

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНИРОВАННЫХ ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ ПОЛИМЕРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© 2023 г. Н. П. Евлампиева^{а,*}, О. С. Везо^а, М. А. Слюсаренко^а, А. С. Губарев^а, Ю. А. Симонова^б, И. В. Еременко^б, М. А. Топчий^б, Л. М. Тимофеева^{б,**}

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

^бИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

*e-mail: n.yevlampieva@spbu.ru

**e-mail: timofeeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 29.06.2023 г.

Принята к публикации 20.07.2023 г.

Протонированные диаллиламмониевые полимеры занимают особое место среди катионных электролитов благодаря ряду свойств, в том числе таких, как высокая антимицробная активность, включающая активность против микобактерий туберкулеза. Для их практического применения требуются хорошо охарактеризованные образцы полимеров. В данной работе протонированные вторичные полидиаллиламины на основе диаллиламмоний трифторацетата синтезированы радикальной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации в присутствии 2-[(этоксикарбонотиоил)сульфанил]уксусной кислоты. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что макромолекулы содержат дитиокарбонильную концевую группу, которая улучшает растворимость полимера в неводных средах, в частности в метаноле. Полученные полимеры исследованы методами гидродинамики и динамического светорассеяния, определены молекулярная масса и гидродинамические параметры макромолекул. Их сравнение с полимерами того же ряда, синтезированными классической радикальной полимеризацией и несущими винильную концевую группу, показало независимость их гидродинамических свойств в 1.0 моль/л NaCl от метода синтеза и структуры концевых групп при $M > 8 \times 10^3$, позволяя тем самым применить скейлинговые соотношения для диаллиламмониевых полимеров для определения молекулярной массы независимо от способа их получения.

DOI: 10.31857/S2308112023700554, EDN: PYRPZN

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к протонированным диаллиламмониевым полимерам (ПДАА), полученным полимеризацией соответствующих мономеров, вызван рядом факторов, обусловленных протонированной формой их звеньев [1–3] (см. схему 1).

Обнаружено, что ПДАА проявляют высокую неспецифическую антимицробную активность, включающую редкую форму против микобактерий *M. Tuberculosis* [4, 5]. Использование радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации [6–10] позволило получить полимеры с достаточно узким молекулярно-массовым распределением ($D = 1.2–1.3$) и невысокой ММ [11]. Последнее имеет существенное значение для токсических свойств антимицробных полимеров.

В результате ОПЦ-полимеризации возможно варьировать функциональность полимера, задавая ее в структуре концевых групп R и $SC(=S)Z$ исходного ОПЦ-агента $R-S-C(=S)-Z$ [9, 12]. При этом группу $SC(=S)Z$ обычно задействуют для дальнейшей направленной модификации в реакциях постполимеризации [9, 10, 13].

Присутствие концевой группы $SC(=S)Z$ может оказать непосредственное влияние, например, на биологическую активность полимера. Недавно, это было продемонстрировано для протонированного поли(диаллиламмоний трифторацетата), полученного ОПЦ-полимеризацией в присутствии ксантата ($Z = OCH_2CH_3$ и $R = CH_2COOH$) [14]. Методом ИК-фурье-спектроскопии показано, что для такого полимера характерно более сильное взаимодействие с молекулами фенол- β -D-глюкуронида, моделирующего наружный слой

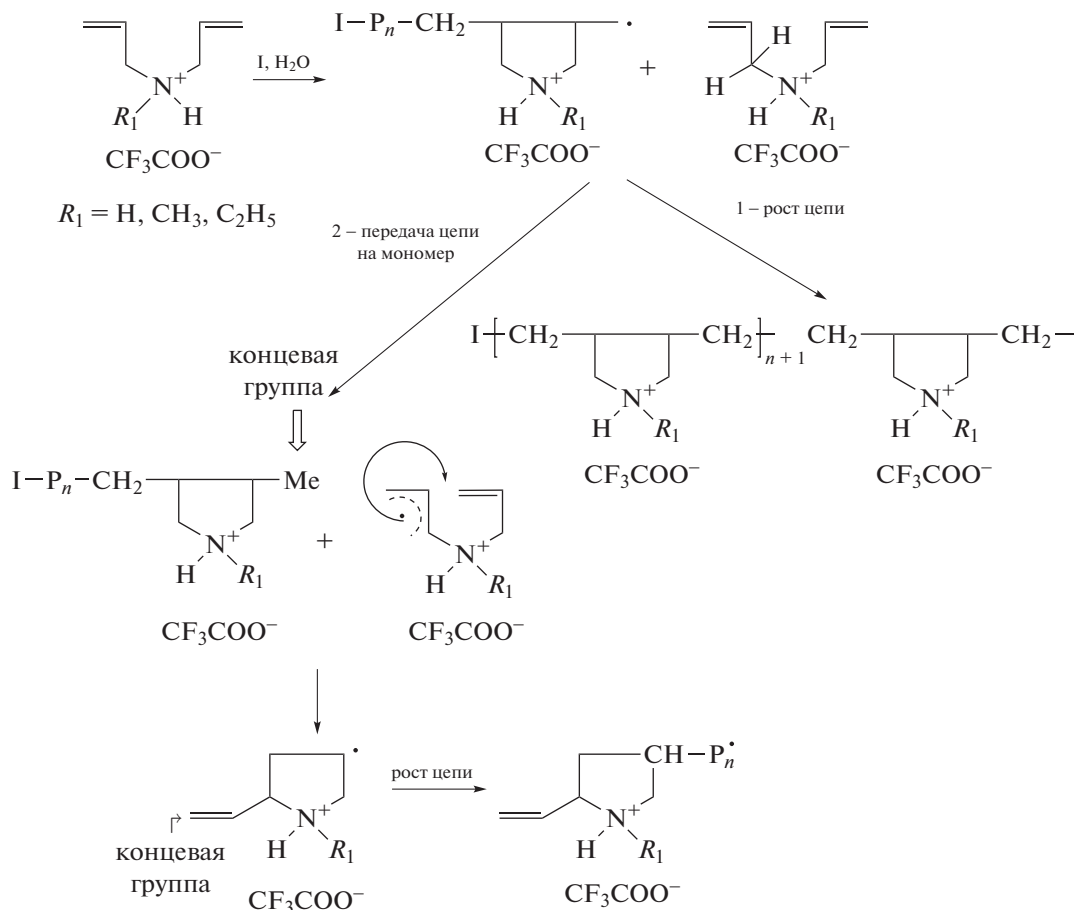


Схема 1.

