

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2011, том 53, № 5, с. 659–667

РАСТВОРЫ

УДК 541.64:539.199:532(73+51)

СИНТЕЗ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИ(N-АКРИЛОИЛ-11-АМИНОУНДЕКАНОВОЙ) КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ¹

© 2011 г. Н. В. Цветков*, Л. Н. Андреева**, И. М. Зорин***, С. В. Бушин**, Е. В. Лебедева*, И. А. Стрелина**, М. А. Безрукова**, А. А. Лезов*, И. А. Макаров***, А. Ю. Билибин***

* Санкт-Петербургский государственный университет.

Физический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

** Учреждение Российской академии наук

Институт высокомолекулярных соединений РАН

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

*** Санкт-Петербургский государственный университет.

Химический факультет

198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26

Поступила в редакцию 05.07.2010 г.

Принята в печать 02.12.2010 г.

Образцы поли(N-акрилоил-11-аминоундекановой) кислоты синтезированы в растворах мономера, находящегося как в мицеллярном, так и в немиецеллярном состоянии. Показана возможность получения полимерных ионогенных ПАВ различной ММ путем вариации концентрации полимеризующегося ПАВ или ионной силы раствора. Проведены детальные исследования полученного полимера методами молекулярной гидродинамики (вискозиметрия, изотермическая диффузия, скоростная седиментация), динамического светорассеяния, ГПХ, сканирующей зондовой микроскопии. Подробно изучена растворимость полимера в различных растворителях и обнаружена его склонность к ассоциированию в растворах в ДМФА. В смешанном растворителе диоксан–циклогексанол определены равновесная жесткость макромолекул, характеризующаяся длиной сегмента Куна $A = 100 \times 10^{-8}$ см, и эффективный гидродинамический диаметр.

Полимеры, макромолекулы которых способны образовывать внутри- или межмакромолекулярно организованные структуры, например мицеллы, привлекают внимание исследователей в области науки о высокомолекулярных соединениях. Это объясняется тем, что способность к самоорганизации характерна для большинства биополимеров, а также может служить основой для создания над- и супрамолекулярных структур как основы молекулярных устройств. Особый интерес в этом плане представляют полимерные ион-

ные ПАВ, молекулы которых могут существовать в подходящих растворителях как в форме организованных мицелл, отличающихся от мицелл низкомолекулярных ионных ПАВ отсутствием динамического обмена между дисперсной фазой и дисперсионной средой, так и в форме статистического клубка. В первом случае полярные ионогенные группы локализованы на периферии мицеллы, а во втором – в объеме макромолекулярного клубка.

Полимерные ПАВ в настоящее время вызывают значительный интерес с точки зрения большого потенциала их практического применения [1, 2] – от компонентов псевдостационарной фазы в мицеллярной хроматографии [3–5] и носителей лекарственных препаратов [6–8] до “строительных блоков” в молекулярном дизайне наночастиц

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 09-03-00489 и 09-03-00968).

E-mail: N.Tsvetkov@mail.ru (Цветков Николай Викторович).

и наноструктурированных полимерных материалов [9–12]. Поли(*N*-акрилоил-11-аминоундекановая кислота) (ПААУК) и ее натриевая соль являются одними из возможных кандидатов на роль молекулярных сердечников при конструировании наночастиц с функциональными группами на поверхности.

Синтез акрилоил-аминоундекановой кислоты (ААУК) впервые упоминается в патенте США 1959 г. [13], полимеризация натриевой соли ААУК и некоторых аналогов исследовалась в 1989–1996 гг. [14–22], и, наконец, ряд работ последнего времени [23–28] посвящен изучению структурообразования в растворах натриевых солей ААУК, амидов ААУК и альфа-аминокислот, а также соответствующих полимеров.

В данной работе осуществлена полимеризация ААУК и ее натриевой соли ААУК-*Na* в различных условиях, главным образом, в мицеллярной фазе в воде при различных концентрациях мономера в диапазоне 0.3–10 мас. %, в растворах фонового электролита *KCl* с концентрацией до 3 моль/л и в молекулярно-дисперсных растворах ААУК в ДМФА и ТГФ. Полимеры во всех случаях были выделены в форме поликислоты ПААУК.

Цель работы – отработка методов синтеза ПААУК и ее исследование различными физико-химическими методами для определения конформационных характеристик макромолекул в немиецеллярной форме в различных органических растворителях. В качестве экспериментальных методов исследования использовали поступательную диффузию, скоростную седиментацию, вискозиметрию, динамическое светорассеяние, ГПХ и масс-спектрометрию с матрично-активированной лазерной десорбцией–ионизацией (МАЛДИ).

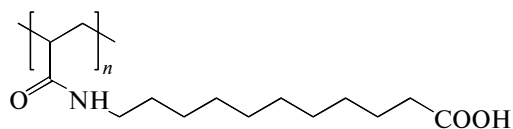
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

11-аминоундекановую кислоту (“Acros Organics”, США), акрилоил хлорид (“Merck”, Германия), персульфат аммония (х.ч.) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по стандартным методикам. Вискозиметрические измерения выполняли при 25°C в микровискозиметре “Cannon-Ubbelohde” (диаметр капилляра 0.26 мм) и вискозиметрах Освальда.

