

УДК 541(64+24):539.199

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ МОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛФОРМАМИДА<sup>1</sup>

© 2004 г. Г. М. Павлов\*, Е. В. Корнеева\*\*, С. Ебел\*\*\*, И. И. Гаврилова\*\*,  
Н. А. Нестерова\*\*, Е. Ф. Панарин\*\*

\*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

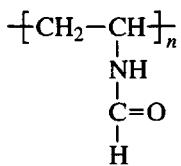
\*\*\*Laboratoire de Biophysique Moléculaire  
Institut de Biologie Structurale  
41 rue Jules Horowitz, 38027, Grenoble, France

Поступила в редакцию 09.12.2003 г.

Принята в печать 26.04.2004 г.

Исследовано влияние условий полимеризации N-винилформамида на гидродинамические и молекулярные характеристики поливинилформамида в водных растворах. Из анализа гидродинамических данных определены ММ фракций и скейлинговые соотношения между гидродинамическими характеристиками и ММ. На основе теории коэффициента поступательного трения с учетом объемных взаимодействий в макромолекулярных цепях получены оценки равновесной жесткости цепей поливинилформамида. Аналогичная информация получена также из анализа вискозиметрических данных.

Поли-N-вениламиды представляют значительный интерес в связи с их широким применением в медицине, биотехнологии и других областях науки и техники [1]. Среди них хорошо изучены главным образом циклические аналоги – поли-N-венилпирролидон (ПВП) и поли-N-венилкапролактам (ПВК). Поли-N-вениламиды карбоновых кислот жирного ряда – мало изученные полимеры, хотя некоторые из них являются водорастворимыми и могут быть использованы для синтеза широкого круга водорастворимых функциональных сополимеров, поскольку содержат в боковой цепи аминогруппу, защищенную остатком жирной кислоты. Особый интерес среди этих полимеров представляет поли-N-венилформамид (ПВФА) со структурной формулой повторяющегося звена



ПВФА – водорастворимый полимер и используется как исходный материал при синтезе катионных флокулянтов. Вместе с тем в литературе отсутствует информация, касающаяся его конформационного состояния в водных растворах, а также молекулярных и гидродинамических характеристик. В связи с этим цель настоящей работы состояла в исследовании влияния условий полимеризации ВФА в присутствии инициаторов радикального типа на молекулярно-массовые характеристики ПВФА, а также установления соотношений между ММ и гидродинамическими характеристиками.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-Венилформамид (производства “Aldrich”) очищали путем перегонки под вакуумом. Мономер имел следующие характеристики:  $n_D^{20} = 1.4920$ , плотность  $\rho = 1.014 \text{ г/см}^3$ , соответствующие литературным данным [1]. Полимеризацию проводили в атмосфере инертного газа (азота) в воде или спиртах – этиловом и изопропиловом. При полимеризации в спиртах в качестве радикального инициатора использовали ДАК, а при

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-33110).

E-mail: Georges.Pavlov@inbox.spbu.ru (Павлов Георгий Михайлович).

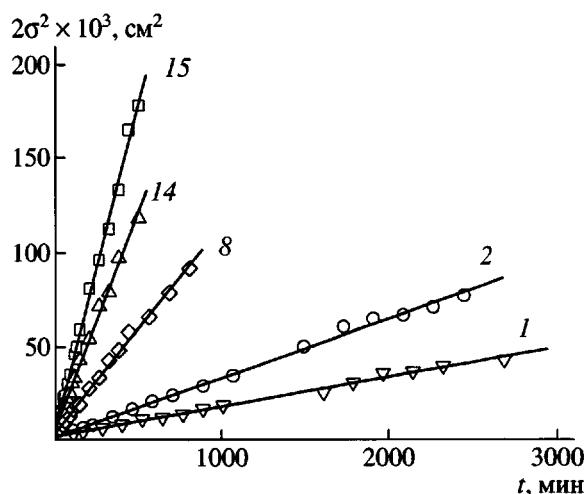


Рис. 1. Зависимости дисперсии диффузионной границы от времени диффузии для фракций ПВФА в 0.2 М NaCl. Цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 3.