клеточной стенки микобактерий *M. Tuberculosis* и *M. Smegmatis* по сравнению с аналогичным полимером, полученным радикальной полимеризацией [14].

Известно, что концевые группы могут играть роль в поведении полимеров в растворе при их относительно невысокой ММ, влиять на их молекулярные характеристики и физико-химические свойства [15–17]. Из анализа приведенных в обзоре [17] гидродинамических данных для кватернизованного поли(*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида) (ПДАДМАХ) следует, что значения экспонента α в зависимости Марка–Куна–Хаувинка для вязкости $[\eta] = K_1 M^\alpha$ чувствительны к диапазону молекулярных масс исследованных образцов. С уменьшением молекулярной массы ПДАДМАХ значение экспоненты α понижается от 0.80 для высокомолекулярных образцов [17, 18] до 0.68 в области $M = (5.4–1.8) \times 10^4$ и до 0.51 в области $M = (2.3–1.3) \times 10^4$, хотя последнее значение полагают аномально низким для ПДАДМАХ [17]. Влияние протонирования на молекулярные свойства полидиаллиламинов было исследовано для полимеров ряда ПДАА с концевыми виниль-

ными группами в интервале $M = (11.8–4.0) \times 10^4$ [19]. Результаты этой работы продемонстрировали отличие молекулярных характеристик протонированного вторичного ПДАА от ПДАДМАХ, обусловленное изменением термодинамических условий для протонированных полимеров в растворе 1.0 моль/л NaCl.

В ходе изучения биоцидных свойств ПДАА [5, 6, 14] появился запрос на хорошо охарактеризованные образцы этих полимеров, т.е. образцы с известными молекулярными массами и структурой концевых групп. В связи с этим, цель настоящей работы – исследовать влияние концевых полимерных дитиокарбонильных групп полимеров невысокой ММ на их молекулярные свойства и поведение в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Трифторуксусную кислоту (ТФК, $\geq 99.0\%$; “Merck”, Германия) и 4,4'-азобис-(4-цианопентановая кислота) (АЦПК, 98.0%; “Aldrich”) использовали без дополнительной очистки. Диаллил-

амин (ДАА, 97%; “Acros”, Бельгия), гексан и диэтиловый эфир квалификации ч.д.а (“Химмед”, Россия) перегоняли перед применением. Для хроматографически чистого ДАА: $T_k = 111-112^\circ\text{C}$; спектр ЯМР ^1H ($\text{Me}_2\text{CO}-d_6$; δ , м.д.): 3.20 (d, 4 H, $2\alpha\text{-CH}_2$, $J = 5.89$ Гц), 5.12 (м, 4H, $2\gamma\text{-CH}_2$), 5.87 (м, 2H, $2\beta\text{-CH}$).

Мономерную соль диаллиламмоний трифтороацетат (ДАТФА) получали из ДАА и ТФК [2, 3]. Осадок, выпавший после синтеза в гексане, промывали гексаном несколько раз для удаления непрореагировавших амина и ТФК. Растворитель удаляли на роторном испарителе. Выход соли составил 85–89%. Структуру подтверждали элементарным анализом и спектром ЯМР ^1H ; характерные спектры приведены в работах [2, 4]. О степени протонирования вторичного амина ДАА в растворе соли ДАТФА судили по характерному сдвигу сигналов атомов H группы $\alpha\text{-CH}_2$ в слабом поле [1–4]. Для ДАТФА: спектр ЯМР ^1H (1.13 моль/л; $\text{Me}_2\text{CO}-d_6$; δ , м.д.): 3.71 (d, 4 H, $2\alpha\text{-CH}_2$, $J = 6.43$ Гц), 5.47 (м, 4H, $2\gamma\text{-CH}_2$), 6.0 (м, 2H, $2\beta\text{-CH}$), $\Delta\delta_{\alpha\text{-CH}_2} = 0.51$ м.д.

2-[(Этоксикарбонотиоил)сульфанил]уксусную кислоту (далее ксантат) синтезировали по методике [20]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ м.д.): 4.66 (q, 2H), 3.98 (s, 2H), 1.43 (t, 3H); спектр ЯМР ^1H (D_2O ; δ м.д.): 4.62 (q, 2H), 3.90 (s, 2H), 1.33 (t, 3H).

Методика полимеризации

Полимеризацию 2 моль/л ДАТФА осуществляли по методике [11] в водном растворе с инициатором АЦПК (5×10^{-3} моль/л) и при мольных соотношениях [ксантат] : [АЦПК] = 3 (серия 1) и 2 (серия 2). Например, в небольшом количестве бидистиллята растворяли 10.6 г ДАТФА и 0.068 г ксантата (соответствующие соотношению [ксантат] : [АЦПК] = 3). Затем добавляли 0.035 г АЦПК и бидистиллят до 25 мл (рН раствора 2.5). Ампулу с раствором дегазировали повторением циклов замораживание–размораживание до остаточного давления 5×10^{-3} мм рт.ст., запаивали и термостатировали при 70°C . Полимер выделяли в диэтиловый эфир, после чего трижды очищали переосаждением из раствора в метаноле в эфир, сушили над P_2O под вакуумом. Время полимеризации варьировали следующим образом: серия 1–15, 20, 25, 35 и 40 ч для образцов 1–5 соответственно; серия 2–15, 20, 25 и 30 ч для образцов 6–9 соответственно.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C полимеров получали на спектрометре “Bruker AVANCE III HD” (400 МГц ЯМР ^1H). Молекулярную массу поли-

меров определяли методом диффузионно-седиментационного анализа с использованием соотношения Сведберга [21]:

$$M_{sD} = R[s]/[D] \quad (1)$$

Здесь R – универсальная газовая постоянная; $[s] = s_0\eta_0/(1 - \nu\rho_0)$ – седиментационный параметр, где $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$ – коэффициент седиментации при предельно малой концентрации c ; η_0 и ρ_0 – вязкость и плотность растворителя; ν – удельный парциальный объем полимера в растворе; $[D] = D_0\eta_0/T$ – диффузионный параметр, где $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ соответствует коэффициенту поступательной диффузии при $c \rightarrow 0$; T – абсолютная температура.

