышленности, косметологии. В медицине и биологии такие сополимеры используют в качестве плазмолизаменителей, при создании синтетических вакцин и т. п. [1–3]. В последнее время изучается более гидрофобный гомолог N-винилпирролидона – N-винилкапролактам и другие N-виниламиды. Также представляет интерес изучение более активного в реакциях полимеризации N-виниламида – акрилоилмормолина (АМ), по своим свойствам похожего на N-винилпирролидон. В настоящей работе в рамках расширения ассортимента биосовместимых гидрофильных полимеров осуществлен синтез гомополимеров акрилоилмормолина, исследованы его молекуллярно-конформационные характеристики в растворах ДМФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер АМ очищали двукратной вакуумной перегонкой. Полиакрилоилмормолин (ПАМ) получали двумя способами: методом радиационной полимеризации (образцы 1–10) и путем вещественного инициирования (образцы 11–15). Радиацион-

ную полимеризацию проводили на установке МРХ- γ -20 (изотоп ^{60}Co), средняя энергия γ -квантов 1.25 мэВ. Мощность дозы 0.24 ± 0.05 Гр/с. В качестве растворителя использовали этиловый спирт, поглощенная доза γ -излучения составляла 2 кГр.

Радикальную полимеризацию в присутствии инициатора ДАК (0.05%) проводили в течение 5 ч в водном растворе при концентрации мономеров 20 мас. % и температуре 65°C.

Полимеры выделяли путем обработки смесью ацетона и диэтилового эфира в соотношении 1 : 3, затем очищали переосаждением в диэтиловый эфир. Остаточные мономеры удаляли экстракцией в аппарате Сокслета.

Фракционирование проводили методом дробного осаждения в конической колбе с нижним краном, механической мешалкой и воронкой для ввода растворителя и осадителя при комнатной температуре. В колбу помещали раствор ПАМ в хлороформе (концентрация 2.0%), постепенно по каплям при постоянном перемешивании добавляли осадитель (диэтиловый эфир) до появления неисчезающей мутти. Затем перемешивание прекращали, давали выделившемуся полимеру осесть. При отстаивании образовывались две фазы с резкой поверхностью раздела. Гелеобразную фракцию сливали через нижний кран и выделяли полимер, добавляя десятикратный избыток осадителя. Осадок

E-mail: kipper@imc.macro.ru (Киппер Альберт Иванович).

Молекулярно-конформационные характеристики ПАМ в ДМФА при 25°C

Образец, №	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^4$, см ³ моль/г ²
1	3.00	1000	0.9
2	0.12	24	4.3
3	1.60	670	1.5
4	0.09	19	4.5
5	0.63	170	2.7
6	0.066	9	7.0
7	1.07	227	2.5
8	1.00	180	2.5
9	2.00	2133	1.0
10	1.80	352	2.0
11	3.00	3180	1.2
12	2.15	1672	2.0
13	1.60	1017	2.0
14	0.61	519	1.7
15	3.60	3554	1.9

еще раз промывали осадителем и отфильтровывали через стеклянный фильтр. Фильтр помещали в вакуум-шкаф и сушили до постоянной массы при 25°C и остаточном давлении 1 мм рт. ст. Аналогичным образом, прибавляя осадитель, выделяли последующие фракции.

Вискозиметрические измерения для получения значений характеристической вязкости $[\eta]$ проводили при 25°C в вискозиметре Оствальда со временем истечения растворителя ~100 с. Молекулярные массы M_w и вторые вироильные коэффициенты A_2 полимеров определяли методом све-

торассеяния на фотогониодиффузометре "Fica" при длине волны падающего вертикально поляризованного света 546 нм в интервале концентраций $c \sim (0.01-1.0) \times 10^{-2}$ г/см³; калибровку прибора осуществляли по бензолу. Растворы и растворитель обессыпливали центрифугированием в течение 1.5 ч при скорости вращения ротора ~15000 об/мин. Результаты обрабатывали по методу Дебая с учетом асимметрии рассеяния под углами 45° и 135° [4]. Инкремент показателя преломления $\partial n/\partial c$ измеряли на рефрактометре ИРФ-23. Для ПАМ в ДМФА $\partial n/\partial c = 0.095$ см³/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены результаты измерения характеристической вязкости $[\eta]$, средневесовой молекулярной массы M_w и второго вироильного коэффициента A_2 для образцов ПАМ в 400-кратном интервале изменения ММ. Значения второго вироильного коэффициента A_2 свидетельствуют о хорошем термодинамическом качестве растворителя. Увеличение A_2 с убыванием M_w (рис. 1) является типичным для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе [4].