полимеризации в воде – перекись водорода с добавками аммиака. Полимер выделяли осаждением из водного раствора в ацетон; фракционирование проводили методом дробного осаждения из 1–2%-ных водных растворов. Осадителем служила смесь ацетон : изопропанол = 9 : 1.

Образцы и фракции ПВФА изучали методами молекулярной гидродинамики [2, 3] в 0.2 М водном растворе NaCl. Растворитель имел следующие характеристики при 20°:  $\rho_0 = 1.0069 \text{ г/см}^3$ , вязкость  $\eta_0 = 1.016 \text{ сП}$ .

Коэффициенты диффузии определяли из зависимостей дисперсии диффузионной границы (рис. 1), образуемой в стеклянной кювете (длина по ходу луча  $h = 30 \text{ мм}$ ) при средней концентрации раствора, как правило,  $c \leq 2 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$ . Полученные при таких концентрациях коэффициенты диффузии принимали за экстраполированные на нулевую концентрацию значения  $D_0$ . Оптической системой регистрации границы раствор–растворитель при диффузионном анализе был поляризационный интерферометр [2]. Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге “Beckman XLI”. Интерференционные сканы для получения величин коэффициентов седиментации  $s$  обрабатывали методом анализа движения седиментационной границы, а также по программам Sedfit [4] и DCDT [5]. Для шести фракций исследовали концентрационную зависимость коэффициента седиментации, при этом экс-

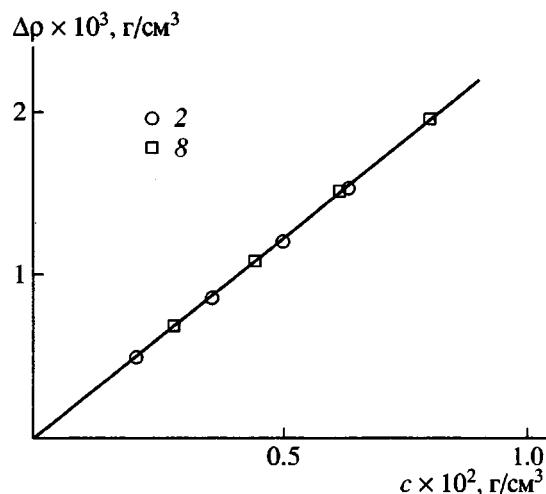


Рис. 2. Определение фактора плавучести ( $1 - \rho_0$ ) =  $\Delta\rho/\Delta c$  для ПВФА в воде. Цифры соответствуют номерам фракций в табл. 3.

perimentальные величины изменялись в пределах  $0.7 \leq s_0 \leq 7.8 \text{ ед. Сведберга}$  и  $10 \leq k_s \leq 770 \text{ см}^3/\text{г}$ , где  $s_0$  – коэффициент седиментации экстраполированный на нулевую концентрацию и  $k_s$  – концентрационный коэффициент седиментации. Между величинами  $k_s$  и  $s_0$  получили скейлинговую корреляцию:  $k_s = 16.1 s_0^{1.98 \pm 0.10}$ , которую использовали для исключения концентрационных эффектов для остальных исследованных фракций.

В независимых экспериментах находили (на денситометре Кратки (A. Paar, Austria) [6]) инкремент плотности  $(\Delta\rho/\Delta c) = (1 - \rho_0) = 0.246 \pm 0.002$  фракций поливинилформамида (рис. 2).