Величины $[s]$ и $[D]$ находили независимыми методами. Для определения коэффициентов седиментации s применяли метод скоростной седиментации. Измерения проводили на ультрацентрифуге “ProteomeLab XL-I Protein Characterization System” (“Beckman”) при скорости ротора $(40-55) \times 10^3$ об/мин, использовали четырехсекторный титановый ротор “AN-60Ti”. Седиментационные сканы, полученные с использованием интерференционной оптической системы, обрабатывали с помощью программы “Sedfit” [22]. Концентрационные зависимости коэффициента седиментации изучали в интервале концентрации $(0.15-0.02)$ г/см³ для установления предельного значения $s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s$.

Седиментационный фактор плавучести $(1-\nu\rho_0)$, входящий в формулу (1), определяли из наклона концентрационной зависимости разности плотности раствора и растворителя $\Delta\rho$, т.е. как $\Delta\rho/\Delta c$. Измерения плотности проводили на денситометре “DM40” (“Mettler Toledo”) при 298 К с точностью до 0.0001 г/см³. Для полимеров в 1.0 моль/л NaCl установили значение удельного парциального объема $\nu = (0.68 \pm 0.03)$ г/см³.

Значения коэффициентов поступательной диффузии D получали методом динамического рассеяния света [23] на установке “PhotoCorComlex” (Россия). Источником света служил лазер с длиной волны $\lambda_0 = 445$ нм. Автокорреляционные функции рассеянного света обрабатывали, применяя программу “DynaLS” [24]. Данная программа позволяет анализировать распределения частиц по размерам, исходя из характерного для их раствора времени релаксации τ флуктуаций числа частиц в единице объема. Коэффициенты поступательной диффузии макромолекул D определяли из зависимости обратного времени релаксации от угла рассеяния θ , согласно соотношению

$$1/\tau = Dq^2, \quad (2)$$

где $q = (4\pi n_0/\lambda_0)\sin(\theta/2)$ – вектор рассеяния, n_0 – показатель преломления растворителя.

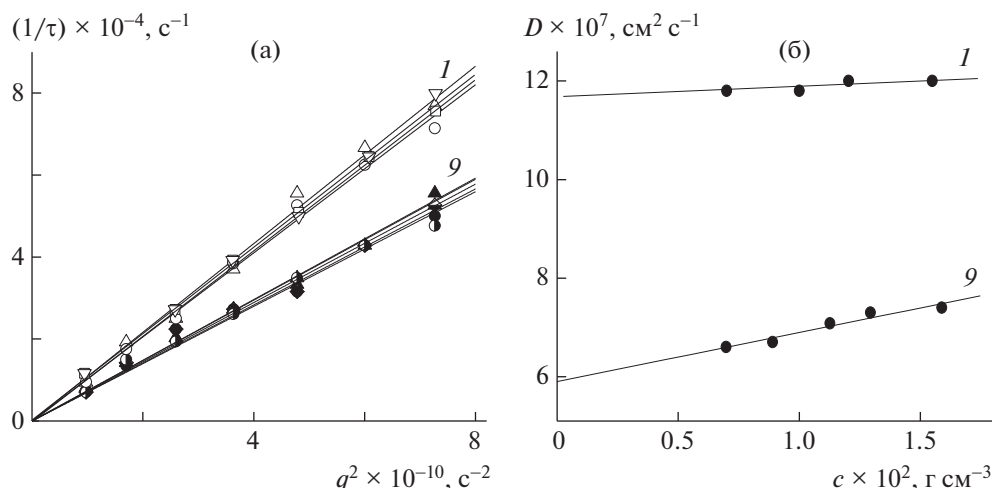


Рис. 1. Зависимости обратных времен релаксации флуктуаций концентрации $1/\tau$ от квадрата амплитуды вектора рассеяния q^2 для образцов ПДАА 1 и 9 в 1.0 моль/л водном растворе NaCl в интервале концентрации $(1.6-0.7) \times 10^{-2}$ г/см³ (а) и соответствующие им концентрационные зависимости коэффициентов поступательной диффузии D (б). Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Как следует из соотношения (2), D соответствует наклону зависимости $1/\tau = f(q^2)$. Значения $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ рассчитывали по четырем–пяти значениям концентрации раствора каждого образца (рис. 1).

Гидродинамический радиус R_h макромолекул в растворе находили по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$R_h = k_B T / 6\pi\eta_0 D_0 \quad (3)$$

Здесь k_B – постоянная Больцмана.

Для определения вязкости растворов использовали автоматизированный вискозиметр “Lovis-2000 M/ME” (“Anton Paar”, Австрия), основанный на методе Гепплера. Измерения выполняли при наклоне капилляра вискозиметра 50° и 60°. Характеристическую вязкость полимеров $[\eta]$

определяли по Хаггинсу, согласно соотношению (4), экстраполируя приведенную вязкость η_{sp}/c к нулевой концентрации [25]:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots, \quad (4)$$

где $\eta_{sp}/c = (\eta - \eta_0)/\eta_0 c = (t - t_0)/t_0 c$, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя; t и t_0 – время движения шарика в капилляре вискозиметра в растворе и растворителе; k' – постоянная Хаггинса, соответствующая наклону линейной зависимости $\eta_{sp}/c = f(c)$. Концентрационные зависимости η_{sp}/c для растворов полимеров с добавками низкомолекулярных электролитов были линейны.

Экспериментально определенные s_0 , D_0 , $[\eta]$, k' и рассчитанные значения M_{sD} и R_h для образцов ОПЦ–ПДАА в 1.0 моль/л NaCl приведены в табл. 1.

