

УДК 541.64:547.398.1

НАРУШЕНИЕ ГОМОЛОГИИ В РЯДУ АМФИФИЛЬНЫХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ СТАТИСТИЧЕСКИХ СОПОЛИМЕРОВ N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАЦЕТАМИДА И N-МЕТИЛ-N-ВИНИЛАМИНА С УМЕРЕННОЙ ЧАСТОТОЙ ПРИВИВКИ ДОДЕЦИЛЬНЫХ БОКОВЫХ ГРУПП

© 2023 г. А. А. Гостева^а, О. В. Окатова^а, И. И. Гаврилова^а, Е. Ф. Панарин^а, Г. М. Павлов^{а,*}

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

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

Поступила в редакцию 25.04.2023 г.

После доработки 19.07.2023 г.

Принята к публикации 31.08.2023 г.

Серия водорастворимых гребнеобразных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина (МВАА-co-МВА) с гидрофобными додецильными боковыми группами C₁₂H₂₅ исследована в 0.1 М растворе NaCl при подавлении полиэлектролитных эффектов методами молекулярной гидродинамики: вискозиметрии, поступательной диффузии и скоростной седиментации в разбавленных растворах. Рассматриваются вопросы гомологии этих амфифильных сополимеров. Результаты вискозиметрии, представленные в координатах lnη, от c[η], позволяют различать макромолекулы сополимеров по степени их гидрофобности. Мерой гидрофобности амфифильных сополимеров служат положительные значения второй производной B₂, определяемой из начального хода кривых этих зависимостей. Заметные различия в величинах B₂ для разных сополимеров указывают на то, что они не являются истинным гомологическим рядом. Для квази-гомологического ряда, сформированного из сополимеров МВАА-co-МВАС₁₂H₂₅·nI с близкими значениями B₂, получены соотношения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады и проведена оценка равновесной жесткости цепей по адаптированному уравнению Грэя–Блумфелда–Хирста.

DOI: 10.31857/S2308112023600035, EDN: DDPZKA

ВВЕДЕНИЕ

Амфифильные сополимеры с гидрофобными фрагментами способны проявлять (индуцировать) самосборку в водной среде. В разбавленных растворах таких сополимеров внутримолекулярная ассоциация определенных групп в макромолекулах способствует образованию физических связей, которые значительно слабее ковалентных связей. При переходе к более концентрированным растворам амфифильных сополимеров происходит образование межцепных связей, что в результате приводит к гелеобразованию. Самосборка амфифильных полимеров изучается на протяжении многих десятилетий благодаря способности этих материалов предлагать/демонстрировать богатое разнообразие формирующихся как внутри- так и межмолекулярных структур [1–6]. В экспериментальных исследованиях обычно изучают архитектуру амфифильных статистических сополимеров или блок-сополимеров. Ключевое преимущество использования статистических сополимеров заключается в том, что синтез данных сополимеров относительно прост.

Учитывая эту особенность, такие материалы на основе статистических сополимеров имеют хорошие перспективы с точки зрения конечных приложений, поскольку их можно достаточно легко масштабировать [7–9].

Интерес к этим системам обусловлен их многочисленными реальными и возможными применениями, например, молекулярные системы доставки фармацевтических препаратов, модификаторы реологии растворов, адсорбенты и покрытия, флокулянты для очистки сточных вод и стабилизаторы для гетерогенной полимеризации. Амфифильные сополимеры синтезируют на основе как синтетических, так и природных полимеров [10–12].

Широкое изучение самоорганизации амфифильных водорастворимых сополимеров с различной последовательностью распределения гидрофильных и гидрофобных звеньев (статистические, чередующиеся, градиентные сополимеры) вызвано их потенциальной способностью к образованию в водных растворах внутримолекулярных гидрофобных анклавов, а в некоторых

случаях унимолекулярных мицелл малых размеров [13–17].

Экспериментальное изучение самоорганизации амфифильных сополимеров проводят с использованием различных экспериментальных методов, таких как реология [18–22], рассеяние электромагнитного излучения [23, 24], метод флуоресценции [25] и другие [6, 26]. Большое число теоретических работ посвящено изучению процессов самоорганизации амфифильных сополимеров на молекулярном и межмолекулярном уровнях [2, 3, 6, 22, 27–31].

В настоящем сообщении представлены и обсуждаются результаты гидродинамических исследований ряда амфифильных гребнеобразных статистических сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина (МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·HI) с умеренной частотой прививки додецильных боковых групп при изменении молекулярной массы основной цепи. Работа является продолжением наших методо- и метрологических изысканий [32–34], посвященных особенностям определения такой фундаментальной величины, как характеристическая вязкость макромолекул при изучении ассоциирующих полимерных систем, а также сопутствующих безразмерных параметров. Полученные для ряда сополимеров, априори полагаемых быть гомологическим рядом, экспериментальные данные демонстрируют отсутствие строгой гомологичности в изученном ряду. В работе рассматривается экспериментальный параметр, который позволяет различать образцы по уровню их гидрофобности.

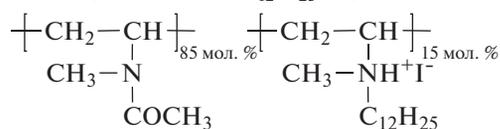
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез амфифильных сополимеров

N-метил-N-винилацетамида и йодида

N-метил-N-виниламина (МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·HI)

Структура исследованных в работе статистических гребнеобразных амфифильных сополимеров N-метил-N-винилацетамида и йодида N-метил-N-виниламина, содержащих 15 мол. % додецильного радикала -C₁₂H₂₅, приведена ниже.



Сополимеры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина синтезировали частичным гидролизом гомополимера N-метил-N-винилацетамида (ПМВАА). Полимеризация гомополимера описана в работе [35]. Гидролиз гомополимера (ПМВАА) проводили в 1.8 н HCl до содержания заряженных звеньев 15 мол. %. Содержание заряженных групп в сополимерах определяли аргентометрическим титрованием на кондуктометре ТВЛ-1. Затем полученные сополиме-

ры N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА-*co*-МВАА·HCl) алкилировали при температуре 90°C в течение 18 ч иодистым алкилом C₁₂H₂₅I [36]. Содержание алкильных групп в сополимерах определяли аргентометрическим титрованием ионов йода на кондуктометре ТВЛ-1.

