

УДК 541.64:539.199

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛСУКЦИНИМИДА

© 2024 г. А. А. Гостева^а, О. В. Окатова^а, А. С. Губарев^б, А. И. Гостев^с,
Е. В. Сивцов^с, Г. М. Павлов^{а, *}

^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный университет. Физический факультет
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, Россия

^сСанкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)
198013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Россия

*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

Методами молекулярной гидродинамики изучены поли *N*-винилсукцинимиды, синтезированные методом классической радикальной полимеризации, в разбавленных растворах в диметилформамиде в 40-кратном интервале ММ. Получены молекулярные характеристики, скейлинговые соотношения, оценена равновесная жесткость молекул поли-*N*-винилсукцинимиды.

DOI: 10.31857/S2308112024010015 EDN: NLTBQW

ВВЕДЕНИЕ

Одними из представителей широкого ряда *N*-виниловых полимеров являются *N*-винилсукцинимиды и их производные. Исследователи продолжают изучать потенциал их применения, создавая на их основе новые модифицированные полимеры и сополимеры, обнаруживающие возможности для более широкого использования [1]. Производные *N*-винилсукцинимиды и *N*-винилпирролидона применяются во многих областях медицины [2, 3]. Поли-*N*-винилсукцинимид (ПВСИ) и поли *N*-винилпирролидон (ПВП) схожи по своей структуре, их повторяющиеся звенья отличаются только одной симметричной дополнительной карбонильной группой в боковом цикле. Водорастворимый поли *N*-винилпирролидон изучен достаточно полно, в то время как информация об организации цепей поли-*N*-винилсукцинимиды в растворах крайне скудна. Поли-*N*-винилсукцинимиды (ПВСИ) впервые были синтезированы классической радикальной полимеризацией в растворе [4–6], а впоследствии и методом RAFT-полимеризации [7]. В результате RAFT-полимеризации были синтезированы ПВСИ с ММ в интервале $5 < M \times 10^{-3} < 68$ г/моль. Метод классической радикальной

полимеризации позволяет получать полимеры значительно большей ММ. В настоящем сообщении мы приводим результаты гидродинамических исследований растворов поли *N*-винилсукцинимиды в ДМФА, синтезированного методом классической радикальной полимеризации в более чем 40-кратном интервале молекулярных масс $80 < M \times 10^{-3} < 3350$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

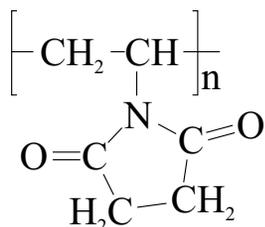
Объекты и методы исследований

Поли-*N*-винилсукцинимиды получали методом классической радикальной полимеризации в растворе ДМСО при 60°C, используя следующие концентрации мономера и инициатора: $[N\text{-винилсукцинимид}] = 0.7$, $[\text{ДАК}] = 1.65 \times 10^{-2}$ моль/л.

N-винилсукцинимид (ВСИ) синтезировали по методике [4, 5] и трижды перекристаллизовывали из раствора в изопропиловом спирте ($T_{\text{пл.}} = 48.5^\circ\text{C}$, $n_D^{50} = 1.5020$). ДАК дважды перекристаллизовывали из этанола при $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$ и сушили в вакууме при 20°C до постоянной массы. Выход ПВСИ составил 79%. Один из полученных

образцов ПВСИ (табл. 1, образец 4) расфракционировали. Фракции получили из раствора концентрации 1 мас. % в хлороформе путем дробного осаждения этоксиэтаном. Этоксиэтан приливали до помутнения раствора, отстаивали в течение 1 ч, затем осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Таким образом последовательно получили четыре фракции.

Структурная формула ПВСИ приведена ниже.



Полимеры изучали комплексом методов молекулярной гидродинамики (вязкое течение разбавленных растворов, скоростная седиментация и поступательная диффузия). Методы и обработка первичных экспериментальных данных неоднократно излагалась в наших статьях и обзорах [8–10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования провели в ДМФА при температуре 25°C, плотность ДМФА $\rho_0 = 0.9447 \text{ г см}^{-3}$ и вязкость $\eta_0 = 0.787 \text{ сП}$. Фактор плавучести

ПВСИ в ДМФА $(1 - \nu\rho_0) = 0.32 \pm 0.01$ (ν — удельный парциальный объем) находили из измерений плотности растворов нескольких фракций. Значения $[\eta]$, определенные по Хаггинсу и Крэмеру, практически совпали, а средние значения параметров Хаггинса и Крэмера по всему массиву вискозиметрических данных составили $k' = 0.30 \pm 0.03$ и $k'' = -(0.17 \pm 0.02)$ соответственно.