Таблица 1. Молекулярная масса и гидродинамические характеристики образцов полимеров в 1.0 моль/л NaCl при 298 К

Образец	$M_{sD} \times 10^{-3}$	$[\eta]$, см ³ г ⁻¹	k'	$D_0 \times 10^7$, см ² с ⁻¹	s_0 , Св	$A_0 \times 10^{10}$, г см ² с ⁻² К ⁻¹ моль ^{1/3}
1	8.6	6.0	0.45	11.7 ± 0.7	1.2	3.1
2	10.2	6.4	0.58	10.7 ± 0.7	1.3	3.1
3	10.6	6.6	0.69	10.3 ± 0.5	1.3	3.0
4	13.1	7.8	0.62	9.0 ± 0.5	1.4	3.0
5	13.2	8.0	0.42	8.9 ± 0.2	1.4	3.0
6	17.5	9.8	0.37	7.2 ± 0.2	1.5	2.8
7	22.2	10.0	0.56	6.8 ± 0.2	1.8	2.9
8	23.8	11.0	0.48	6.7 ± 0.2	1.9	3.0
9	31.3	12.0	0.55	5.9 ± 0.5	2.2	3.0

Только образцы 1–5 содержали дитиокарбонильную концевую группу.

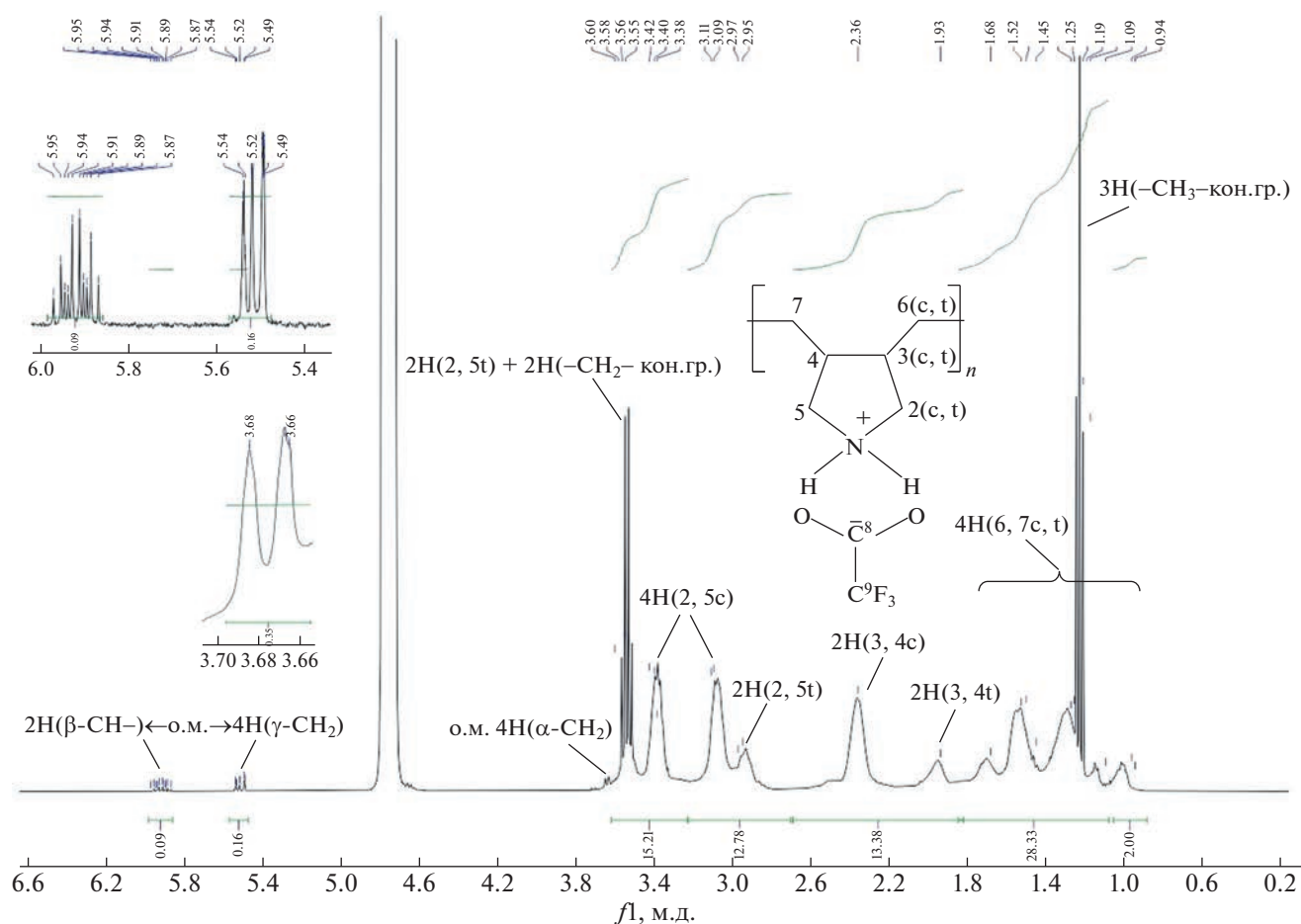


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H образца 1 ([ксантат] : [АЦПК] = 3) в D_2O .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура концевых групп полимеров

В работе [11] было показано, что механизм полимеризации ДАТФА в присутствии ОПЦ-агента существенно зависит от соотношения концентрации [ксантат] : [АЦПК]. В случае [ксантат] : [АЦПК] = 3 преимущественно образуются полимеры с дитиокарбонильными концевыми группами, а при [ксантат] : [АЦПК] = 2 — полимеры с концевыми винильными группами. Действительно, из спектров ЯМР ^1H синтезированных и пересаживаемых образцов при [ксантат] : [АЦПК] = 3 и 2 (рис. 2 и 3 соответственно) видно, что они отличаются концевыми группами. В первом случае триплет в диапазоне 1.1–1.2 м.д. и квартет в диапазоне 3.5–3.7 м.д. можно отнести к концевой группе $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}(=\text{S})\text{S}$ [11]. Сигналы атомов водорода метиленовой группы в структуре концевой группы $-\text{CH}_2\text{COOH}$ должны наблюдаться в области 2.0–2.7 м.д. На рис. 2 в этой области прослеживается несколько сигналов, отвечающих, в том числе, атомам водорода метиленовых групп основной цепи, а также метиленовой

группы инициатора АЦПК. Важно, что сигналы концевой винильной группы не регистрируются, т.е. реакция передачи цепи на мономер подавляется реакцией с ОПЦ-агентом. В спектре ЯМР ^1H полимера, полученного при [ксантат] : [АЦПК] = 2, замечены сигналы концевой винильной группы $\text{CH}=\text{CH}_2$ (5.4–6.1 м.д.), но не регистрируются сигналы концевых дитиокарбонильных групп (рис. 3). Сам спектр аналогичен спектрам полимеров, синтезированных радикальной полимеризацией ДАТФА [2, 3].