АСМ-изображения получали на приборе “Veeco diNanoscope V” в полуконтактном режиме с кантилевером RTESP. Поверхность слюды готовили, удаляя ее верхний слой при помощи липкой ленты. Раствор полимера (0.1 мг/мл) наносили на слюду, выдерживали 2 мин, избыток раствора удаляли центрифугированием (3×10^3 об/мин, 1 мин), либо слюду помещали в исследуемый раствор на 2 мин, после чего споласкивали 3 раза чистым растворителем и 2 раза ацетоном. Высуши-

вали в эксикаторе над серной кислотой в течение суток.

Мономер ААУК синтезировали по ранее опубликованной методике [29]. Его критическая концентрация мицеллообразования в воде составила 0.12 г/л. Приведена структура мономерного звена ПААУК



Полимеризацию в молекулярно-дисперсном растворе ААУК в ДМФА проводили в течение 2 ч при 75°C и концентрации мономера 27 мас. % в присутствии 0.4 мас. % ДАК. Полимер выделяли осаждением в 0.5 N *HCl*, промывали водой и высушивали в эксикаторе при атмосферном давлении над серной кислотой.

Полимеризацию в мицеллярном растворе в воде [29] проводили при 60°C в течение получаса при концентрации мономера (в форме *Na*-соли) 0.3–5.0 мас. % в присутствии 0.1% персульфата аммония. Полимер выделяли аналогичным образом. Конверсия мономера во всех случаях составляла не менее 98% (по данным спектроскопии ПМР).

Исследование полимеров методом ГПХ выполняли на хроматографе “Shimadzu LC20” в смеси диоксан (ДО)–циклогексанол (ЦГ) с объемным соотношением 1 : 1 и использованием полистирольных стандартов (10^6 , 3×10^5 , 7×10^4 , 10^4 , 5×10^3) при скорости 0.4 мл/мин и температуре 70°C на колонке “TSK-Gel HR5000”. Детальное описание примененных нами методов поступательной диффузии, скоростной седиментации и динамического светорассеяния можно найти в работах [30–32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Отработка методов синтеза и первоначальная характеристика образцов

Несмотря на довольно большое количество работ, полимеризацию в растворах мицеллообразующих мономеров нельзя назвать достаточно изученным процессом. Неоднократно показано [15, 33–36], что полимеризация мицеллообразующих мономеров, содержащих двойную связь в гидрофобной части молекулы, протекает быстро и с высокой степенью превращения при крайне низких концентрациях мономера, но выше ККМ-1, обычно составляющей десятые или даже сотые доли процента. Подобная эффективность полимеризации обусловлена высокой локальной концентрацией двойных связей в ядре мицеллы; даже в разбавленном мицеллярном растворе локальная концентрация полимеризуемых групп приближа-

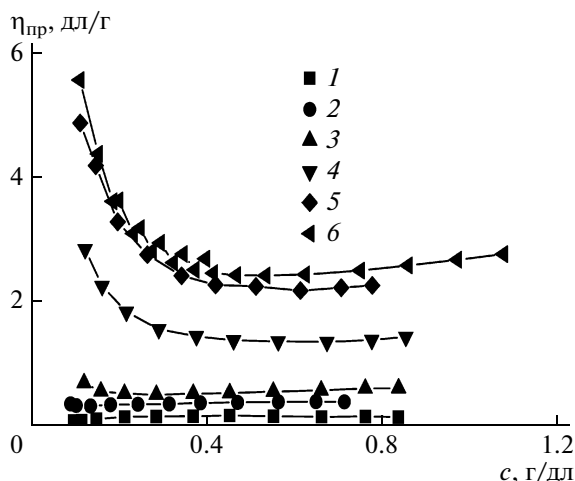


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{пр}$ в ДМФА для образцов ПААУК, полученных при $c = 0.3$ (1), 0.6 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5) и 6% (6).

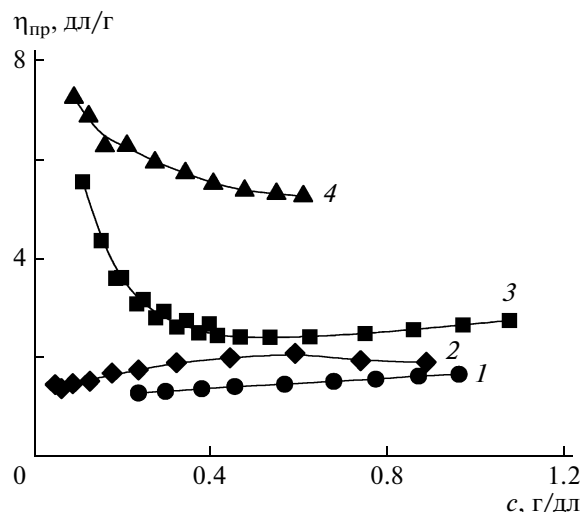


Рис. 2. Концентрационные зависимости $\eta_{пр}$ ПААУК (5%) в уксусной кислоте (1), ТГФ + 10% воды (2), ДМФА (3) и ДМСО (4).