В табл. 1 приведены гидродинамические характеристики индивидуальных макромолекул, их молекулярные массы и значения гидродинамических инвариантов.

Скейлинговые соотношения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады и равновесная жесткость цепей поли-N-винилсукцинимида

Значения гидродинамических инвариантов A_0 и β_s флуктуируют в ряду фракций, а их средние значения: $A_0 = (3.15 \pm 0.05) \times 10^{-10}$ и $\beta_s = (1.10 \pm 0.06) \times 10^7$ характерны для линейных полимерных систем. Дальнейшая интерпретация гидродинамических данных заключается в построении скейлинговых соотношений, связывающих гидродинамические характеристики с молекулярной массой, т.е. зависимостей Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады (рис. 1):

$$[\eta] = 12.6 \times 10^{-2} M^{0.51 \pm 0.03}, r = 0.986, \quad (1)$$

$$D_0 = 1.07 \times 10^{-4} M^{-(0.50 \pm 0.02)}, r = -0.992, \quad (2)$$

Таблица 1. Характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D_0 , коэффициенты скоростной седиментации s_0 , концентрационные коэффициенты k_s , молекулярные массы M_{SD} и гидродинамические инварианты A_0 и β_s поли-N-винилсукцинимида в ДМФА при 25°C

| Образец | $[\eta]$, см ³ /г | $D_0 \times 10^7$, см ² /с | $s_0 \times 10^{13}$, с | k_s , см ³ /г | $M_{SD} \times 10^{-3}$, г/моль | $A_0 \times 10^{10}$, г см ² /с ² К моль ^{1/3} | $\beta_s \times 10^{-7}$ моль ^{-1/3} |
|---------|----------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 1 | 254 | 0.60 | 26 | 454 | 3355 | 3.27 | 1.32 |
| 2* | 182 | 0.95 | 17 | 318 | 1386 | 3.45 | 1.38 |
| 3* | 143 | 1.0 | 13 | 192 | 1007 | 3.01 | 1.11 |
| 4 | 125 | 1.15 | 9.7 | 96 | 653 | 2.87 | 0.87 |
| 5 | 119 | 1.35 | 9.9 | 98 | 566 | 3.16 | 0.99 |
| 6 | 108 | 1.40 | 10.5 | 180 | 581 | 3.20 | 1.26 |
| 7* | 84 | 1.90 | 6 | 69 | 245 | 3.00 | 0.93 |
| 8 | 80 | 2.0 | 7.4 | 98 | 287 | 3.27 | 1.16 |
| 9 | 64 | 2.25 | 6.8 | 118 | 234 | 3.19 | 1.30 |
| 10 | 59 | 2.2 | 5.6 | 53 | 197 | 2.87 | 0.92 |
| 11 | 56 | 2.50 | 5.3 | 21 | 164 | 3.01 | 0.72 |
| 12* | 46 | 3.90 | 4.1 | 42 | 81.4 | 3.48 | 1.13 |
| 13 | 39 | 3.50 | 4.7 | 62 | 104 | 3.22 | 1.25 |
| Среднее | | | | | | 3.15±0.05 | 1.10±0.06 |

*Фракции, полученные из образца ПВСИ 4. Не отмеченные звездочкой — нефракционированные образцы.

$$s_0 = 1.26 \times 10^{-15} M^{0.50 \pm 0.02}, r = 0.992 \quad (3)$$

Значения скейлинговых индексов b_η , b_D и b_s свидетельствуют о том, что ДМФА при 25°C практически проявляет себя как термодинамически идеальный растворитель для ПВСИ, поскольку $b_\eta \approx b_D \approx b_s = 0.50$. В связи с этим дальнейшая интерпретация, заключающаяся в оценке равновесной жесткости полимерных цепей, должна базироваться на теориях Хирста–Штокмайера [11] и/или Ямакавы–Фудзии [12], описывающих поведение линейных цепей в отсутствие внутримолекулярных объемных эффектов. Результат обеих теорий может быть представлен в следующем виде:

$$[s]N_A P = \left(M^2 \Phi / [\eta] \right)^{1/3} = \left(M_L / A \right)^{1/2} M^{1/2} + (P M_L / 3\pi) \left[\ln(A / d) - \varphi(0) \right] \quad (4)$$

Здесь $[s]$ – характеристический коэффициент седиментации, N_A – число Авогадро, P и Φ – параметры Флори для поступательного и вращательного трения, A – длина статистического сегмента Куна, d – гидродинамический диаметр цепи, M_L – линейная плотность цепи (масса единицы длины), $\varphi(0)$ – свободный член, описывающий молекулярное протекание. Массу единицы длины M_L оценивали на основе структурной формулы повторяющегося звена и рассчитывали по формуле $M_L = M_0 / \lambda = 49.6 \times 10^8$ г/см моль, M_0 – масса повторяющегося звена цепи, $M_0 = 125$ г/моль.