Гидродинамические свойства полимеров в метаноле в отсутствие и присутствии LiCl

Полимеры с дитиокарбонильными и винильными концевыми группами обладают разной растворимостью. Так, первые растворяются в воде и метаноле, вторые — только в воде. На рис. 4 показана зависимость приведенной вязкости от концентрации полимера с концевыми дитиокарбонильными группами в трех растворителях — 1.0 моль/л водном растворе NaCl, CH_3OH и

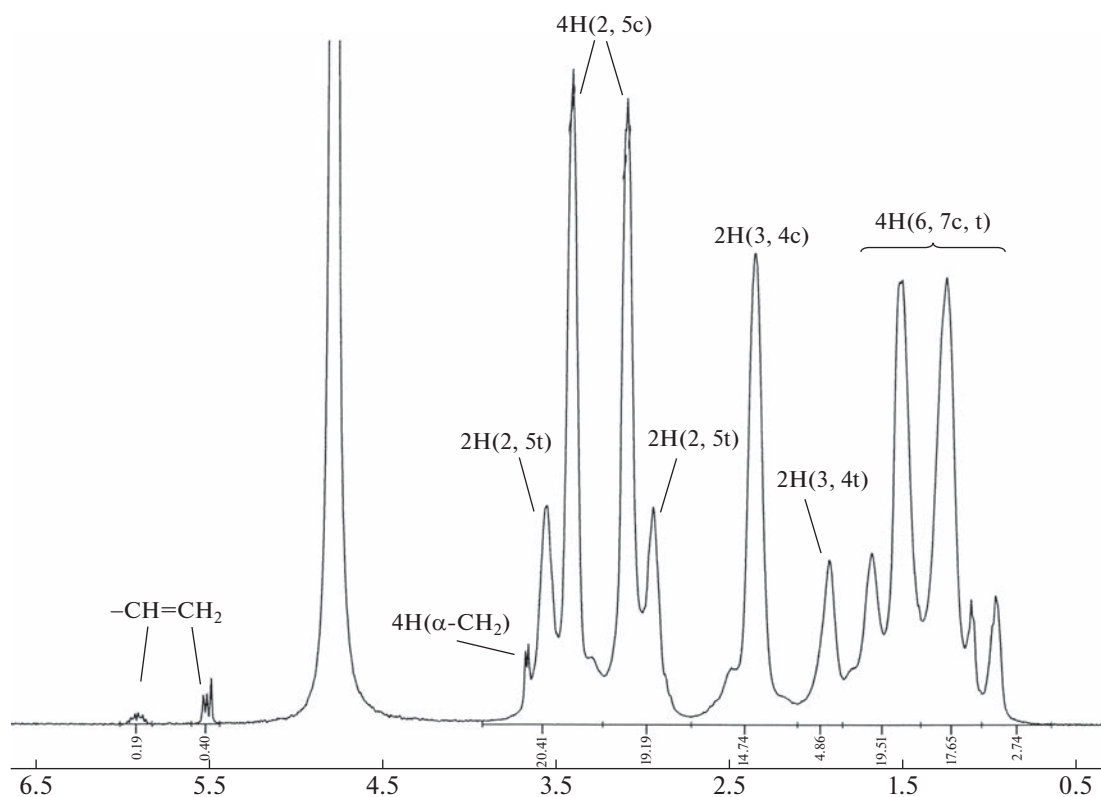


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H образца 7 ([ксантат] : [АЦПК] = 2) в D_2O .

CH_3OH в присутствии 0.5 моль/л LiCl . Видно, что в CH_3OH при концентрации полимера менее 2×10^{-2} г/см 3 наблюдается эффект, подобный полиэлектролитному набуханию в воде, связанному

с разворачиванием макромолекулы за счет диссоциации и возрастания электростатических взаимодействий между заряженными группами основной цепи. В случае метанола диссоциация может быть вызвана наличием воды, всегда присутствующей в метаноле, и, как следствие, с частичной диссоциацией трифторуксусных групп. Добавка низкомолекулярной соли LiCl в метанол или NaCl в воду устраняет обнаруженный эффект. При этом гидродинамический радиус R_h макромолекул в воде и метаноле, содержащих низкомолекулярный электролит, имеет близкие значения (рис. 5). В дальнейшем растворы полимеров изучались только при высокой ионной силе раствора в 1.0 моль/л NaCl в условиях полного подавления эффекта полиэлектролитного набухания.

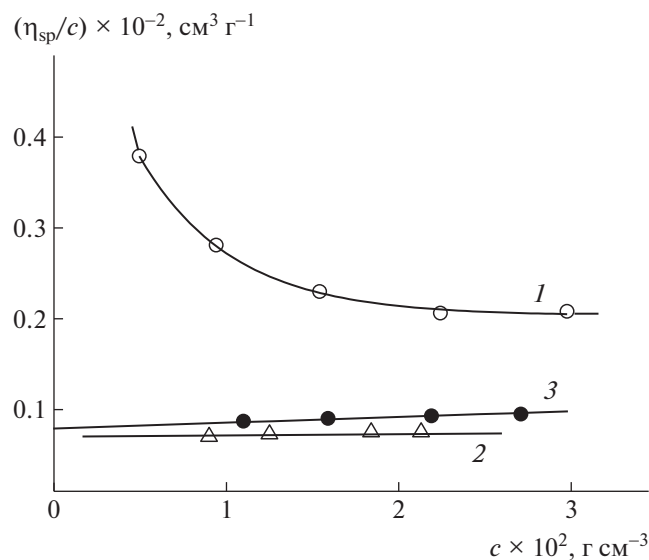


Рис. 4. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{sp}/c для образца 4 в CH_3OH (1) в отсутствие и присутствии 0.5 моль/л LiCl при 303 К (2) и водном растворе 1.0 моль/л NaCl при 298 К (3).