ется к концентрации таковых в блоке мономера. На этом определенность заканчивается. Главный вопрос о соотношении числа агрегации мономера и степени полимеризации продукта остается открытым. В данном случае следует рассматривать соотношение скорости роста цепи, обмена единичными молекулами мономера между мицеллой и молекулярно-дисперсным раствором [36, 37], а также механизм обрыва цепи. Ясно, что макромолекулы полимера, полученного путем полимеризации в растворе мицеллообразующего мономера, в общем случае не должны быть идентичны мицеллам мономера ни по форме, ни по степени полимеризации – числу агрегации [36]. Можно ожидать лишь некоторой корреляции между характеристиками мицелл мономера и свойствами продукта полимеризации. В настоящей работе мы не ставили цель внести ясность в этот вопрос. Однако четко прослеживается зависимость степени полимеризации синтезируемого полимера от брутто-концентрации мономера в мицеллярном растворе. С увеличением концентрации мономера выше ККМ-2 возрастают размер и количество цилиндрических мицелл, везикул (для ААУК- Na сообщается о формировании и того, и другого [23]) и прочих возможных агрегатов, а также скорость обмена между мицеллами и раствором (в силу возрастания концентрации мицелл). С увеличением ионной силы раствора ММ полимера также возрастает.

Все полимеры, полученные как в мицеллярном, так и в молекулярно-дисперсном растворе, были охарактеризованы методом вискозиметрии в ДМФА. Вискозиметрия ПААУК в ДМФА использовалась как первичная характеристика полимеров. На рис. 1 показан ход зависимости при-

веденной вязкости от концентрации для полимеров, полученных при различной концентрации мономера. В ДМФА практически все образцы проявляют эффект полиэлектролитного набухания, обусловленный наличием карбоксильных и амидных групп в каждом звене. В ледяной уксусной кислоте и растворах ДМФА, содержащих 5% хлорида лития, эффект полиэлектролитного набухания подавлен. Полиэлектролитный эффект не наблюдается также в растворах низкомолекулярных образцов ПААУК (степень полимеризации меньше 70). Результаты вискозиметрических исследований в ДМФА и других растворителях представлены на рис. 2. Эти данные свидетельствуют о значительном влиянии условий синтеза полимера на его ММ.

ММ полученных полимеров были измерены методами изотермической диффузии, динамического светорассеяния, скоростной седиментации, вискозиметрии, ГПХ, а для низкомолекулярных образцов – методом МАЛДИ–масс-спектрометрии. Из данных по ГПХ (табл. 1) видно, что ММ полимера возрастает с увеличением концентрации мономера при проведении полимери-

Таблица 1. Влияние концентрации мономера при полимеризации в воде на ММ образцов по данным ГПХ в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1

$c, \%$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
0.3	5.9–7.9	8.1–9.8	1.23–1.45
0.4	14.5	21.6	1.47
1.0	11.9–18.4	15.4–21.1	1.20–1.30
5.0	73.5–77.3	102.6–133.1	1.40–1.72

Таблица 2. Характеристики ПААУК в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	dn/dc	$D \times 10^7$, см ² /с	$D\eta_0 \times 10^9$, см ² /с	$D\eta_0(\text{св}) \times 10^9$, см ² /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$
2	1.62	0.110	0.44	1.4	1.4	310
3*	1.31	0.071	0.47	1.6	1.6	190
4	1.29	0.068	0.45	1.5	1.4	210
5	0.82	0.063	1.31	4.1	—	20
6	0.81	—	0.72	2.4	—	45
7	0.77	0.093	1.41	4.4	—	15
8	0.32	0.065	—	—	7.6**	6

* $S = 0.63$ ед. Сведберга, $M_{SD} = 190 \times 10^{-3}$, $A_0 = 3.25 \times 10^{10}$ эрг/К.

** Наиболее низкомолекулярный пик.

зации в мицелярной фазе, а также при увеличении концентрации фонового электролита. В табл. 1 приведены данные для основного пика. Во всех образцах, по данным ГПХ, присутствует также незначительная доля фракции с $M < 3 \times 10^3$.

Отметим, что гель-хроматографический анализ полимеров типа ПААУК–ПААУК–Na в литературе представлен достаточно широко [5, 15, 16, 18, 26]. Однако анализ этих данных показывает, что они нуждаются в корректировке, так как были получены на единичных образцах, а не на сериях полимергомологов со значимыми различиями ММ образцов. Кроме того, использованные методы либо не дают абсолютные значения ММ (ГПХ), либо на их результаты могут влиять агрегация макромолекул и полиэлектролитные эффекты. Нами были воспроизведены литературные методики анализа ПААУК методом ГПХ в ДМФА на образцах, имеющих $M = (8-300) \times 10^3$, определенные независимыми методами (МАЛДИ–масс-спектрометрия, диффузия–вискозиметрия в различных растворителях, седиментация, светорассеяние). Для всех этих образцов получены (с небольшими отличиями) значения кажущихся $M \sim 10^6$, что хорошо согласуется с литературными данными [15, 16, 18, 26]. Только тщательный подбор растворителя (с использованием данных изотермической диффузии и светорассеяния) и условий хроматографического разделения позволил получить достаточное соответствие и согласованность данных ГПХ с данными других аналитических методов. Результаты светорассеяния, изотермической диффузии и седиментации в ДМФА свидетельствуют о том, что полимеры ПААУК в этом растворителе склонны к ассоциации, что детально исследовано нами и обсуждается ниже.

