Том (А) XV ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1973 № 7

УДК 541.64 : 539

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ КЛУБОК — ГЛОБУЛА В РАСТВОРАХ ПОЛИГЕКСИЛМЕТАКРИЛАТА В *н*-ПРОПАНОЛЕ

В. А. Касаикин, А. Б. Зезин, Н. А. Платэ, В. П. Сараева

При изменении свойств растворителя ниже θ-точки в растворах полимеров происходят процессы, связанные либо с образованием надмолекулярных структур [1], либо с конформационным переходом клубок — глобула, что приводит к образованию систем с резко различными свойствами. Если механизму образования и развития надмолекулярных структур посвящен ряд исследований, то изучение конформационных переходов клубок — глобула начато сравнительно недавно.

Образование глобулярной конформации макромолекул синтетических полимеров при концентрации раствора, равной критической концентрации смешения полимер — растворитель, и при температуре на 10—12° выше критической температуры впервые наблюдал Эскин с сотр. [2]. С помощью метода критической опалесценции авторы [2] показали, что при указанных условиях наблюдается резкое уменьшение размеров макромолекул, соответствующее конформационному переходу клубок — глобула.

Теоретические обоснования возможных механизмов конформационного перехода клубок — глобула даны в работах [3, 4]. Согласно [3] конформационный переход клубок — глобула является фазовым при достаточной жесткости цепи и при бесконечной степени полимеризации. При конечной степени полимеризации этот переход происходит в конечном интервале температур и является кооперативным переходом. Следует отметить, что кооперативность конформационного перехода зависит от жесткости цепи и от молекулярного веса полимера. Согласно [4] конформационный переход клубок — глобула можно рассматривать как структурообразование в малой системе, которое происходит в области разбавленных растворов, где макромолекулы занимают неперекрывающиеся координационные сферы. В этом случае вероятность агрегации в малой системе (внутримолекулярной агрегации) значительно больше, чем агрегация нескольких макромолекул. Поэтому можно думать, что уменьшение концентрации раствора будет благоприятствовать конформационному переходу клубок — глобула, однако эти положения нуждаются в экспериментальной проверке.

Данная работа посвящена изучению перехода клубок — глобула в растворе полигексилметакрилата (ПГМА) в *н*-пропиловом спирте в зависимости от концентрации раствора.

Объекты и методы исследования

ПГМА получали радикальной полимеризацией гексилметакрилата при облучении УФ-светом в 25%-ном растворе в хлороформе в присутствии 0,1% перекиси бензоила (от веса мономера) в качестве инициатора; время полимеризации — 17 час. при 22°. Полученный полимер дважды переосаждали из раствора в ацетоне метанолом, а затем фракционировали методом дробного осаждения из 2%-ного раствора в ацетоне

абсолютным этиловым спиртом на 24 фракции. Исследовали фракцию с молекулярным весом $4{,}75 \cdot 10^6$ *.

н-Пропиловый спирт очищали перегонкой над безводным хлористым кальцием ($T_к = 97—98°$).

Измерение интенсивности рассеянного света проводили, используя фотометр рассеянного света типа CPG-21 фирмы «Schimadzu» [5]. Измерение проводили в неполяризованном свете с длиной волны $\lambda = 4360$ Å. Прибор калибровали по бензолу, принимая, что для бензола $R_{90} = 48{,}5 \cdot 10^6$ при 25°. Поправку на изменение рассеивающего объема принимали синусоидальной. Термостатирование осуществляли с помощью циркулярного термостата U-10 с точностью 0,1°. Измерения проводили в интервале углов 30—150°.

При исследовании разбавленных растворов ПГМА ($c = 0{,}2—0{,}02\%$) использовали стандартные цилиндрические кюветы диаметром 35 *мм*. Растворы обеспыливали фильтрованием через мембранные фильтры фирмы «Millipore» со средним диаметром пор 0,45 *мкм*. Скорость фильтрования не превышала 10 *мл/час*. Инкремент показателя преломления $\partial n / \partial c$ определяли на дифференциальном рефрактометре фирмы «Schimadzu» в термостатируемых кюветах.