Методы

Макромолекулы сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·HI изучали методами молекулярной гидродинамики при 25°C в 0.1 М NaCl в условиях подавления первичных полиэлектролитных эффектов. Вискозиметрические исследования осуществляли с использованием капиллярного вискозиметра Оствальда. Скоростную седиментацию изучали на аналитической ультрацентрифуге “Beckman XLI” в двухсекторной кювете с оптическим путем 12 мм при скорости вращения ротора 40000 об/мин. Седиментационные интерференционные сканы обрабатывали в программе Sedfit [37]. Для учета концентрационной зависимости исследовали растворы при трех концентрациях в диапазоне 0.0008–0.0035 г/см³. Коэффициенты седиментации s_0 при бесконечном разбавлении рассчитывали из построения, описываемого формулой $s^{-1} = s_0^{-1} (1 + k_s c)$, где s – коэффициент седиментации при данной концентрации, k_s – концентрационный коэффициент Гралена.

Поступательную диффузию исследовали на поляризационно-интерферометрическом диффузомере Цветкова [38] классическим методом образования границы между раствором и растворителем в металлической кювете с тефлоновым вкладышем толщиной 3 см по ходу луча [39]. Концентрации растворов 0.0025–0.0003 г/см³, что соответствует степени разбавленности $0.004 < c[\eta] < 0.022$. Расплывание диффузионной границы фиксировали через определенные промежутки времени с помощью цифровой камеры. Продолжительность опытов составляла 6–15 ч в зависимости от величины характеристической вязкости сополимеров. Диффузионные интерферограммы обрабатывали с использованием программного обеспечения [40]. Дисперсию интерференционных кривых рассчитывали в гауссовом приближении по максимальной ординате и площади [38]. Коэффициент диффузии D вычисляли по наклону экспериментальных зависимостей дисперсии диффузионной границы σ^2 от продолжительности опыта t : $D = \left(\frac{\Delta \sigma^2}{\Delta t} \right) / 2$.

Детально методика седиментационно-диффузионного анализа представлена в работах [35, 41–43]. Фактор плавучести сополимеров рассчитывали по плотности растворов сополимеров, опреде-

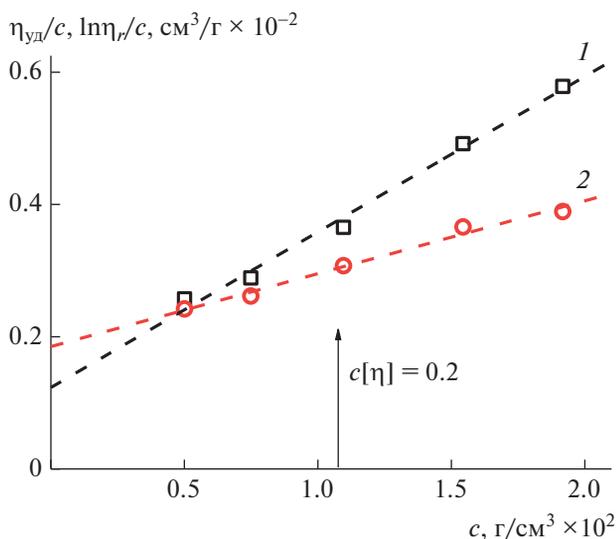


Рис. 1. Зависимости Хаггинса $\eta_{уд}/c$ (1) и Крэмера $\ln \eta_r/c$ (2) от концентрации c для амфифильного сополимера МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · НI в 0.1 М NaCl (табл. 1, сополимер 8). Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

ленной на денситометре Kyoto “Electronics DA-640”. Измерения растворов сополимеров проводили как в чистой воде, так и в водно-солевом растворе 0.1 М NaCl. Среднее значение фактора плавучести составило $(1 - \nu\rho_0) = (0.24_6 \pm 0.04)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вискозиметрические результаты

Ранее было показано [32–34], что для достоверного определения значений характеристической вязкости, особенно в случае сложных поли-

мерных систем, необходимо использовать двойное построение зависимостей Хаггинса [44]:

$$\eta_{уд}/c = [\eta]_X + k_X[\eta]^2c + \dots \quad (1)$$

и Крэмера [45]:

$$\ln \eta_r/c = [\eta]_K + k_K[\eta]^2c + \dots, \quad (2)$$

где $\eta_{уд} = \eta_r - 1$ – удельная вязкость раствора, $\eta_{уд}/c$ – приведенная вязкость, c – концентрация полимера в растворе, k_X и k_K – безразмерные параметры Хаггинса и Крэмера соответственно. Оба параметра характеризуют термодинамическое качество растворителя.

На рис. 1 приведен пример такого двойного построения для сополимера 8 в табл. 1. При исследовании амфифильных гребнеобразных сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · НI в 0.1 М NaCl нами было установлено, что во всех случаях значения характеристической вязкости $[\eta]_X$, получаемые из построения Хаггинса, меньше (в разной мере), чем $[\eta]_K$, получаемые из построения Крэмера, при этом k_X существенно превышают 0.5, а k_K имеют положительные значения (табл. 1).

Различие в получаемых отсекаемых отрезках (величинах $[\eta]$) при $c \rightarrow 0$ в построениях Хаггинса и Крэмера вызвано ранним проявлением вклада квадратичного по концентрации члена разложения в уравнении Хаггинса (уравнение (1)). Поскольку оба построения должны приводить к эквивалентным значениям характеристической вязкости $[\eta]$, необходимо провести коррекцию построения $\eta_{уд}/c$ в области малых концентраций. Для этого был предложен следующий подход [32, 33]: формируется система данных, состоящая из нескольких экспериментальных точек зависимости Хаггинса, полученных при наименьших концентрациях растворов, и к ним добавляется точка

Таблица 1. Характеристическая вязкость $[\eta]$, определенная по уравнениям Хаггинса $[\eta]_X$ и Крэмера $[\eta]_K$ в 0.1 М NaCl, параметры Крэмера k_K и Хаггинса k_X и корректный параметр Хаггинса $k_X^{корр}$