Гидродинамические свойства в 1 моль/л водном растворе NaCl

В предыдущих работах [11, 19], посвященных трифторацетатам ПДДА, молекулярная масса полимеров была определена методом статического светорассеяния. Этот метод, как известно, при величине инкремента показателя преломления системы полимер–растворитель $(dn/dc) \sim 0.1$ см 3 /г в области низких ММ существенно снижает свою

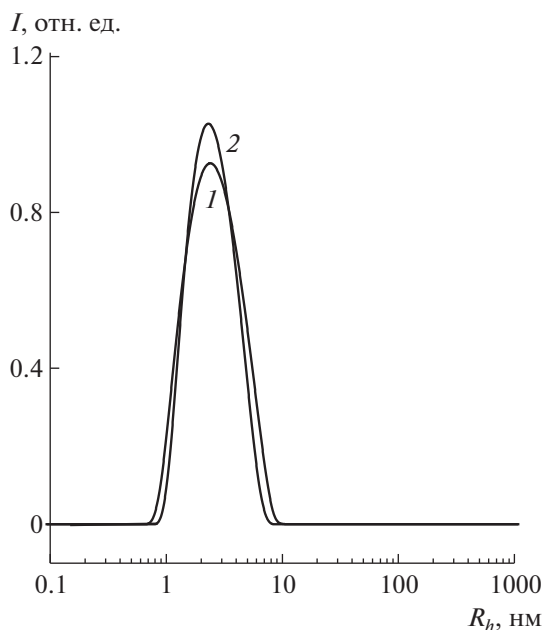


Рис. 5. Нормализованное распределение интенсивности рассеянного света от гидродинамического радиуса R_h частиц в растворе для образца 8 в водном растворе 1.0 моль/л NaCl (1) и в 0.5 моль/л растворе LiCl в CH_3OH (2). Угол рассеяния 90° , концентрация раствора $0.9 \times 10^{-2} \text{ г см}^{-3}$.

точность за счет погрешности, вклад которой пропорционален $1/(dn/dc)^2$ [26]. Учитывая, что ММ полимера, синтезированного методом ОПЦ, невысокая и $dn/dc = 0.11 \pm 0.01 \text{ см}^3/\text{г}$ для системы ПДАА–1 моль/л водный раствор NaCl [19], в настоящей работе был выбран метод седиментационно-диффузионного анализа, который более

пригоден для изучения полимеров невысокой степени полимеризации [21].

Оценка ММ полимеров по двум независимо определенным гидродинамическим параметрам (в данном случае это s_0 и D_0) относится к абсолютным методам; степень усреднения M_{sD} близка к средневесовой молекулярной массе M_w [21]. Седиментационно-диффузионный анализ использовался в работе не только для определения ММ образцов, но и для решения одной из основных задач – проверки влияния структуры концевых групп ПДАА на гидродинамические параметры макромолекул в растворе.

Как следует из табл. 1, молекулярная масса синтезированных полимеров изменяется от 8.6×10^3 до 31.2×10^3 . Соответственно, в небольшом интервале меняются и другие характеристики макромолекул. Такой интервал изменения ММ слишком мал для полноценного анализа гидродинамических и конформационных свойств полимера на основе данных диффузии и седиментации. Тем не менее можно обратиться к молекулярно-массовым зависимостям, поскольку они наиболее чувствительны к отличиям в гидродинамических свойствах полимеров, близких по своей структуре [21]. Для этого были сопоставлены зависимости от ММ гидродинамических параметров для ПДАА, синтезированного как ОПЦ, так и классической радикальной полимеризацией. Установлено, что любые построения с использованием гидродинамических характеристик молекул сводятся к единым зависимостям для полимеров, несущих разные концевые группы (рис. 6 и 7). Таким образом, при $M > 8.6 \times 10^3$

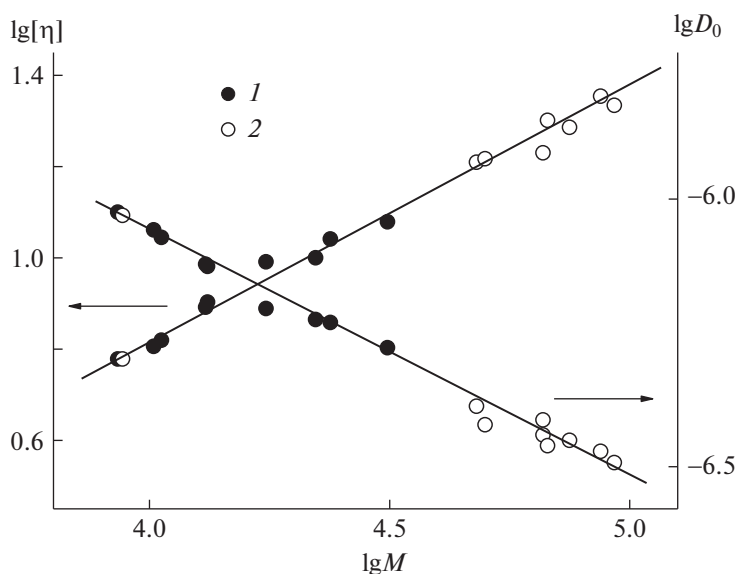


Рис. 6. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D_0 от молекулярной массы полимера для образцов ПДАА серий 1 (1) и 2 (2) [19]. Здесь серия 1 – образцы, полученные ОПЦ-полимеризацией в данной работе.