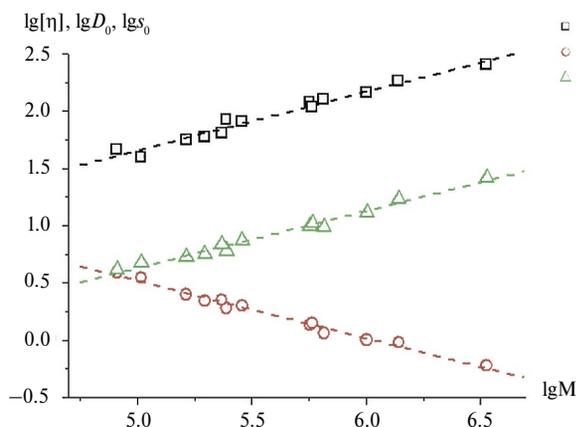


Рис. 1. Логарифмические зависимости характеристической вязкости (1), коэффициентов диффузии (2) и седиментации (3) поли-*N*-винилсукцинимидов от молекулярной массы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Эти теории различаются лишь в оценке диаметра цепи вследствие различия коэффициента $\varphi(0)$, а именно, $\varphi_{HS}(0) = 1.431$ для цепей жемчужного ожерелья [11], и $\varphi_{YF}(0) = 1.056$ для модели персистентного цилиндра [12].

Современный тренд при оценке и сопоставлении равновесной жесткости линейных цепей склоняется к тому, что размеры цепей и оценки равновесной жесткости линейных цепей, получаемые разными методами, а именно методом поступательного трения (D_0 и/или s_0) и методом вращательного трения ($[\eta]$), при условии $c \rightarrow 0$, должны совпадать. Это означает, что параметры Φ и P могут быть в известных пределах индивидуализированы для конкретных полимерных систем таким образом, чтобы используемые теоретические значения параметров P и Φ приводили к теоретическому значению $A_0^{\text{theor}} \equiv k_B P^{-1} \Phi^{1/3}$, практически совпадающему со средним экспериментальным значением A_0^{exp} .

В нашем случае экспериментальное значение $A_0^{\text{exp}} = (3.15 \pm 0.05) \times 10^{-10}$ практически совпадает с теоретическим значением $A_0^{\text{theor}} = 3.13 \times 10^{-10}$, получаемым из теоретических значений параметров $\Phi^{\text{theor}} = 2.51 \times 10^{23}$ и $P^{\text{theor}} = 5.99$ [13–15]. Эти значения Φ^{theor} и P^{theor} мы использовали при построении зависимости и при количественных оценках длины статистического сегмента A и гидродинамического диаметра d (рис. 2).

Несмотря на более, чем 40-кратный интервал молекулярных масс, отсекаемый отрезок, по которому оценивается гидродинамический диаметр d , определен с погрешностью более 80%, тогда как погрешность наклона, по которому

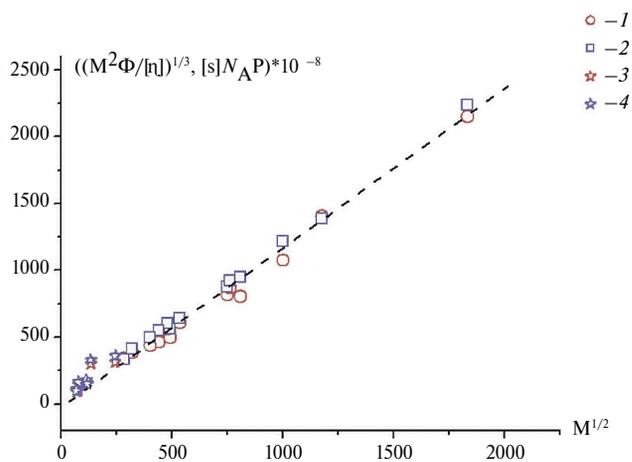


Рис. 2. Зависимости $[s]N_A P$ (1, 3) и $(M^2 \Phi / [\eta])^{1/3}$ (2, 4) от $M^{1/2}$, используемые для оценки статистического сегмента Куна и гидродинамического диаметра из данных поступательного и вращательного трения для поли-*N*-винилсукцинимидов, полученных методом классической радикальной полимеризации (1, 2) и RAFT-полимеризацией (3, 4) [7].