Сополимер	$[\eta]_X, \text{см}^3/\text{г}$	k_X	$[\eta]_K, \text{см}^3/\text{г}$	k_K	$k_X^{корр}$
1	60 ± 1.0	1.45 ± 0.09	64.3 ± 0.4	+0.33 ± 0.02	0.88
2	56 ± 4.0	2.3 ± 0.50	63 ± 1.0	+0.55 ± 0.07	1.23
3	36 ± 3.0	4 ± 1.0	41 ± 2.0	+1.5 ± 0.30	2.42
4	42 ± 5.0	6 ± 2.0	54 ± 2.0	+1.3 ± 0.20	2.24
5	64 ± 2.0	1.7 ± 0.20	72 ± 2.0	+0.30 ± 0.07	0.81
6	25 ± 2.0	6 ± 1.0	29.6 ± 0.5	+2.1 ± 0.10	3.09
7	20 ± 4.0	9 ± 4.0	26.6 ± 0.07	+2.2 ± 0.20	3.26
8	12 ± 2.0	16 ± 5.0	18.5 ± 0.9	+3.2 ± 0.50	4.02
9	16.6 ± 0.8	4.0 ± 0.7	19.2 ± 0.3	+1.4 ± 0.10	2.20
10	22.4 ± 0.9	1.3 ± 0.3	23.3 ± 0.8	+0.40 ± 0.20	0.86
11	15.4 ± 0.4	4.2 ± 0.4	17.03 ± 0.03	+1.93 ± 0.02	2.75

Таблица 2. Коэффициенты диффузии D_0 , седиментации s_0 , характеристическая вязкость, определенная по уравнению Крэмера $[\eta]_K$, гидродинамический инвариант A_0 и молекулярная масса M_{sD} амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · НI в 0.1 М NaCl при 25°C

Сополимер	$[\eta]_K, \text{см}^3/\text{г}$	$D_0 \times 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$s_0 \times 10^{13}, \text{с}$	$A_0 \times 10^{10},$ $\text{г см}^2/\text{с}^2 \text{ К моль}^{1/3}$	$M_{sD} \times 10^{-3}$
1	64.0	2.0	3.1	2.82	156
2	63.0	2.10	3.2	2.92	153
3	41.0	2.20	3.3	2.64	151
4	54.0	2.40	3.6	3.16	151
5	72.0	1.72	2.8	2.48	149
6	30.0	2.50	2.9	2.48	117
7	27.0	3.50	2.7	2.93	78
8	18.5	3.25	2.5	2.39	77
9	19.0	3.70	2.0	2.45	54
10	23.0	4.10	1.8	2.69	44
11	17	5.75	2.0	3.16	35

на оси ординат ($c = 0$), равная величине характеристической вязкости $[\eta]$, полученной из построения Крэмера (уравнение (2)). По этим точкам проводим параболическую зависимость, а затем получаем уравнение касательной к параболе в точке $c = 0$, из которого рассчитываем корректное значение параметра Хаггинса [33]. Согласование значения характеристической вязкости $[\eta]_K \equiv [\eta]_X$ приводит к существенному уменьшению параметра Хаггинса. Корректные значения представлены в табл. 1. Изложенное выше также означает, что для адекватной оценки $[\eta]$ по Хаггинсу без предложенной корректировки необходимо использовать вискозиметрические данные в *значительно* меньшем интервале концентраций, чем при построении Крэмера.

Важно заметить, что проявление начальной вогнутости зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ сложно наблюдать без сопоставления обеих зависимостей $\eta_{\text{уд}}/c$ и $\ln \eta_r/c$ на одном графике, поэтому при обработке вискозиметрических данных необходимо всегда использовать двойное построение Хаггинса–Крэмера.

Характеристическую вязкость амфифильных сополимеров измеряли при степени разбавления $0.095 < c[\eta] < 0.5$. Несмотря на сильную разбавленность изучаемых растворов амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · НI, зависимость Хаггинса уже в указанном диапазоне начинает проявлять нелинейность.

Анализируя результаты, представленные в табл. 1, можно заключить, что корректировка значений характеристической вязкости, получаемой из построения Хаггинса, составляет в среднем 15% в сторону увеличения. При этом значения параметра Хаггинса уменьшаются в среднем в

два раза соответственно. В связи с этим следует обратить внимание на таблицы значений $[\eta]$ и k_X , опубликованные в Polymer Handbook [46]. Можно утверждать, что приведенные в них значения $k_X > \approx 0.8$ завышены, а соответствующие значения $[\eta]$ занижены, т.е. они не являются корректными и должны быть исключены из рассмотрения.

Молекулярно-гидродинамические параметры

В табл. 2 приведены значения коэффициентов седиментации, диффузии, а также характеристических вязкостей $[\eta]_K$, используя которые рассчитали гидродинамический инвариант по соотношению

$$A_0 = (R[D]^2[s][\eta])^{1/3}, \quad (3)$$

где $[s] = s_0\eta_0/(1 - \nu\rho_0)$ – характеристический коэффициент седиментации, $[D] = D_0\eta_0/T$ – характеристический коэффициент диффузии, R – универсальная газовая постоянная, ν – парциальный удельный объем полимера, ρ_0 и η_0 – плотность и вязкость растворителя соответственно. Введение гидродинамического инварианта основано на предположении о равенстве размеров макромолекулы в двух разных типах ее движения, поступательного и вращательного [38]. Флуктуации A_0 около среднего значения в гомологическом ряду свидетельствуют о согласованности полученных экспериментальных величин (характеристической вязкости, коэффициентов диффузии и седиментации) и о возможности их дальнейшей интерпретации. Значения гидродинамического инварианта A_0 приведены в табл. 2. Среднее значение A_0 для сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · НI оказа-