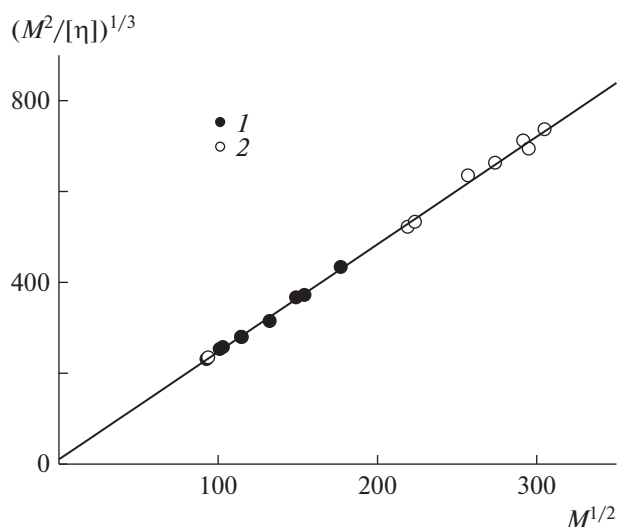


Рис. 7. Построение для оценки равновесной жесткости цепи ПДААТФА согласно гидродинамической теории [28]: 1 – синтезированные образцы ПДАА, 2 – данные работы [19].

в условиях высокой ионной силы раствора, гидродинамические методы не дают повода свидетельствовать о влиянии концевых групп на гидродинамические и конформационные свойства ПДАА.

Из данных на рис. 6 были получены следующие соотношения Марка–Куна–Хаувинка, хорошо соответствующие определенным ранее для гомологического ряда ПДАА в 1.0 моль/л NaCl [19]:

$$\begin{aligned} [\eta] &= (0.041 \pm 0.003) M^{0.54 \pm 0.04} \\ D_0 &= (1.41 \pm 0.03) \times 10^{-4} M^{-0.53 \pm 0.02} \end{aligned} \quad (5)$$

Скейлинговое соотношение для коэффициентов седиментации не приводится, так как для исследуемых полимеров погрешность определения параметров такого соотношения велика ввиду малого интервала ММ. Расширить ряд за счет объединения с образцами ПДАА, синтезированными классическим методом, не представляется возможным, поскольку методом скоростной седиментации они не исследовались.

В рамках экспериментальной погрешности между скейлинговыми индексами в уравнениях (5) выполняется равенство $(a_{[\eta]} + 1)/3 = |a_D|$, справедливое для всех типов цепных полимеров [21]. Проверка подобных соотношений для скейлинговых индексов важна для полиэлектролитов в солевой форме, к которым относятся и ПДАА. Тот факт, что данное соотношение выполняется для ПДАА в 1.0 моль/л растворе NaCl, позволяет применять для анализа его конформационных свойств гидродинамические теории, разработанные для нейтральных линейных полимерных це-

пей в растворе, подчиняющиеся гауссовой статистике.

Близость скейлинговых показателей степени в соотношениях (5) к величине 0.5 означает, что объемные эффекты в рассматриваемой системе полимер–растворитель относительно невелики, и поэтому их можно не учитывать. Зависимость $(M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} = f(M^{1/2})$, приведенная на рис. 7, соответствует гидродинамической теории Ямакава–Фуджи [27], где полимерная цепь моделируется персистентным цилиндром, конформация которого в растворе не возмущена. Из общей зависимости для двух серий образцов, синтезированных по разным методикам (темные и светлые точки соответственно), были получены следующие конформационные параметры цепи ПДАА в 1.0 моль/л NaCl: длина сегмента Куна $A = (4.2 \pm 0.4) \times 10^{-8}$ см и гидродинамический диаметр цепи $d = (0.8 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ см. Это было сделано с использованием теоретической зависимости, представленной формулой (6) [21, 27]. При расчетах масса единицы длины цепи $M_l = M_0/l$ принималась равной 75.14×10^8 см⁻¹, так как молекулярная масса мономерного звена полимера $M_0 = 211$, а его проекция на направление роста цепи $l = 2.808 \times 10^{-8}$ см:

$$\begin{aligned} (M^2\Phi_0/[\eta])^{1/3} &= [s]P_0N_A = \\ &= (M_l/A)^{1/2} M^{1/2} + \left(\frac{P_0M_l}{3\pi}\right) \left[\ln\left(\frac{A}{d}\right) - \phi(o) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\Phi_0 = 2.87 \times 10^{23}$ моль⁻¹ и $P_0 = 5.11$ – гидродинамические постоянные Флори, $\phi(o)$ – функция, табулированная в работе [28].

Величина сегмента Куна ПДАА, характеризующая длину корреляционных взаимодействий в цепи, свидетельствует о том, что его следует отнести к классу гибкоцепных полимеров. Ранее в работе [19] было показано, что протонированный полидиаллиламин имеет в равных условиях более компактные размеры, чем его кватернизованный аналог ПДАДМАХ с близкой ММ. Это означает, что состояние амина (протонированный вторичный или кватернизованный) в этих полимерах оказывает влияние и на физические свойства макромолекул.

В последней колонке таблицы приведены значения гидродинамического инварианта A_0 , рассчитанные для каждого из исследованных образцов по формуле

$$A_0 = (R[s][D]^2[\eta])^{1/3} \quad (7)$$

Как известно, величина A_0 зависит от того, к какому классу относится полимер [21, 28]. Полученные значения A_0 типичны для гибкоцепных полимеров линейного строения [21, 29]. Среднее значение гидродинамического инварианта для

всего исследованного ряда соответствует $A_0 = (3.0 \pm 0.2) \times 10^{-10} \text{ г см}^2 \text{ с}^{-2} \text{ К}^{-1} \text{ моль}^{1/3}$.

Кроме того, на основе данных о коэффициентах поступательной диффузии и седиментации по формуле (8) был рассчитан седиментационный гидродинамический инвариант β_s [28]:

$$\beta_s = k_B^{-2/3} (N_A [s] [D]^2 k_s)^{1/3}, \quad (8)$$

где N_A – число Авогадро, k_B – константа Больцмана, k_s – коэффициент Грелена, соответствующий наклону концентрационной зависимости коэффициента седиментации $s^{-1} = s_0^{-1} (1 + k_s c)$ [29].