Таким образом, на первоначальном этапе работы нами была показана возможность получения полимеризованных мицелл (полимерных ПАВ) различных ММ путем вариации концентрации полимеризующегося ПАВ или ионной си-

лы раствора, при этом синтезированные полимеры характеризовались достаточно узким ММР.

Гидродинамические и конформационные свойства ПААУК

После обработки подходов к синтезу ПААУК методами молекулярной гидродинамики (поступательной диффузии, седиментации, вискозиметрии) и динамического светорассеяния исследовано 8 образцов полимера, полученного полимеризацией мономера в мицелярном растворе в воде.

Исследования проводили в ДМФА с добавлением соли LiCl различной концентрации для подавления полиэлектролитных эффектов и в смеси ДО + ЦГ с объемным соотношением 1 : 1, где полиэлектролитные эффекты не наблюдались. ММ для ряда образцов найдены по константам седиментации s и коэффициентам поступательной диффузии D (M_{SD}). Это позволило определить значения гидродинамического инварианта

$$A_0 \equiv \frac{\eta_0 D (M[\eta])^{1/3}}{T}, \quad (1)$$

где η_0 – вязкость растворителя, $[\eta]$ – характеристическая вязкость, T – температура. Значения A_0 , равные 3.26×10^{-10} (ДО + ЦГ), 2.66×10^{-10} (ДМФА + 0.1 М LiCl) и 3.06×10^{-10} эрг/К (ДМФА + 0.3 М LiCl), были использованы для определения $M_{D\eta}$ по приведенному выше соотношению. Результаты гидродинамических исследований представлены в табл. 2–4, где для ряда образцов приведены значения $D\eta_0(\text{св})$, найденные методом динамического светорассеяния. Видно, что они хорошо коррелируют с результатами, полученными методом изотермической диффузии.

Сравнение $M_{D\eta}$ для одних и тех же образцов в разных растворителях (рис. 3; табл. 2–4) показало, что для высокомолекулярных образцов полимера молекулярные массы в ДО + ЦГ и

Таблица 3. Характеристики ПААУК в ДМФА + 0.1 М LiCl

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	dn/dc	S , ед. Сведберга	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$D\eta_0 \times 10^9$, см ² /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
3*	1.77	0.073	2.6	0.83	380	0.9	390	2.68
4	1.72	—	2.5	1.05	230	1.2	340	2.85
5	1.01	0.055	2.37	0.97	300	1.1	270	2.43
6	0.90	0.072	2.5	1.16	260	1.3	230	2.64
7	1.05	0.079	2.37	1.06	270	1.2	260	2.57
8	0.31	0.076	2.06	2.34	110	2.6	90	2.77

* $D\eta_0$ (св) = 1.1×10^9 см²/с.

Таблица 4. Характеристики ПААУК в ДМФА + 0.3 М LiCl

Образец, №	$[\eta]$, дл/г	dn/dc	S , ед. Сведберга	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$D\eta_0 \times 10^9$, см ² /с	$D\eta_0$ (св) $\times 10^9$, см ² /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
2	1.79	0.034	2.1	0.87	290	1.1	1.3	300	2.9
3	1.77	0.068	—	1.12	—	1.4	—	260	—
4	1.62	0.054	2.1	1.42	190	1.8	—	210	4.18
6	0.90	0.066	1.95	1.59	150	2.1	1.5	140	3.54
7	0.94	0.067	1.8	1.06	220	1.4	1.4	180	2.38
8	0.32	0.067	—	1.47	—	1.9	1.8	80	—

ДМФА + LiCl в пределах погрешности совпадают, а для низкомолекулярных образцов — существенно различаются. Степень ассоциации полимера в ДМФА ослабевает с увеличением $M_{D\eta}$, определенной в смешанном растворителе ДО + ЦГ, и с повышением содержания LiCl.

Как видно на рис. 4 и в табл. 2–4, характеристические вязкости одних и тех же образцов в ДМФА + LiCl и ДО + ЦГ близки между собой для

неассоциированных и ассоциированных частиц. Рассматривая ассоциированные частицы как сплошные эллипсоиды, можно воспользоваться представлениями, развитыми W. Kuhn, H. Kuhn и R. Simha [38, 39] для суспензии таких частиц в растворе. Согласно формуле

$$[\eta] = \frac{N_A V}{M} v(p) = \bar{V} v(p), \quad (2)$$

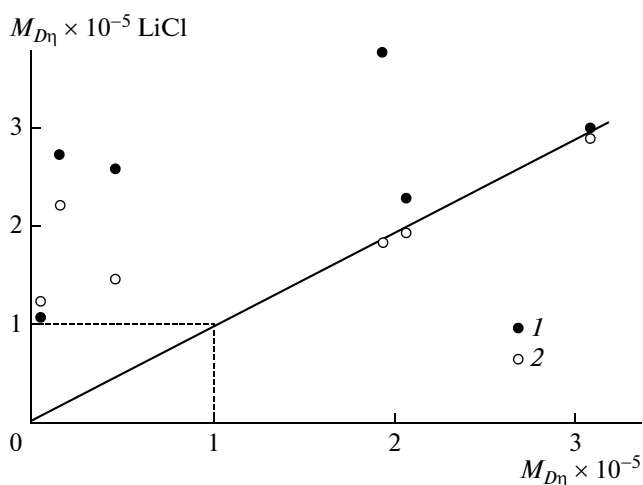


Рис. 3. Сравнение $M_{D\eta}$, найденных в смеси ДО + ЦГ и ДМФА + LiCl. Концентрация LiCl 0.1 (1) и 0.3 моль/л (2).