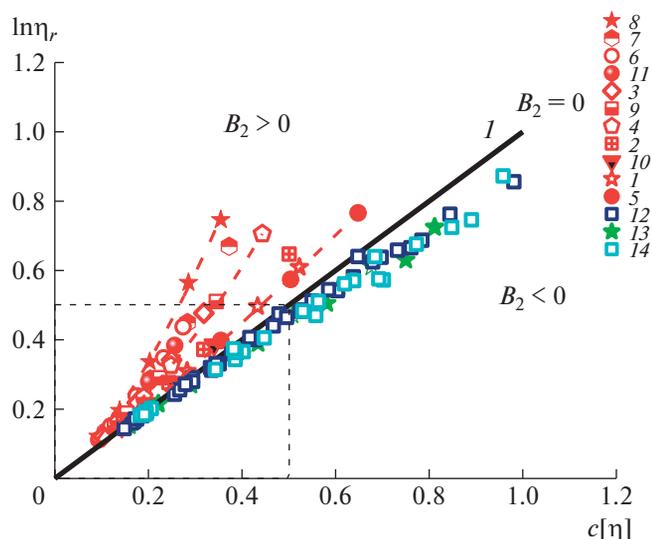


Рис. 2. Зависимости натурального логарифма относительной вязкости $\ln \eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$ для амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅ · НI в водном 0.1 М NaCl (1–11), в ДМФА + 0.1 М LiCl (12), гомополимеров ПМВАА в H₂O (13), сополимеров МВАА–со–МВА · HCl 84–16 мол. % в 0.2 М NaCl (14). Сополимеры МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅ · НI расположены в порядке уменьшения гидрофобных взаимодействий (табл. 3). Сплошная линия ($\ln \eta_r = c[\eta]$, $B_2 = 0$) – граница раздела двух областей.

лось равным $A_0 = (2.7 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ Г см²/с² К моль^{1/3}, что заметно меньше теоретического значения. Каноническое теоретическое значение гидродинамического инварианта для гауссовых цепей при отсутствии объемных эффектов, полученное с использованием предварительно усредненного гидродинамического тензора Озеена, составляет $A_0^{\text{теор}} \equiv kP_0/\Phi_0^{1/3} = 3.84 \times 10^{-10}$ Г см²/с² К моль^{1/3}, где $P_0 = 5.11$ и $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ – канонические значения гидродинамических параметров Флори [38]. Следует отметить, что отличие экспериментального значения A_0^{exp} от теоретического $A_0^{\text{теор}}$ неизбежно приводит к разным оценкам длины статистического сегмента Куна A и гидродинамического диаметра d по данным поступательного и вращательного трения, рассчитываемых с использованием канонических значений гидродинамических параметров Флори P_0 и Φ_0 .

Абсолютную молекулярную массу (табл. 2) рассчитывали по уравнению Сведберга с использованием полученных экспериментальных значений s_0 , D_0 и $(1-\nu\rho_0)$:

$$M_{sD} = \frac{RT}{(1-\nu\rho_0)} \cdot \frac{s_0}{D_0} \quad (4)$$

Зависимость $[\eta]$ от ММ может быть представлена в виде уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Саку-

рады $[\eta] = KM^{b_\eta}$. Для гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе скейлинговый индекс b_η находится в пределах $0.5 \leq b_\eta \leq 0.85$ [47]. К таким типам полимерных систем относятся многие гибкоцепные полимеры, в том числе на основе N-виниламинов.

Мера гидрофобных взаимодействий в цепях МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅ · НI

Уравнение Крэмера можно записать в координатах зависимости $\ln \eta_r$ от степени разбавления $c[\eta]$. В широком интервале концентраций данная зависимость хорошо описывается полиномом второй степени и позволяет сравнивать полимеры разного химического строения, разной молекулярной массы и в различных растворителях:

$$\ln \eta_r = A + B_1(c[\eta]) + B_2(c[\eta])^2 + \dots \quad (5)$$

В области $c[\eta] < 2$, как правило, выполняется условие $A \approx 0$, $B_1 \approx 1$, тогда соотношение (5) преобразуется к виду, соответствующему уравнению (2):

$$\ln \eta_r \approx (c[\eta]) + B_2(c[\eta])^2 \quad (6)$$

Это означает, что вторая производная зависимости вблизи $c[\eta] = 0$ суть параметр Крэмера ($B_2 \approx k_K$). Для полимерных систем, не проявляющих ассоциативных взаимодействий в растворах, величина B_2 отрицательная [32], тогда как для ассоциирующих полимерных систем B_2 , как и k_K – положительны и могут служить мерой гидрофобных взаимодействий в полимерных цепях [34].

Рассмотрим зависимость $\ln \eta_r = f(c[\eta])$ для исследованного ряда сополимеров МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅ · НI в 0.1 М NaCl и в ДМФА + 0.1 М LiCl, гомополимеров N-метил-N-винилацетамида (ПМВАА) в воде [35] и сополимеров N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-виниламина гидрохлорида (МВАА–со–МВА · HCl 84–16 мол. %) в 0.2 М NaCl [48] (рис. 2). Прямая линия, проведенная при условиях $\ln \eta_r = c[\eta]$, $B_2 = 0$, является границей разделения полимерных систем, проявляющих гидрофобно-ассоциирующие взаимодействия (область, где $B_2 > 0$) и гидрофильных полимерных систем (область, где $B_2 < 0$) [32–34]. Оказывается, что сополимеры МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅ · НI в ДМФА + 0.1 М LiCl, как и гомополимеры ПМВАА в H₂O, и сополимеры МВАА–со–МВА · HCl в 0.2 М NaCl, образуют практически единую выгнутую зависимость с $B_2 < 0$. Это поведение характеризует набор *гибкоцепных гомологов* без ассоциативных взаимодействий в термодинамически хороших растворителях. Кроме того, совпадение зависимостей для разных полимерных систем означает, что термодинамическое качество растворителей в сравниваемых системах