определяется длина статистического сегмента A , составляет меньше 2%. В результате были получены следующие оценки: $A = (35 \pm 1) \times 10^{-8}$ см, $d = (20 \pm 11) \times 10^{-8}$ см. В качестве оптимального значения диаметра цепи ПВСИ можно рассматривать его минимальную оценку $d = 9 \times 10^{-8}$ см, которая коррелирует с величиной 8.6×10^{-8} см, получаемой из оценки диаметра цепи с использованием парциального удельного объема: $d = (4M_L v / \pi N_A)^{1/2}$ [16]. Отметим, что полученные оценки удовлетворительно коррелируют с результатами для образцов ПВСИ, синтезированных методом RAFT-полимеризации (рис. 2, точки 3, 4).

Сравним полученные оценки A и d с аналогичными оценками химического “родственника” ПВСИ — поли(1-винил-2-пирролидона) (ПВП). Длина сегмента Куна цепей ПВП была определена ранее в водном растворе [17] и составила $A_{\text{ПВП}} = (22 \pm 3) \times 10^{-8}$ см, при этом $d_{\text{ПВП}} = (4 \pm 1) \times 10^{-8}$ см. Это в полтора раза меньше, чем для цепей ПВСИ. Таким образом, появление второй карбонильной группы в боковом радикале цепи поли N -винилсукцинимида приводит к дополнительному торможению вращения в основной цепи ПВСИ и увеличению равновесной жесткости по сравнению с цепями поли(1-винил-2-пирролидона) больше, чем в 1.5 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В достаточно широком интервале ММ изучены гидродинамические характеристики цепей малоизученного поли N -винилсукцинимида в ДМФА при 25°C. Совокупность коэффициентов скоростной седиментации и коэффициентов поступательной диффузии привела к определению ММ образцов и фракций. Сопоставление характеристических вязкостей, коэффициентов седиментации и поступательного трения с ММ позволило получить серию скейлинговых соотношений типа Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады, которые удовлетворительно коррелируют между собой и свидетельствуют о том, что в системе ПВСИ–ДМФА при 25°C практически не проявляются внутрицепные объемные эффекты. С использованием соответствующих теорий была проведена оценка длины статистического сегмента цепей ПВСИ, которая более чем в 1.5 раза больше таковой для поли(1-винил-2-пирролидона), имеющего всего одну карбонильную группу в боковом цикле макромолекулы.

Авторы выражают благодарность И.И. Гавриловой (ИВС РАН) за фракционирование образца ПВСИ.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Национального исследовательского центра “Курчатовский институт” (тема 124013000727-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Levit M., Vdovchenko A., Dzhuzha A., Zashikhina N., Katernyuk E., Gostev A., Sivtsov E., Lavrentieva A., Tennikova T., Korzhikova-Vlakh E. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. 11457.
2. Панарин Е.Ф., Лавров Н.А., Соловский М.В., Шальнова Л.И. Полимеры — носители биологически активных веществ. СПб: ЦОП Профессия, 2014.
3. Шальнова Л.И., Лавров Н.А. // Пласт. массы. 2023. № 5–6. С. 44.
4. Nikolaev A.F., Ushakov S.N. // Bull. Acad. of Sciences of the USSR. Division of Chemical Science. 1957. V. 6. № 10. P. 1257.
5. Даниэль Н.В. Николаев А.Ф. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 465.
6. Schlumbom P.Ch. Diplom-Chemiker Deutscher Staatsangehöriger Beitrag zur Polymerisation des N -Vinylsuccinimids. Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, Zürich: Juris-Verlag, 1960.
7. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gosteva A.A., Gubarev A.S., Gostev A.I., Sivtsov E.V. // Colloid Polym. Sci. 2019. V. 297. P. 1213.
8. Pavlov G.M., Perevyazko I., Okatova O.V., Schubert U.S. // Methods. 2011. V. 54. P. 124.
9. Perevyazko I., Gubarev A.S., Pavlov G.M. // Molecular Characterization of Polymers. A Fundamental Guide/ Ed. by M.I. Malik, J.Mays, M.R. Shah. Elsevier, 2021. Ch. 6. P. 223.
10. Pavlov G.M. // Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications / Ed. by S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue. Tokyo: Springer, 2016.
11. Hearst J., Stockmayer W. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
12. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
13. Zimm B.H. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
14. de la Torre J.G., Jimenez A., Freire J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 148.
15. de la Torre J.G., Martínez L.M., Tirado M., Freire J. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2715.
16. Fujita H. Polymer Solutions. Amsterdam: Elsevier, 1990.
17. Pavlov G.M., Panarin E.F., Korneeva E.V., Kurochkin E.V., Baikov V.E., Uschakova V.N. // Makromolek. Chem. 1990. V. 191. P. 2889.