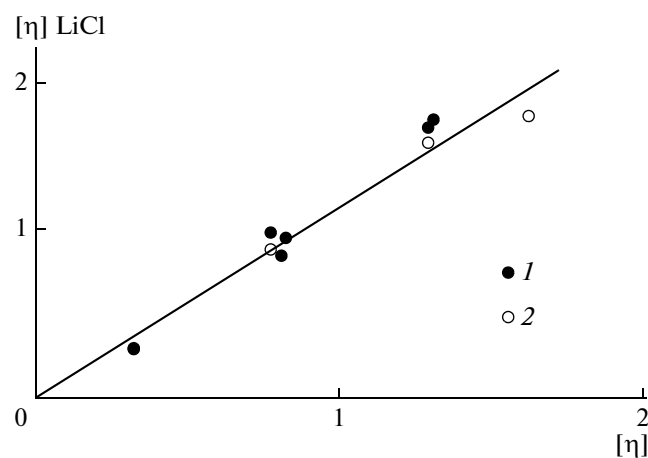


Рис. 4. Сравнение характеристической вязкости, измеренной в смеси ДО + ЦГ и ДМФА + LiCl. Концентрация LiCl 0.1 (1) и 0.3 моль/л (2).

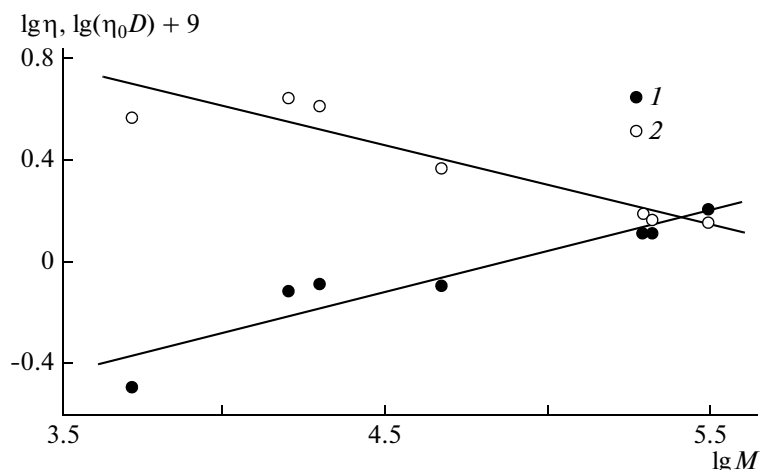


Рис. 5. Зависимости $\lg[\eta]$ (1) и $\lg(\eta_0 D)$ (2) от $\lg M_{D\eta}$ для ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

где V — объем частицы, $v(p)$ — функция асимметрии эллипсоидальной частицы, p — отношение осей эллипсоида, \bar{V} — удельный парциальный объем частицы, увеличение степени ассоциации сопровождается уменьшением степени асимметрии частиц, а соответственно, $v(p)$ и $[\eta]$. При этом не исключено, что за счет компактизации ассоциатов может меняться и второй сомножитель (в уравнении (2)).

На рис. 5 приведены зависимости $\lg[\eta]$ и $\lg(\eta_0 D)$ от $\lg M$. Уравнения Марка—Куна—Хаувинка для смеси ДО + ЦГ = 1 : 1 при 24°C в интервале $M = (52-308) \times 10^3$ (степени полимеризации от 20 до 1200) имеют вид

$$[\eta] = 0.028 \times M^{0.32} \text{ (дл/г)} \quad (3)$$

$$\eta_0 D = 2.51 \times 10^{-8} M^{-0.42}$$

Малые по модулю показатели степени этих уравнений для $[\eta]$ и $\eta_0 D$ типичны для компактных молекулярных клубков малой асимметрии (для молекул с большим эффективным гидродинамическим диаметром).

Анализ результатов гидродинамических исследований полимера в смешанном растворителе выполнен в рамках червеобразной модели макромолекулы [40–42].

На рис. 6 приведены зависимости $\eta_0 DM/RT$ и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{1/2}$. Множитель A_0/R введен для совмещения по оси ординат величин, рассчитанных из коэффициентов диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$. Обе зависимости укладываются на общую прямую согласно уравнению

$$\eta_0 DM/RT = (A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} =$$

$$= (PN_A)^{-1} (M_0/\lambda A)^{1/2} M^{1/2} +$$

$$+ (M_0/3\pi N_A \lambda) \times [\ln(A/d) - 1.0561], \quad (4)$$

где M_0 — ММ повторяющейся единицы цепи, $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см — длина повторяющейся единицы, A — длина сегмента Куна цепи, d — диаметр цепи, η_0 — вязкость растворителя, $P = 5.11$ — теоретическая константа, остальные величины имеют общепринятый смысл. Из наклона прямой получена длина сегмента Куна $A = 100 \times 10^{-8}$ см, а из отсекаемого отрезка (свободный член уравнения) — диаметр цепи $d = 95 \times 10^{-8}$ см. Полученное значение d для данной химической структуры велико, что может быть связано с большой погрешностью определения отсекаемого отрезка на оси абсцисс.