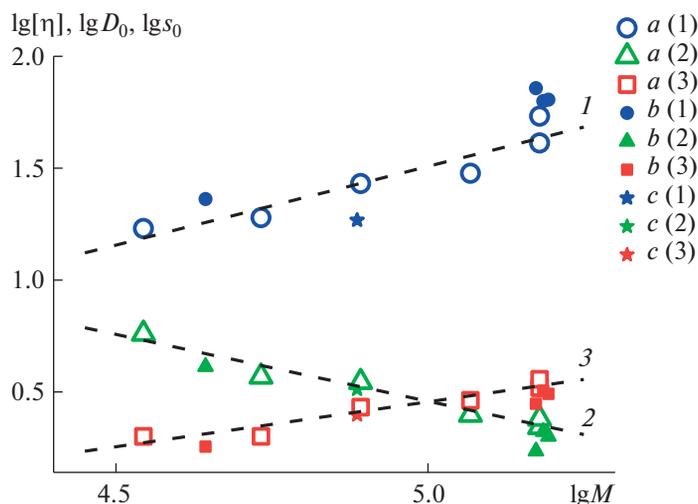


Рис. 3. Двойная логарифмическая зависимость характеристической вязкости (1), коэффициентов поступательной диффузии (2) и коэффициентов скоростной седиментации (3) от молекулярной массы амфифильных сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ. *a* – группа сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ со средним значением $k_K = 1.7 \pm 0.3$ (шесть сополимеров), по которым проведены линейные зависимости; *b* – группа сополимеров с минимальным значением параметра Крэмера (четыре сополимера); *c* – третья группа, состоящая из одного сополимера, с максимальным значением $k_K = 3.2$.

практически эквивалентно. Таким образом, в ор-гано-солевом растворителе ассоциативные взаимодействия в цепях макромолекул МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ не проявляются.

Ситуация кардинальным образом изменяется, когда сополимеры МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ находятся в водно-солевом в 0.1 М растворе NaCl. Совокупность данных смещается влево от линии 1 ($\ln \eta_r = c[\eta]$, $B_2 = 0$) (рис. 2) и образуется система вогнутых зависимостей с различными значениями $B_2 > 0$ для разных сополимеров с одинаковой

степенью прививки (15 мол. %). Поскольку МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ являются статистическими сополимерами, такое различие в проявлении гидрофобных взаимодействий может быть связано с неоднородным распределением гидрофобных групп вдоль основной цепи макромолекул. Чем больше значение B_2 , тем сильнее проявляются внутрицепные гидрофобные взаимодействия между гидрофобными группами одной макромолекулы. Строго говоря, изученный ряд теряет в этих условиях свою гомологичность, что обусловлено композиционной неоднородностью сополимеров. Одновременно можно утверждать, что эта зависимость ($\ln \eta_r = f(c[\eta])$) позволяет дифференцировать полимеры по уровню их гидрофобности, тем самым исследователи получают дополнительные аналитические возможности для оценки степени гидрофобности, предоставляемые вискозиметрией разбавленных растворов гидрофобных сополимеров в селективных растворителях. Однако следует заметить, что для количественного использования величин k_K или B_2 необходима их калибровка. Для этого, например, следует синтезировать и исследовать гребнеобразные амфифильные регулярные сополимеры с различными и равномерными распределениями боковых цепей вдоль основной цепи.

В таблице 3 представлены величины параметра Крэмера k_K и второй производной B_2 для сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ в 0.1 М NaCl. Сополимеры расположены по мере уменьшения проявления гидрофобных взаимодействий, в порядке уменьшения величин k_K и B_2 .

Таблица 3. Значения величин параметра Крэмера k_K и второй производной B_2 для сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ в 0.1 М NaCl

Сополимер*	B_2	k_K	$M_{SD} \times 10^{-3}$
8	3.7 ± 0.2	3.2 ± 0.5	77
7	2.3 ± 0.1	2.2 ± 0.2	78
6	2.21 ± 0.09	2.1 ± 0.1	117
11	1.93 ± 0.01	1.93 ± 0.02	35
3	1.7 ± 0.2	1.5 ± 0.3	151
9	1.41 ± 0.07	1.4 ± 0.1	54
4	1.39 ± 0.08	1.3 ± 0.2	151
2	0.62 ± 0.05	0.55 ± 0.07	153
10	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.2	44
1	0.31 ± 0.02	0.33 ± 0.02	156
5	0.25 ± 0.05	0.30 ± 0.07	149

*Номера сополимеров соответствуют номерам сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅·НІ в табл. 1 и табл. 2.

Считая, что параметры B_2 и k_K могут служить мерой гидрофобности полимеров, можно констатировать, что степень гидрофобности изменяется более чем на порядок в изученном ряду. Этот ряд можно разделить на три группы: первая с минимальным средним значением $k_K = 0.4 \pm 0.1$ (четыре сополимера), вторая со средним значением $k_K = 1.7 \pm 0.3$ (шесть сополимеров) и третья, состоящая из одного сополимера, с максимальным значением $k_K = 3.2$.

Уравнения Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады для амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅·НI в 0.1 М NaCl

Для дальнейшего обсуждения из табл. 3 выбираем систему сополимеров, характеризующуюся средним значением $k_K = 1.7$, которую в первом приближении будем считать гомологическим рядом (*квази-гомологическим*). На рис. 3 представлены построения, позволяющие определить параметры серии сополимеров уравнений Куна–Марка–Хаувинка–Сакурады $[\eta] = K_\eta M^{b_\eta}$, $D_0 = K_D M^{b_D}$, $s_0 = K_S M^{b_S}$.

В интервале молекулярных масс $35 < M_{sD} \times 10^{-3} < 156$ для серии из шести сополимеров были получены следующие скейлинговые соотношения:

$$[\eta] = 0.01 M^{0.70 \pm 0.12}, \quad r = 0.9444 \quad (7)$$

$$D_0 = 2.51 \times 10^{-4} M^{-(0.60 \pm 0.06)}, \quad r = -0.9792 \quad (8)$$

$$s_0 = 3.16 \times 10^{-15} M^{0.40 \pm 0.06}, \quad r = 0.9584 \quad (9)$$

Между скейлинговыми индексами b_D и b_S хорошо выполняется соотношение: $|b_D| + b_S = 1$, что является тривиальным обстоятельством при подобном способе определения ММ. С учетом погрешности оценок скейлинговых индексов b_η и b_D можно утверждать, что и соотношение $|b_D| = (1 + b_\eta)/3$ может быть легко получено.

Наибольшие отклонения точек от проведенных зависимостей наблюдаются на зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ для сополимеров, относящихся к первому и третьему классу. Поскольку зависимость $[\eta] = f(M)$ наиболее чувствительна к размерам полимерных цепей в растворах по сравнению с данными по поступательному трению, это может служить дополнительным подтверждением негомологичности серии амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅·НI.