По полученным в ДМФА значениям $[\eta]$ и M_w для ПАМ построена зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M_w$ (рис. 2), описываемая во всем исследованном интервале M_w уравнением Марка–Куна–Хаувинка следующего вида:

$$[\eta] = 1.8 \times 10^{-2} M_w^{0.67}$$

Для исключения влияния объемных эффектов и определения сегмента Куна A макромолекулы

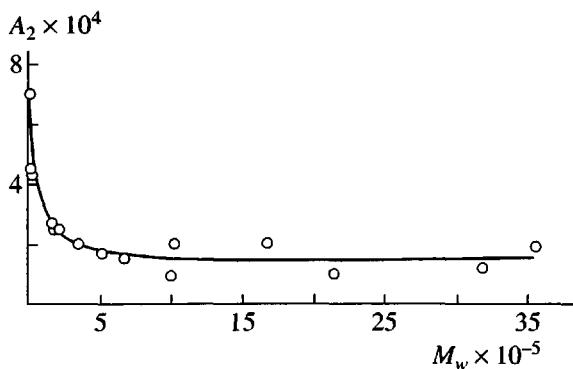


Рис. 1. Зависимость второго вироильного коэффициента A_2 от молекулярной массы ПАМ в ДМФА.

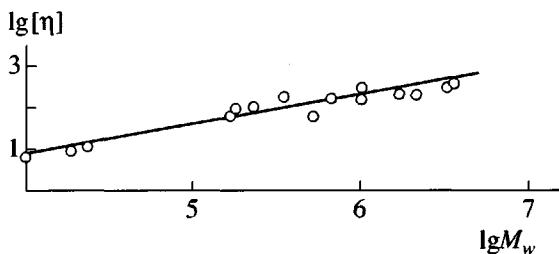


Рис. 2. Зависимость Марка–Куна–Хаувинка ($lg[\eta]$ от $lg M_w$) для ПАМ в ДМФА.

использовали построение Штокмайера–Фиксмана [5]

$$[\eta]/M^{1/2} = K_0 + 0.51\Phi_0 BM^{1/2} = \\ = \Phi_0(AI/M_0)^{3/2} + 0.51\Phi_0 BM^{1/2}$$

Путем экстраполяции зависимости $[\eta]/M^{1/2} = f(M^{1/2})$ получено значение величины сегмента Куна $A = (2.8 \pm 0.2)$ нм (при значении коэффициента Флори $\Phi_0 = 2.51 \times 10^{23}$ моль⁻¹, длины проекции мономерного звена $l = 0.252$ нм, молекулярной массы мономерного звена полимера $M_0 = 141$). Найденное значение сегмента Куна A характерно для гибкоцепных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
2. Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1971.
3. Полимеры медицинского назначения. Сб. статей под ред. Платэ Н.А. М.: ИНХС АН СССР, 1988.
4. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
5. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. № 1. P. 137.

Synthesis of Acryloylmorpholine Homopolymers and Study of Their Molecular-Conformational Characteristics

A. I. Kipper, A. G. Savinov, S. V. Valueva, and V. N. Ushakova

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

Abstract—Acryloylmorpholine homopolymers were synthesized by the radiation-chemical and material polymerization. Light scattering and viscometry data were used to establish the relation between the intrinsic viscosity in DMF and the molecular mass of the polymer in water which can be described by the Mark–Kuhn–Houwink equation $[\eta] = 1.8 \times 10^{-2} M_w^{0.67}$. The relationship between the second virial coefficient and the molecular mass of the polymer was determined, and the Kuhn segment length was estimated to be 2.8 ± 0.2 nm.