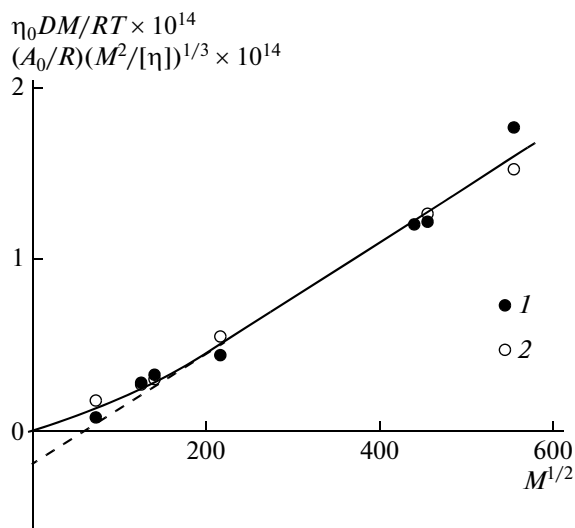


Рис. 6. Зависимости $\eta_0 DM/RT$ (1) и $(A_0/R)(M^2/[\eta])^{1/3}$ (2) от $M^{1/2}$ для ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

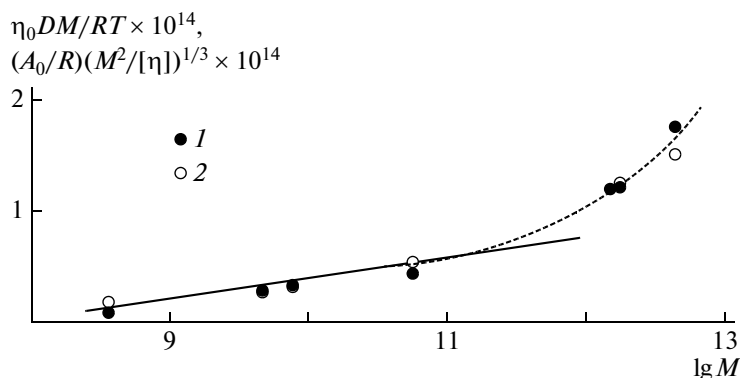


Рис. 7. Зависимости $\eta_0 DM/RT \times 10^{14}$ (1) и $(A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} \times 10^{14}$ (2) от $\ln M$ для образцов ПААУК в смеси ДО + ЦГ.

Как следует из табл. 2, ряд образцов имеет невысокие ММ. Это позволяет для описания их гидродинамических свойств воспользоваться моделью слабоизогнутого цилиндра, которая является частным случаем обобщенной червеобразной цепи в области малых степеней свертнутости. По вискозиметрическим и диффузионным измерениям можно определить длину проекции мономерного звена цепи λ на направление вытянутости молекулы. Линейный участок полулогарифмических зависимостей $\eta_0 DM/RT \times 10^{14}$ и $(A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} \times 10^{14}$ от $\ln(M)$, приведенных на рис. 7, соответствует слабо вытянутой конформации молекулы в области малых ММ, описываемой линейным уравнением [43]

$$\eta_0 DM/RT = (A_0/R) \times (M^2/[\eta])^{1/3} = (M_L/3\pi N_A) [\ln(M) - \ln(M_L d) + 0.3863] \quad (5)$$

Из наклона линейного участка определена величина $M_L = M_0/\lambda = 1.02 \times 10^{10}$. При $M_0 = 255$ для λ получаем значение, равное 2.5×10^{-8} см, что совпадает с длиной повторяющейся единицы цепи. Диаметр макромолекулы, рассчитанный по свободному члену уравнения, $d = 45 \times 10^{-8}$ см. Это значение лучше согласуется с химическим строением ПААУК, нежели величина 95×10^{-8} , полученная выше.

Найденное значение A можно сравнить с результатами оценки этого параметра для гребнеобразного полидецилакрилата (ПДА). При такой же длине бокового радикала для ПДА $A = 55 \times 10^{-8}$ см из данных по поступательному трению в гептане и $A = 38 \times 10^{-8}$ см (гептан), 45×10^{-8} см (декалин) и 35×10^{-8} см (бутилацетат, θ -растворитель при 15°C) из вискозиметрических данных [44]. Таким образом, длина сегмента Куна ПААУК в 2 раза выше таковой для ПДА, что, возможно, связано с

влиянием амидных группировок в боковых заместителях ПААУК, приводящих к возрастанию равновесной жесткости основной макромолекулярной цепи.

Полимер ПААУК, синтезированный при $c = 5\%$ (образец 2), был исследован нами методом АСМ.

Картина адсорбции полимера при его нанесении из растворов в ДМФА сильно зависела от способа нанесения и плохо воспроизводилась от образца к образцу. Так, при нанесении методом выдерживания пластины слюды в растворе с последующим споласкиванием чистым растворителем удавалось наблюдать глобулярные объекты высотой 6–10 нм и радиусом основания 30–60 нм (рис. 8а), однако в образце всегда присутствовали и крупные частицы. При нанесении стандартным методом центрифугирования наблюдались кластеры частиц высотой 60–100 нм и радиусом основания до 300 нм (рис. 8б). Эти данные подтверждают склонность ПААУК к ассоциации в ДМФА. При нанесении на слюду из растворов в смешанном растворителе достаточно хорошо и равномерно по всей площади пластины воспроизводилась картина, приведенная на рис. 8в, характерной особенностью которой является наличие “проходных” цепей.