Оценка равновесной жесткости амфифильных сополимеров МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅·НI

Для количественной оценки длины статистического сегмента A (длины сегмента Куна), харак-

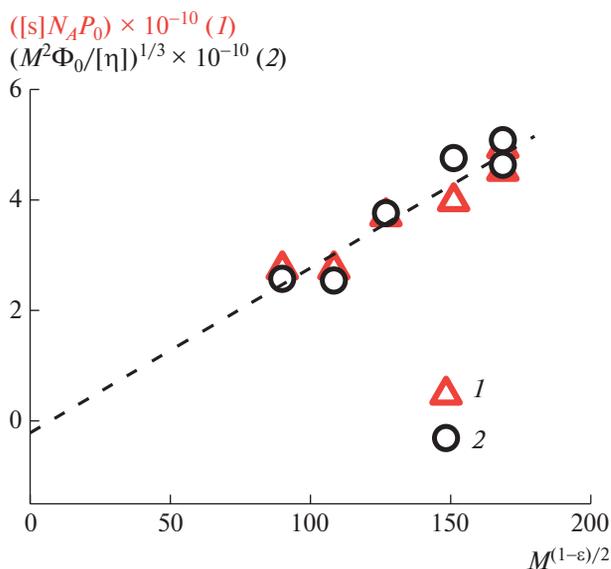


Рис. 4. Зависимости $[s]N_A P_0 (1)$ и $(M^2 \Phi_0 / \eta)^{1/3} (2)$ от $M^{(1-\epsilon)/2}$, используемые для оценки статистического сегмента Куна и гидродинамического диаметра из данных поступательного (1) и вращательного трения (2).

теризующей равновесную жесткость молекул МВАА–со–МВАС₁₂H₂₅·НI, использовали теорию Грэя–Блумфельда–Хирста, рассматривающую зависимость коэффициента поступательного трения червеобразного ожерелья от молекулярной массы с учетом влияния внутримолекулярного протекания и объемных эффектов на размер цепи [42, 49].

При относительной контурной длине $L/A > 2.3$:

$$[s]N_A P_0 = \frac{3M_L^{(1+\epsilon)/2}}{(1-\epsilon)(3-\epsilon)A^{(1-\epsilon)/2}} M^{(1-\epsilon)/2} + \frac{P_0 M_L}{3\pi} \left[\frac{\ln A}{d} - \frac{d}{3A} - \varphi(\epsilon) \right], \quad (10)$$

где L – контурная длина цепи; A – длина статистического сегмента Куна; $[s]$ – характеристический коэффициент седиментации; N_A – число Авогадро; P_0 – параметр Флори для поступательного трения, зависит от выбранной модели [43]; ϵ – параметр, характеризующий термодинамическое качество растворителя; d – гидродинамический диаметр цепи; M_L – линейная плотность цепи (масса единицы длины); $\varphi(\epsilon) = 1.431 + 2.635\epsilon + 4.709\epsilon^2$ – свободный член, описывающий молекулярное протекание.

Термодинамический параметр ϵ может быть рассчитан из данных по поступательному и вращательному трениям согласно уравнениям $\epsilon = |2b_D| - 1 = (2b_\eta - 1)/3$.

В предположении о равномерном распределении массы боковых цепей вдоль основной цепи, что является существенным приближением, рассчитали линейную плотность цепи. Массу единицы длины M_L оценили на основе структурной формулы сополимера и рассчитали по формуле $M_L = M_0/\lambda = 4.68 \times 10^9$ г/см моль, где M_0 – усредненная молярная масса повторяющегося звена, а λ – его проекция на направление основной полимерной цепи 2.52×10^{-8} см.

Вискозиметрические данные обработали в предположении эквивалентности гидродинамических размеров макромолекул в явлениях поступательного и вращательного трения [50], используя уравнение

$$[s] N_A P_0 = \left(\frac{M^2 \Phi_0}{[\eta]} \right)^{1/3} \quad (11)$$

С учетом погрешности определения скейлинговых индексов b_η и b_D термодинамический параметр ϵ был принят одинаковым для данных по поступательному и вращательному трению и равным $\epsilon = 0.14$.

До 80-х годов XX века каноническими значениями параметров Флори для поступательного и вращательного трения считались $P_0 = 5.11$ и $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$. Эти величины были получены из теорий J.E. Hearst, W.H. Stockmayer [51] и Н. Yamakawa и М. Fujii [52, 53] с усреднением гидродинамического тензора Озеена [54]. Такая комбинация параметров Флори $P_0 = 5.11$ и $\Phi_0 = 2.86 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ приводит к значению гидродинамического инварианта $A_0 = 3.84 \times 10^{-10}$ г см 2 /с 2 К моль $^{1/3}$. В середине 80-х годов XX века появилась серия работ, в которых гидродинамические взаимодействия при поступательном и вращательном трении оценивались без усреднения Озеена, при помощи машинных экспериментов (метод Монте Карло) [55–57], а также согласно теории ренорм-групп [58]. Эти оценки приводят к большим значениям параметра P_0 для поступательного трения и меньшим значениям параметра Φ_0 для вращательного трения. Например, комбинация гидродинамических параметров $P_0 = 6.20$ и $\Phi_0 = 2.36 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$, полученных из теории ренорм-групп [58], приводит к значению $A_0 = 2.96 \times 10^{-10}$ г см 2 /с 2 К моль $^{1/3}$, которое значительно ближе к полученному среднему значению для исследованной серии сополимеров.

Таким образом, расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями гидродинамического инварианта неизбежно будут приводить к расхождениям в оценках равновесной жесткости по данным поступательного и вращательного трения. И они будут тем больше, чем

больше эти различия в значениях гидродинамических инвариантов.

Для сополимеров МВАА–сo–МВАС $_{12}$ H $_{25}$ · HI, отнесенных к квази-гомологическому ряду, экспериментально полученное значение гидродинамического инварианта A_0 составило $A_0 = (2.8 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ г см 2 /с 2 К моль $^{1/3}$ и заметно отличается от теоретического значения, полученного при канонических значениях параметров P_0 и Φ_0 . В связи с этим равновесную жесткость цепей оценили при значениях параметров Флори $\Phi_0 = 2.36 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ и $P_0 = 6.20$. На рис. 4 приведены соответствующие построения Грэя–Блумфельда–Хирста. Величина сегмента Куна $A = (21 \pm 4) \times 10^{-8}$ см, гидродинамический диаметр $d = (10 \pm 7) \times 10^{-8}$ см. Данные обрабатывали как единое целое, т.е. прямая проведена по 12 точкам.