Вискозиметрические измерения выполняли в вискозиметре Оствальда. Гидродинамические характеристики определяли при 20°C либо приводили к этой температуре по стандартным соотношениям [2, 3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВФА легко полимеризуется под действием инициаторов радикального типа. С целью выяснения возможности получения ПВФА с широким диапазоном ММ представлялось целесообразным исследовать полимеризацию ВФА в различных растворителях (вода, этиловый и изопропиловый спирты) при использовании разных инициаторов. Поскольку изопропиловый спирт является пере-

**Таблица 1.** Влияние условий полимеризации ВФА в спиртах на свойства ПВФА\* (выход ПВФА 99 мас. %)

Растворитель	Концентрация [ВФА], мас. %	Концентрация [ДАК], мас. %	$[\eta]$ (1 М KCl), см <sup>3</sup> /г	$M_{\eta}^{**} \times 10^{-3}$
Этанол	50	0.5	220	500
	50	1	166	330
	50	2	148	280
Изопропанол	20	1	58	70
	20	2	50	55
	10	2	32	30

\* Полимеризационные системы выдерживали при 65°C в течение 6 ч.

\*\* Рассчитано по формуле  $[\eta] = 8.44 \times 10^{-3} M^{0.78 \pm 0.05}$  (см. текст).

**Таблица 2.** Влияние условий полимеризации ВФА в воде на выход и молекулярную массу ПВФА\*

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ], мас. %	[NH <sub>4</sub> OH], мас. %	Выход, мас. %	$[\eta]$ (1 М KCl), см <sup>3</sup> /г	$M_{\eta}^{**} \times 10^{-3}$
1.5	2.7	35	90	130
1.0	1.8	45	28	23
0.8	1.4	90	30	25
0.5	0.9	75	73	100
0.1	0.18	20	230	530

\* Полимеризацию проводили в течение 4 ч при 60°C в 30%-ном водном растворе ВФА.

\*\* Рассчитано аналогично табл. 1.

носчиком цепи, следовало ожидать получения ПВФА с более низкой ММ при полимеризации в изопропаноле по сравнению с полимеризацией в этаноле (табл. 1). Варьируя содержание инициатора и концентрацию мономера при полимеризации в спиртах получили ПВФА с количественным выходом и  $[\eta] = 220\text{--}32$  см<sup>3</sup>/г.

Несомненный интерес представляло выяснение возможности полимеризации ВФА в воде в присутствии перекиси водорода в условиях, близких к стандартным при полимеризации ВП. Оказалось, что ВФА легко полимеризуется в воде под действием перекиси водорода в присутствии добавок аммиака. Оказалось возможным изменять в широком диапазоне величину молекулярной массы ПВФА, меняя концентрацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при постоянном отношении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : NH<sub>4</sub>OH (табл. 2).

Таким образом, были синтезированы образцы ПВФА, молекулярные массы которых различались почти на порядок. Путем последующего фракционирования исходных образцов ПВФА удалось расширить диапазон ММ и получить гомологический ряд ПВФА в 250-кратном интервале ММ (табл. 3).

Среднее значение гидродинамического инварианта  $A_0$  [7], рассчитанного по формуле  $A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}$ , составляет  $(3.2 \pm 0.2) \times 10^{-10}$  эрг град<sup>-1</sup> моль<sup>1/3</sup>; среднее значение седиментационного параметра  $\beta_s = N_A(R^{-2}[D]^2[s]k_s)^{1/3}$  [8] равно  $(1.2 \pm 0.2) \times 10^7$  моль<sup>1/3</sup>, где  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – газовая постоянная,  $[D] \equiv D_0\eta_0 T^{-1}$ ,  $[s] \equiv s_0\eta_0(1 - \rho_0)^{-1}$ . Среднее значение параметра  $k_s/[\eta] = 1.4 \pm 0.4$ . Эти величины типичны для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях [2, 7, 8].

ММ рассчитывали по формуле Сведберга. На рис. 3 представлены зависимости типа Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады ( $C_i = K_i M^{bi}$ , где  $C_i \equiv [\eta]$ ,  $s_0$  или  $D_0$ ), которые могут быть аппроксимированы уравнениями

$$[\eta] = 10.74 \times 10^{-3} M^{0.76 \pm 0.04}$$

$$s_0 = 1.39 \times 10^{-15} M^{0.44 \pm 0.01}$$

$$D_0 = 1.38 \times 10^{-4} M^{(0.56 \pm 0.01)}$$

$$([\eta] \text{ -- в см}^3/\text{г}, s_0 \text{ -- в с}, D_0 \text{ -- в см}^2/\text{с.})$$