Объем частиц был рассчитан из данных АСМ в приближении сегмента шара при следующих параметрах: в ДМФА высота 6 нм, радиус основания 50 нм и объем 2.4×10^4 нм³ (рис. 8а), в ДМФА высота 70 нм, радиус основания 200 нм и объем 2.9×10^6 нм³ (рис. 8б), в смешанном растворителе высота 11 нм, радиус основания 50 нм и объем 4.4×10^4 нм³ (рис. 8в). Если принять плотность полимера 1 г/см³, то ММ частиц составит 3.9×10^5 (рис. 8а), 7.6×10^7 (рис. 8б) в ДМФА и 7.3×10^5 в смешанном растворителе (рис. 8в), что по порядку величины соответствует измеренным значениям. Средний радиус частицы, рассчитанный из ее

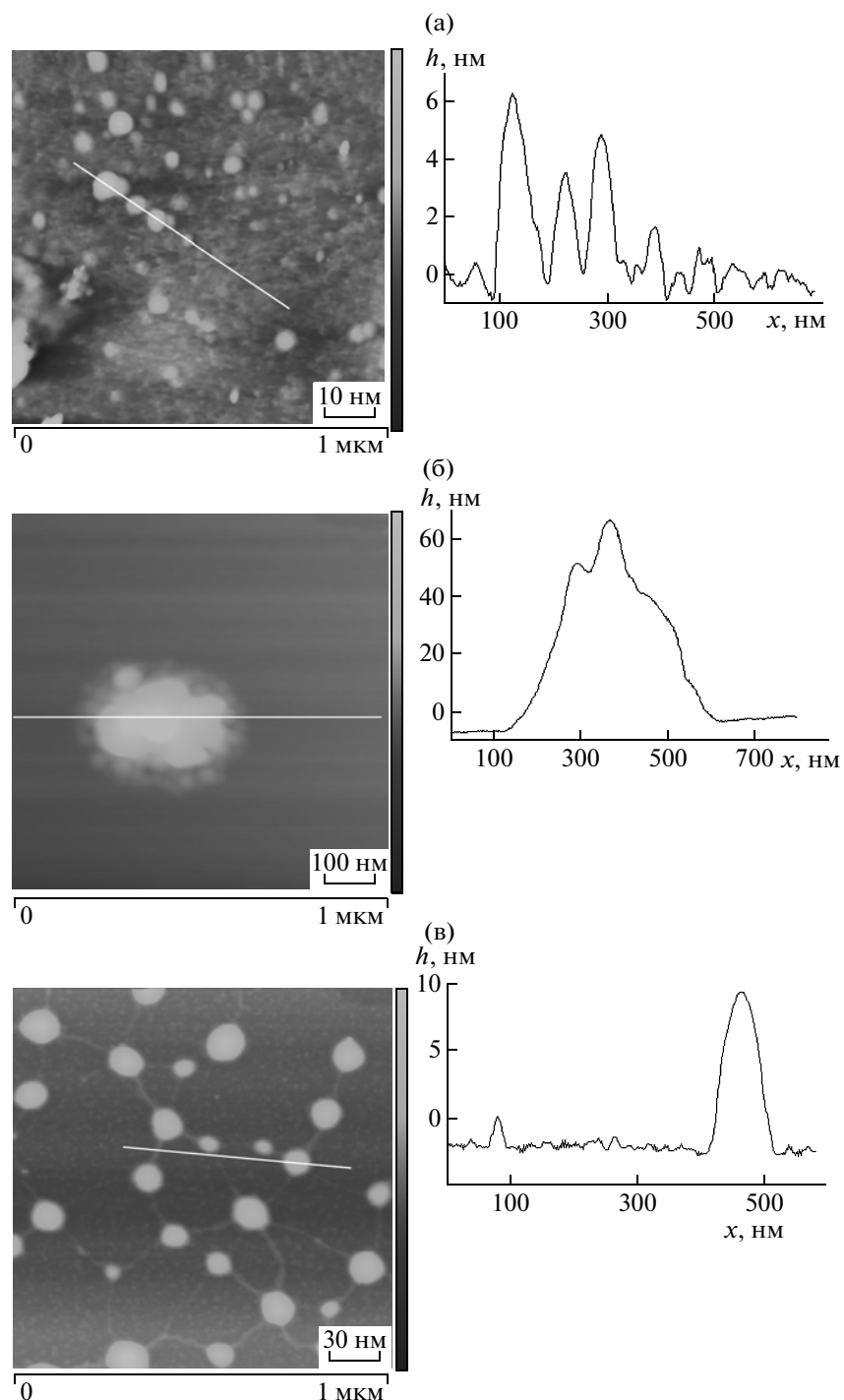


Рис. 8. АСМ-изображения ПААУК на слюде при нанесении из раствора в ДМФА (а, б) и смеси ДО + ЦГ (в).