Сравним полученные результаты для исследованного сополимера МВАА–сo–МВАС $_{12}$ H $_{25}$ · HI с результатами уточненной оценки равновесной жесткости макромолекул исходного линейного гомополимера ПМВАА, изученного в водных растворах [35]. Оценку проводили для полимеров с высокими ММ (в интервале $52 < M \times 10^{-3} < 540$), в цепях которых проявляются объемные взаимодействия. Ранее [35] равновесную жесткость оценивали во всем интервале молекулярных масс, включая область малых ММ, где отсутствуют объемные взаимодействия. Для высокомолекулярной серии ПМВАА величина $A_0 = (3.2 \pm 0.1) \times 10^{-10}$ г см 2 /с 2 К моль $^{1/3}$, поэтому при расчете использовали значения параметров Флори для поступательного и вращательного трений $P_0 = 5.3$ и $\Phi_0 = 1.9 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$ соответственно. По данным поступательного трения $A_f = (33 \pm 3) \times 10^{-8}$ см, $d_f = (2 \pm 2) \times 10^{-8}$ см, из данных по вращательному трению $A_\eta = (29 \pm 1) \times 10^{-8}$ см, $d_\eta = (5 \pm 1) \times 10^{-8}$ см. Средние оценки для молекул исходного гомополимера ПМВАА: $A = (31 \pm 2) \times 10^{-8}$ см и $d = (3 \pm 2) \times 10^{-8}$ см.

Таким образом, длина сегмента Куна молекул ПМВАА заметно больше, чем для изученных гребнеобразных сополимеров МВАА–сo–МВАС $_{12}$ H $_{25}$ · HI. Это свидетельствует о более компактной форме цепей сополимеров, имеющих одновременно больший гидродинамический диаметр за счет наличия компактизованных гидрофобных боковых групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сополимеры МВАА–сo–МВАС $_{12}$ H $_{25}$ · HI (85 : 15 мол. %) в 0.1 М NaCl растворе можно дифференцировать по степени гидрофобности, используя вискозиметрические данные в координатах зависимости натурального логарифма $\ln \eta_r$ от сте-

пени разбавления $c[\eta]$. Значение второй производной B_2 зависимости $\ln \eta_r$ от $c[\eta]$ и параметр Крэмера k_K ($B_2 \approx k_K$ при бесконечном разбавлении $c \rightarrow 0$) являются мерой гидрофобности полимеров.

Значение B_2 должно иметь одинаковое значение в полимер-гомологическом ряду. Для изученных МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI в 0.1 М NaCl наблюдается система вогнутых зависимостей с различными значениями $B_2 > 0$ для разных сополимеров. Таким образом, серия сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI не является гомологическим рядом.

Чем больше значение B_2 , тем сильнее проявляются гидрофобные взаимодействия между гидрофобными группами одной макромолекулы МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI в 0.1 М NaCl.

В органо-солевом растворителе ДМФА+0.1 М LiCl величина B_2 имеет отрицательное значение для всех сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI, так же, как и для гомополимеров ПМВАА в водном растворе, и для сополимеров МВАА-*co*-МВА в водно-солевом растворе. В этих условиях ассоциативные взаимодействия в цепях сополимера МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI не проявляются. Одинаковая отрицательная величина B_2 для серии сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI в органическом растворителе свидетельствует о том, что неравномерное распределение алифатических боковых групп в статистическом гребнеобразном сополимере не может быть детектировано в термодинамически хорошем растворителе как для водорастворимой основной цепи, так и для боковой алифатической, т.е. в отсутствие гидрофобных взаимодействий. Иными словами, в таких условиях основная и боковые цепи сополимера теряют свою индивидуальность, т.е. амфифильные сополимеры не отличаются от полимергомологов, хотя ими не являются. При этом и амфифильный МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI, и полимеры ПМВАА и МВАА-*co*-МВА · HCl, не имеющие гидрофобных компонентов, демонстрируют практически одно и то же значение B_2 .

Для квази-гомологического ряда, сформированного из сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI с близкими значениями B_2 , получены зависимости Куна-Марка-Хаувинка-Сакурады.

Равновесную жесткость макромолекул МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI оценили по уравнению Грэя-Блюмфельда-Хирста. Длина сегмента Куна $A = 21 \pm 4 \times 10^{-8}$ см, гидродинамический диаметр $d = 10 \pm 7 \times 10^{-8}$ см.

Длина сегмента Куна изученных молекул гребнеобразных сополимеров МВАА-*co*-МВАС₁₂H₂₅ · HI заметно меньше, чем для цепей исходного гомополимера ПМВАА. Это свидетельствует о бо-