Таблица 3. Гидродинамические и молекулярные характеристики фракций ПВФА

n	[η], см <sup>3</sup> /г		$s_0^* \times 10^{13}$ , с	$D_0^* \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$	N
	0.2 M NaCl	1 M KCl					
1	378	400	7.75	0.56	1361	3.39	2415
2	174	220	4.45	1.11	397	3.41	705
3	138	—	2.75	1.54	177	3.34	314
4	82	76	2.9	1.67	172	3.02	305
5	89	76	2.25	1.97	113	3.18	200
6	67	75	2.3	—	100	—	177
7	61	59	2.3	2.31	99	3.14	176
8	41	39	1.6	3.93	40	3.42	71
9	33	40	1.5	—	37	—	66
10	36	—	1.25	4.44	28	3.33	50
11	26	—	1.25	4.62	27	3.06	48
12	16	—	0.9	5.81	15	2.72	27
13	15	14	1.0	6.41	15	2.95	27
14	10	8	0.9	8.12	11	2.91	20
15	5.4	—	0.7	12.8	5.4	2.96	10

\* Измерено в 0.2 M NaCl, измерено или приведено к 20°C.

Для величины [η] в 1 M KCl при 25°C было также получено

$$[\eta] = 8.44 \times 10^{-3} M^{0.78 \pm 0.05}$$

Для линейных полимергомологов можно записать следующее соотношение, связывающее  $b_i$ :  $|b_D| = 1 - b_s \approx (b_\eta + 1)/3$ , которое удовлетворительно выполняется в данном случае.

Отличия экспонент  $b_i$  от 0.5 связано в данном случае с проявлением эффектов исключенного объема [9]. Для оценки невозмущенных размеров цепей ПВФА (длины сегмента Куна A) по гидродинамическим данным, полученным в термодинамически хороших растворителях, воспользуемся теорией [10], рассматривающей зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от ММ с учетом влияния на размеры цепи эффектов исключенного объема. Так, для [s] в первом приближении выполняется соотношение

$$[s]P_0N_A = 3/((1-\epsilon)(3-\epsilon))(M_L^{(1+\epsilon)/2}/A^{(1-\epsilon)/2}) + (1) \\ + M_L P_0/3\pi [\ln A/d - 1/3(A/d)^{-1} - \phi(\epsilon)],$$

где  $P_0 = 5.11$  – гидродинамический параметр Флори,  $M_L$  – масса единицы длины полимерной цепи,

$d$  – гидродинамический диаметр цепи;  $\phi(\epsilon) = 1.4131 + 2.64\epsilon + 4.71\epsilon^2$  [8]. Величину параметра  $\epsilon$ , характеризующего термодинамическое качество растворителя, рассчитывают по формуле  $\epsilon = (2|b_D| - 1)$  [11]. Тогда  $\epsilon = 0.12$  и  $\phi(\epsilon) = 1.816$ .

Вискозиметрические данные будем рассматривать в координатах  $(M^2/[\eta])^{1/3} = f(M^{(1-\epsilon)/2})$  (рис. 4), где вид функции отвечает правой части соотношения (1).