объема в предположении сферической формы, равен 18 нм (рис. 8а – изолированная молекула) и 103 нм (рис. 8б – кластер) в ДМФА и 22 нм в смешанном растворителе (рис. 8в). Эти значения хорошо согласуются с оценками гидродинамического радиуса R_h ($R_h = 18$ нм в ДМФА + 0.3 М LiCl и 16 нм в ДО + ЦГ), полученными из данных по

поступательной диффузии и динамическому светорассеянию для того же образца.

Таким образом, в работе показана возможность получения в мицеллярном растворе полимерных ПАВ разной ММ. Детально исследована растворимость синтезированных полимеров в различных растворителях и показана склонность

макромолекул к ассоциированию. Определены основные конформационные параметры ПААУК (равновесная жесткость и эффективный гидродинамический диаметр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagai K. // Trends Polym. Sci. 1996. V. 4. № 4. P. 122.
2. Summers M., Elastoe J. // Adv. Colloid Int. Sci. 2003. V. 100–102. P. 137.
3. Wang J., Warner I.M. // Anal. Chem. 1994. V. 66. № 21. P. 3773.
4. Palmer C., McCarney J. // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1044. № 1–2. P. 159.
5. Fujimoto C., Fujise Y., Kawaguchi S. // J. Chromatogr. A. 2000. V. 871. № 1–2. P. 415.
6. Tian L., Yam L., Wang J., Tat H., Uhrich K.E. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. № 14. P. 2317.
7. Leydet A., Barthelemy P., Boyer B., Lamaty G., Roque J.P., Bousseau A., Evers M., Henin Y., Snoeck R., Ikeda S., Reymen D., De Clercq E. // J. Med. Chem. 1995. V. 38. № 13. P. 2433.
8. Leydet A., Barragan V., Boyer B., Montéro J.L., Roque J.P., Witvrouw M., Este J., Snoeck R., Andrei G., De Clercq E. // J. Med. Chem. 1997. V. 40. № 3. P. 342.
9. Yan F., Texter J. // Soft. Matter. 2006. V. 2. № 2. P. 109.
10. Gerber M.J., Walker L.M. // Langmuir. 2006. V. 22. № 3. P. 941.
11. Miller S.A., Ding J.H., Gin D.L. // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 338.
12. Hentze H.-P., Kaler E.W. // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 2003. V. 8. № 2. P. 164.
13. Medalia A.I., Freedman H.H. Pat. US2874151 USA. 1959.
14. Gan L.M., Chew C.H. // J. Dispersion Sci. Technol. 1984. V. 5. № 2. P. 179.
15. Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L., Teo H.H. // J. Macromol. Sci. A. 1989. V. 26. № 4. P. 663.
16. Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L. // Polym. Bull. 1989. V. 22. № 2. P. 123.
17. Yeoh K.W., Chew C.H., Gan L.M., Koh L.L., Ng S.C. // J. Macromol. Sci. A. 1990. V. 27. № 6. P. 711.
18. Gan L.M., Yeoh K.W., Chew C.H., Koh L.L., Tan T.L. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. № 1. P. 225.
19. Imae T., Chew C.H., Gan L.M. // Colloids Surf. 1991. V. 61. P. 75.
20. Yeoh K.W., Chew C.H., Tan T.L., Koh L.L. // Environ. Monitoring Assessment. 1991. V. 19. № 1–3. P. 215.
21. Kramer M.C., Farmer-Welch C.G., McCormick C.L. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 1. P. 999.
22. Kramer M.C., Welch C.G., Steger J.R., McCormick C.L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 15. P. 5248.
23. Roy S., Dey J. // Langmuir. 2003. V. 19. № 23. P. 9625.
24. Roy S., Dey J. // Langmuir. 2005. V. 21. № 23. P. 10362.
25. Nayak R.R., Roy S., Dey J. // Polymer. 2005. V. 46. № 26. P. 12401.
26. Nayak R.R., Roy S., Dey J. // Colloid Polym. Sci. 2006. V. 285. № 2. P. 219.
27. Roy S., Dey J. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2006. V. 79. № 1. P. 59.
28. Roy S., Dey J. // J. Colloid. Int. Sci. 2007. V. 307. № 1. P. 229.
29. Zorin I.M., Reznichenko T.S., Bilibin A.Y. // Polym. Bull. 2006. V. 57. № 1. P. 57.
30. Цветков Н.В., Филиппов С.К., Кудрявцева Т.М., Иванова В.О., Шифрина З.Б., Аверина М.С., Фирсова Н.В., Русанов А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 4. С. 692.
31. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
32. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
33. Егоров В.В., Батракова Е.В., Ксенофонтова О.Б., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1854.
34. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
35. Egorov V.V. // J. Polym. Sci. A. 1995. V. 33. № 10. P. 1727.
36. Hamid S., Sherrington D. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986. № 12. P. 936.
37. Walker L.M., Kuntz D.M. // Curr. Opin. Colloid Int. Sci. 2007. V. 12. № 3. P. 101.
38. Kuhn W., Kuhn H. // Helf. Chim. Acta. 1945. V. 28. № 7. P. 1533.
39. Simha R. // J. Phys. Chem. 1940. V. 44. № 1. P. 25.
40. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
41. Yamakawa H. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 3. P. 692.
42. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
43. Narisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 407.
44. Цветков В.Н., Андреева Л.Н., Корнеева Е.В., Лавренко П.Н., Платэ Н.А., Шibaев В.П., Петрухин Б.С. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2226.