лее компактной форме цепей сополимеров. В то же время их гидродинамический диаметр заметно больше за счет боковых групп, компактизованных ("скукожившихся") в водном растворе у основной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 122012100171-8 (Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Winnik M.A., Yekta A. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 2. № 4. P. 424.
2. Rubinstein M., Dobrynin A.V. // *Trends Polym. Sci.* 1997. V. 5. P. 181.
3. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 3. P. 915.
4. Senan C., Meadows J., Shone P.T., Williams P.A. // *Langmuir.* 1994. V. 10. № 7. P. 2471.
5. Wolff C., Silberberg A., Priel Z., Layec-Raphalen M.N. // *Polymer.* 1979. V. 20. № 3. P. 281.
6. *Associative Polymers in Aqueous Media* / Ed. by J.E.Glass. Washington: Am. Chem. Soc., 2000.
7. Imai S., Hirai Y., Nagao C., Sawamoto M., Terashima T. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. № 2. P. 398.
8. Hattori G., Hirai Y., Sawamoto M., Terashima T. // *Polym. Chem.* 2017. V. 8. № 46. P. 7248.
9. Li L., Raghupathi K., Song C., Prasad P., Thayumanaavan S. // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. № 88. P. 13417.
10. Esquenet C., Terech P., Boué F., Buhler E. // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 9. P. 3583.
11. Rinaudo M. // *Carbohydr. Polymers.* 2011. V. 83. № 3. P. 1338.
12. Lopez C.G., Colby R.H., Cabral J.T. // *Macromolecules.* 2018. V. 51. № 8. P. 3165.
13. Ma Y., Cao T., Webber S.E. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 6. P. 1773.
14. Yusa S.-i., Sakakibara A., Yamamoto T., Morishima Y. // *Macromolecules.* 2002. V. 35. № 27. P. 10182.
15. Ordanini S., Cellesi F. // *Pharmaceutics.* 2018. V. 10. № 4. P. 209.
16. Wang X., Li L., He W., Wu C. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. № 19. P. 7327.
17. Kanno R., Tanaka K., Ikami T., Ouchi M., Terashima T. // *Macromolecules.* 2022. V. 55. № 12. P. 5213.
18. Pabon M., Corpart J.-M., Selb J., Candau F. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 84. № 7. P. 1418.
19. Kujawa P., Audibert-Hayet A., Selb J., Candau F. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 1. P. 384.
20. Abdala A.A., Wu W., Olesen K.R., Jenkins R.D., Tonelli A.E., Khan S.A. // *J. Rheol.* 2004. V. 48. № 5. P. 979.
21. Chassenieux C., Nicolai L., Benyahia L. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 16. № 1. P. 18.
22. Jiang N., Zhang H., Tang P., Yang Y. // *Macromolecules.* 2020. V. 53. № 9. P. 3438.

23. Neal T.J., Beattie D.L., Byard S.J., Smith G.N., Murray M.W., Williams N.S.J., Emmett S.N., Armes S.P., Spain S.G., Mykhaylyk O.O. // *Macromolecules*. 2018. V. 51. № 4. P. 1474.
24. Kawata T., Hashidzume A., Sato T. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 4. P. 1174.
25. Ueda M., Hashidzume A., Sato T. // *Macromolecules*. 2011. V. 44. № 8. P. 2970.
26. *Macromolecular Self-Assembly* / Ed. by L. Billon, O. Borisov. Hoboken: Wiley, 2016.
27. Dobrynin A.V., Rubinstein M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 21. P. 8097.
28. Limberger R.E., Potemkin I.I., Khokhlov A.R. // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 22. P. 12023.
29. Vasilevskaya V.V., Markov V.A., ten Brinke G., Khokhlov A.R. // *Macromolecules*. 2008. V. 41. № 20. P. 7722.
30. Zhang Z., Huang C., Weiss R.A., Chen Q. // *J. Rheol.* 2017. V. 61. № 6. P. 1199.
31. Zhang Z., Chen Q., Colby R.H. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 16. P. 2961.
32. Gosteva A., Gubarev A.S., Dommes O., Okatova O., Pavlov G.M. // *Polymers*. 2023. V. 15. № 4.
33. Pavlov G.M., Gosteva A.A. // *Polymer Science A*. 2022. V. 64. № 6. P. 586.
34. Pavlov G.M., Gosteva A.A., Okatova O.V., Dommes O.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. № 15. P. 2325.
35. Pavlov G.M., Okatova O.V., Mikhailova A.V., Ulyanova N.N., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromol. Biosci.* 2010. V. 10. № 7. P. 790.
36. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. // *Высокомолек. соед. Б*. 1977. V. 19. № 4. P. 251.
37. Schuck P. // *Biophys. J.* 2000. V. 78. № 3. P. 1606.
38. Tsvetkov V.N. // *Rigid-Chain Polymers: Hydrodynamic and Optical Properties in Solution*. New York: Plenum Press, 1989.
39. Лавренко П.Н., Окатова О.В. // *Высокомолек. соед. А*. 1977. V. 19. № 11. P. 2640.
40. Lavrenko V.P., Gubarev A.S., Lavrenko P.N., Okatova O.V., Pavlov G.M., Panarin E.F. // *Ind. Lab. Materials Diagnostics*. 2013. V. 79. P. 33.
41. Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.
42. Pavlov G.M., Perevyazko I.Y., Okatova O.V., Schubert U.S. // *Methods*. 2011. V. 54. № 1. P. 124.
43. Pavlov G.M. *Different Levels of Self-Sufficiency of the Velocity Sedimentation Method in the Study of Linear Macromolecules Analytical Ultracentrifugation Instrumentation, Software, and Applications* / Ed. by S. Uchiyama, F. Arisaka, W.F. Stafford, T. Laue. Tokyo: Springer 2016.
44. Huggins M.L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. V. 64. № 11. P. 2716.
45. Kraemer E.O. // *Industr. Eng. Chem.* 1938. V. 30. № 10. P. 1200.
46. Concentration Dependence of the Viscosity of Dilute Polymer Solutions: Huggins and Schulz-Blaschke Constants. In *The Wiley Database of Polymer Properties* / Ed. by C. Schöff. Hoboken: Wiley, 2003.
47. 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. Amsterdam: Elsevier, 2021. Ch. 6.
48. Dommes O.A., Okatova O.V., Kostina A.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F., Pavlov G.M. // *Polymer Science C*. 2017. V. 59. № 1. P. 125.
49. Gray H.B., Bloomfield V.A., Hearst J.E. // *J. Chem. Phys.* 1947. V. 46. P. 1493.
50. Pavlov G.M. // *Eur. Phys. J. E*. 2007. V. 22. № 2. P. 171.
51. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
52. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules*. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
53. Yamakawa H., Fujii M. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
54. Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Y. // *Structure of Macromolecules in Solution*. Boston: The National Lending Library for Science and Technology, 1971.
55. Zimm B.H. // *Macromolecules*. 1980. V. 13. № 3. P. 592.
56. Garcia de la Torre J.G., Jimenez A., Freire J.J. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. № 1. P. 148.
57. Garcia de la Torre J.G., Martínez L.M., Tirado M., Freire J. // *Macromolecules*. 1984. V. 17. № P. 2715.
58. Oono Y. // *Adv Chem Phys*. 1985. V. 61. № P. 301.