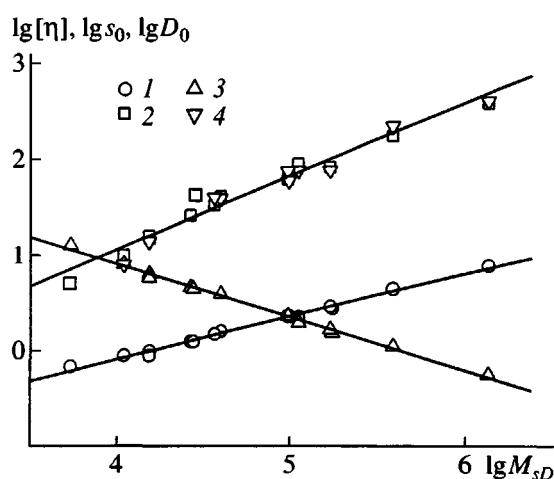
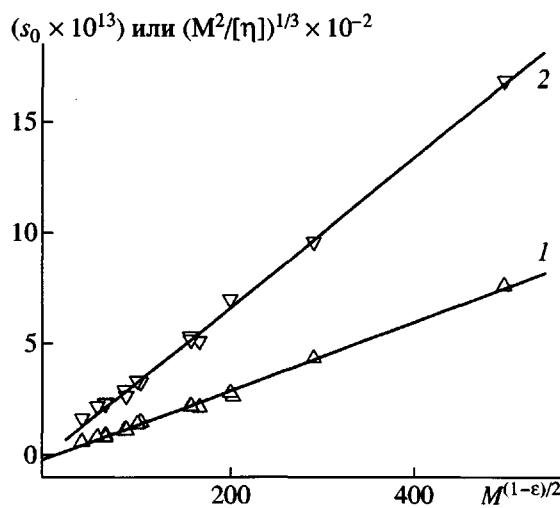


Рис. 3. Скейлинговые построения Марка–Куна–Хаувинка–Сакурады для ПВФА в 0.2 M NaCl (1–3) и в 1 M KCl (4). 1, 4 – [η], 2 –  $s_0$ , 3 –  $D_0$ .



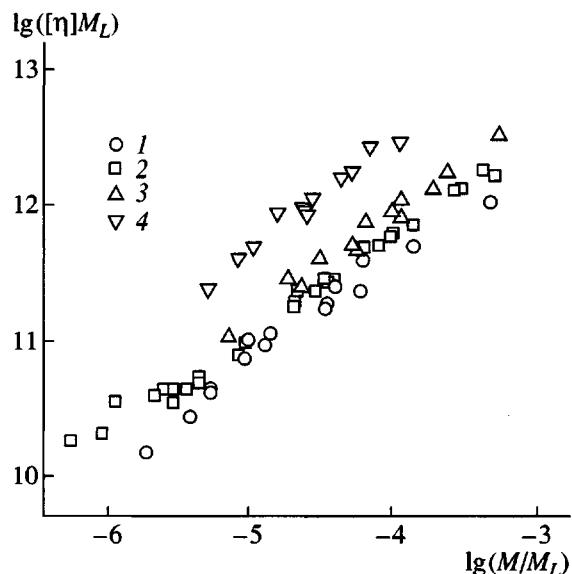
**Рис. 4.** Построения  $s_0$  (1) и  $(M^2/[\eta])^{1/3}$  (2) в зависимости от  $M^{(1-\varepsilon)/2}$ , используемые для оценки равновесной жесткости и гидродинамического диаметра цепей ПВФА.

Это построение было использовано в работе [12] при анализе гидродинамического поведения цепей поливинилпирролидона.

На рис. 4 представлены зависимости, на основе которых сделаны следующие оценки: из данных по поступательному трению  $A_f = 2.2 \pm 0.1$  нм,  $d_f = 1.2 \pm 0.5$  нм; из вискозиметрических данных получено  $A_\eta = 1.7 \pm 0.1$  нм,  $d_\eta = 0.5 \pm 0.3$  нм. Масса единицы длины цепей ПВФА  $M_L = M_0/\lambda = 2.82 \times 10^9$  г/моль см, где  $M_0$  – масса повторяющегося звена,  $\lambda$  – его проекция на направление основной цепи.

Полученные оценки равновесной жесткости и гидродинамического диаметра молекул ПВФА характерны для класса гибкоцепных макромолекул [2, 13]. Теперь возможно оценить число сегментов Куна в цепях ПВФА различной ММ:  $N = L/A = M/M_L A$ . Величины  $N$  (табл. 3) показывают, что практически все фракции ПВФА в изученном интервале ММ могут быть отнесены к гауссовой области ММ. Таким образом, макромолекулы ПВФА в растворе могут быть моделированы непротекаемыми клубками, характеризуемыми средними значениями равновесной жесткости  $A = 2.0 \pm 0.3$  нм и гидродинамического диаметра  $d = 0.9 \pm 0.4$  нм.