Средняя для полимеров величина $\beta_s = (1.3 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ моль}^{-1/3}$ также хорошо соответствует литературным данным для гибких линейных цепей, например, опубликованных в одном из последних обзоров, посвященных инвариантам в гидродинамике полимеров [30].

Таким образом, гидродинамические свойства протонированной полисоли ПДАА, несмотря на специфические особенности строения, в условиях высокой ионной силы вполне типичны для гибкоцепного полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение полимеров ПДАА, синтезированных методами ОПЦ и классической радикальной полимеризацией, показало, что гидродинамические свойства макромолекул подчиняются общим закономерностям при $M > 8 \times 10^3$. Несмотря на различие в концевых группах макромолекул и дисперсности полимеров, они характеризуются одними и теми же скейлинговыми соотношениями для таких гидродинамических параметров, как характеристическая вязкость $[\eta]$ и коэффициент трансляционной диффузии D_0 в 1.0 моль/л водном растворе NaCl при 298 К. Можно утверждать, что гидродинамические свойства молекул ПДАА в условиях полного подавления эффекта полиэлектролитного набухания не зависят от метода их синтеза, что позволяет считать соотношения (5) универсальными и использовать их в дальнейшем для определения молекулярных характеристик ПДАА, полученных с применением иных ОПЦ-агентов. Величина равновесной жесткости цепи, определенная в 1.0 моль/л растворе NaCl и равная $(4.2 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ см}$, а также полученные в работе значения гидродинамических инвариантов обуславливают принадлежность ПДАА к классу гибкоцепных полимеров.

Особенность ПДАА, синтезированного с применением ОПЦ-агента, проявляется в их хорошей растворимости не только в водной среде, но и в метаноле. Обнаруженное в метаноле конформационное изменение макромолекул, а именно переход в развернутое состояние в области низ-

ких значений концентрации полимера, свидетельствует о проявлении специфического поведения протонированной полисоли в спиртовой среде.

Работа выполнена в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН. Использовано оборудование Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИХС РАН”. Исследования седиментации и динамического светорассеяния проведены в ресурсном центре СПбГУ “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Timofeeva L.M., Vasilieva Yu.A., Klescheva N.A., Grotnova G.L., Timofeeva G.I., Rebrov A.I., Topchiev D.A. // *Macromol. Chem. Phys.* 2002. V. 203. P. 2296.
2. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Vasilieva Yu.A., Grotnova G.L., Timofeeva G.I., Filatova M.P. // *Polymer Science A.* 2005. V. 47. № 6. P. 551.
3. Simonova Yu.A., Filatova M.P., Timofeeva L.M. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 4. P. 445.
4. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Moroz A.F., Didenko L.V. // *Biomacromolecules.* 2009. V. 10. P. 2976.
5. Timofeeva L.M., Klescheva N.A., Shleeva M.O., Filatova M.P., Simonova Yu.A., Ermakov Yu.A., Kaprelyants A.S. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015. V. 99. P. 2557.
6. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzard E., Thang S.H. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. P. 5559.
7. *Handbook of RAFT Polymerization* / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley, 2008.
8. Destarac M., Bzducha W., Taton D., Gauthier-Gillaizeau I., Zard S.Z. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2002. V. 23. P. 1049.
9. Moad G., Chong Y.K., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 8458.
10. Chernikova E.V., Sivtsov E.V. // *Polymer Science B.* 2017. V. 59. № 2. P. 117.
11. Simonova Yu.A., Topchiy M.A., Filatova M.P., Yevlampieva N.P., Slyusarenko M.A., Bondarenko G.N., Asachenko A.F., Nechaev M.S., Timofeeva L.M. // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. P. 109363.
12. Michl T.D., Locock K.E.S., Stevens N.E., Hayball J.D., Vasilev K., Postma A., Qu Y., Traven A., Haeussler M., Meagher L., Griesser H.J. // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. P. 5813.
13. Willcock H., O'Reilly R.K. // *Polym. Chem.* 2010. V. 1. P. 149.
14. Timofeeva L., Bondarenko G., Nikitushkin V., Simonova Yu., Topchiy M., Eremenko I., Shleeva M., Mulyukin A., Kaprelyants A. // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 171C. P. 111214.
15. Ito H., England W.P., Lundmark S.B. // *Proc. SPIE.* 1992. P. 1672.

16. *Bencherif S.A., Srinivasan A., Sheehan J.A., Walker L.M., Gayathri Ch., Gil R., Hollinger J.O., Matyjaszewski K., Washburn N.R.* // *Acta Biomater.* 2009. V. 5. P. 1872.
17. *Wandrey C., Hernández-Barajas J., Hunkeler D.* // *Adv. Polym. Sci.* 1999. V. 145. P. 123.
18. *Lezov A.V., Polushina G.E., Lezov A.A., Vlasov P.S., Domnina N.S.* // *Polymer Science A.* 2011. V. 53. № 11. P. 93.
19. *Yevlampieva N., Vezo O., Simonova Yu., Timofeeva L.* // *Int. J. Polym. Analysis Character.* 2018. V. 23. P. 403.
20. *Powell C.R., Foster J.C., Okyere B., Theus M.H., Matson J.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 13477.
21. *Tsvetkov V.N.* *Rigid-Chain Polymers.* New York: Plenum Press, 1989.
22. *Schuck P., Gillis R.B., Besong T.M.D.* // *Analyst.* 2014. V. 139. P. 79.
23. *Berne B.J., Pecora R.* *Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics.* New York: Dover Publ., 2000.
24. Dynals Software: <https://www.photocor.ru/dynals>
25. *Kulicke W.-M., Clasen C.* *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes.* Berlin; Heidelberg: Springer, 2004.
26. *Chu B.* *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice.* New York: Acad. Press, 1991.
27. *Yamakawa H., Fujii M.* // *Macromolecules.* 1973. V. 6. P. 407.
28. *Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1984. V. 22. P. 3447.
29. *Pavlov G., Frenkel S.* // *Analytical Ultracentrifugation.* Dresden: Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1995. V. 90. P. 101.
30. *Grube M., Cinar G., Schubert U.S., Nischang I.* // *Polymers (Basel).* 2020. V. 12. P. 277.