Представляется интересным сопоставить размеры молекул изученного ПВФА с размерами



**Рис. 5.** Нормализованное скейлинговое построение  $lg([\eta]M_L)$  от  $lg(M/M_L)$  для ПВФА (1), ПВП (2), ПГА (3) и МЦ (4).

молекул других гидрофильных полимеров (ПВП, полиметакрилоилглюказамина (ПМГА), метилцеллюлозы (МЦ)), исследованных нами ранее [12, 14, 15]. Сопоставление целесообразно провести на основе концепции нормализованных скейлинговых построений [16, 17]. Для этого рассмотрим характеристическую вязкость, как наиболее чувствительную к размерам линейных макромолекул гидродинамическую величину, будем использовать координаты  $lg([\eta]M_L) - lg(M/M_L)$  (рис. 5). Видно, что в ряду алифатических гидрофильных полимеров ПВФА, ПВП и ПМГА, молекулы ПВФА несколько более компактны. Однако существенных различий в размерах макромолекул этих полимеров не наблюдается. Для сравнения на рис. 5 приведены также данные для водорастворимой МЦ, цепи которой при той же контурной длине ( $M/M_L$ ) занимают значительно больший объем, что является следствием существенно большей равновесной жесткости цепей МЦ по сравнению с виниловыми полимерами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кирш Ю.Э. Поли-N-винилпирролидон и другие N-виниламииды М.: Наука, 1988.
2. Цветков В.Н., Эскин С.Я., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.

3. Кантор Ч., Шиммел П. Биофизическая химия / Под ред. Богданова А. А., Лазуркина Ю. С., Франк-Каменецкого М. Д. М.: Мир, 1984.
4. Schuck P. // Biophys. J. 2000. V. 78. P. 606.
5. Stafford W.F. // Biochem. 1992. V. 203. № 1. P. 1.
6. Kratky O., Leopold H., Stabinger H. // Methods in Enzymology. 1973. V. 27. P. 98.
7. Pavlov G.M., Frenkel S.Ya. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1995. V. 99. P. 101.
8. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
9. Pavlov G.M. // Prog. Colloid. Polym. Sci. 2002. V. 119. P. 149.
10. Gray G., Bloomfield V., Hearst J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. P. 1493.
11. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 9. С. 1105.
12. Павлов Г.М., Панарин Е.Ф., Корнеева Е.В., Курочкин Е.В., Байков В.Е., Ушакова В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1190.
13. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
14. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Михайлова Н.А., Иванова Н.П., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1646.
15. Павлов Г.М., Михайлова Н.А., Корнеева Е.В., Смирнова Г.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1582.
16. Pavlov G.M., Rowe A.J., Harding S.E. // Trends in Analytical Chem. 1997. V. 16. № 7. P. 401.
17. Pavlov G.M., Harding S.E., Rowe A.J. // Prog. Colloid. Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 76.

## Hydrodynamic Behavior, Molecular Mass, and Conformational Parameters of Poly(vinylformamide) Molecules

**G. M. Pavlov\*, E. V. Korneeva\*\*, C. Ebel\*\*\*, I. I. Gavrilova\*\*, N. A. Nesterova\*\*, and E. F. Panarin\*\***

\*Fock Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

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

\*\*\*Laboratoire de Biophysique Moléculaire, Institut de Biologie Structurale,  
41 rue Jules Horowitz, 38027, Grenoble, France

**Abstract**—The effect of conditions of N-vinylformamide polymerization on hydrodynamic and molecular characteristics of poly(vinylformamide) in aqueous solutions was investigated. Based on the hydrodynamic data, the molecular masses of fractions were calculated and scaling relations between hydrodynamic characteristics and molecular masses were determined. In terms of the translational friction coefficient theory and making allowance for volume interactions in macromolecular chains, the equilibrium rigidity of poly(vinylformamide) chains was estimated. Analogous information was also extracted from viscometric measurements.