При измерении критической опалесценции измерительной ячейкой служила тонкостенная пробирка из пирекса, диаметром 12 *мм*, погруженная в стандартную кювету, заполненную толуолом. Перед измерением растворы фильтровали через стеклянный фильтр № 5. Критическую концентрацию определяли из фазовой диаграммы смешения ПГМА в *н*-пропиловый спирт. Данные, полученные при исследовании угловой зависимости критической опалесценции, интерпретировали по теории [6]. Следуя этой теории, радиус инерции макромолекулы и радиус действия межмолекулярных сил определяли из зависимости параметра s от ΔT

$$s = \frac{8\pi^2 l^2}{3\lambda^2} T_к + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R^2 \Delta T, \qquad (1)$$

где λ — длина волны падающего света; R — радиус инерции макромолекулы; $T_к$ — критическая температура смешения полимер — растворитель; $\Delta T = T - T_к$.

Параметр s определяли по формуле

$$s = \frac{B}{A} \Delta T, \qquad (2)$$

где B и A — коэффициенты уравнения

$$I_{90} / I_\theta = A + B \sin^2 \theta / 2, \qquad (3)$$

где I_θ — интенсивность опалесценции под углом θ.

Фазовую диаграмму ПГМА в *н*-пропаноле получали, визуально определяя температуру помутнения при различных концентрациях растворов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена фазовая диаграмма ПГМА в *н*-пропиловом спирте. Как видно, этот раствор характеризуется верхней критической температурой смешения, равной 18,80°, и критической концентрацией $c = 2{,}7\%$; пунктирная линия соответствует θ-температуре (20°), определенной методом светорассеяния как температура, при которой второй вириальный коэффициент A_2 обращается в нуль. Следует отметить, что θ-температура, определенная методом светорассеяния, ниже θ-температуры смешения для полимера с бесконечным молекулярным весом на 1,3° [7].

Исследование конформации ПГМА при концентрации, равной критической (2,7%), проводили в зависимости от температуры раствора, измеряя угловую зависимость интенсивности критической опалесценции. Зависимость I_{90} / I_θ от $\sin^2 \theta / 2$, как видно из рисунка 2, хорошо подчиняется уравнению (3). Отклонение от линейной зависимости наблюдается при малых углах рассеяния и при $T \geqslant T_к + 5°$. Это можно, по-видимому, объяснить недостаточно высокой степенью очистки исследуемых растворов от пыли. Зависимость параметра s от ΔT, рассчитанного по уравнению (2) из экспериментальных данных рис. 2, представлена на рис. 3. Как видно, параметр s мало изменяется с увеличением ΔT до значения $\Delta T = 9°$, а затем резко возрастает. Радиус инерции, рассчитанный по на-

* ПГМА был получен и расфракционирован Д. Х. Халиковым.

чальному наклону кривой (уравнение (1)), равен 160 Å, в то время как радиус инерции, рассчитанный на «сухую» макромолекулу сферической формы, равен 110 Å. Следует отметить, что невозмущенные размеры макромолекулы, измеренные методом светорассеяния при θ-температуре, равны 530 Å. Радиус действия межмолекулярных сил, рассчитанный согласно уравнению (1) из отрезка, отсекаемого на оси ординат кривой на рис. 3, равен 75 Å. Таким образом, можно полагать, что вблизи критической концентрации раствора исследуемый полимер находится в глобулярной конформации, характеризующейся малыми размерами макромолекул.

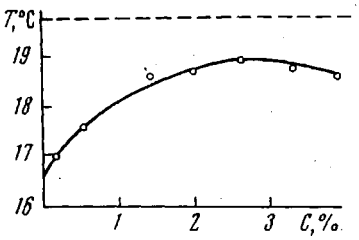

Рис. 1. Фазовая диаграмма раствора ПГМА в *н*-пропиловом спирте

Характерный излом кривой (рис. 3) при $\Delta T = 9°$ свидетельствует о конформационном переходе, наблюдаемом при повышении температуры на 9° выше критической. Следует отметить, что наблюдаемый конформационный переход является обратимым, т. е. зависимость параметра s от ΔT, полученная при последовательном понижении температуры от 40 до 19,5° (светлые точки на рис. 3), практически полностью совпадают с аналогичной зависимостью, полученной при последовательном увеличении температуры в тех же пределах.

О наличии конформационного перехода свидетельствует также зависимость

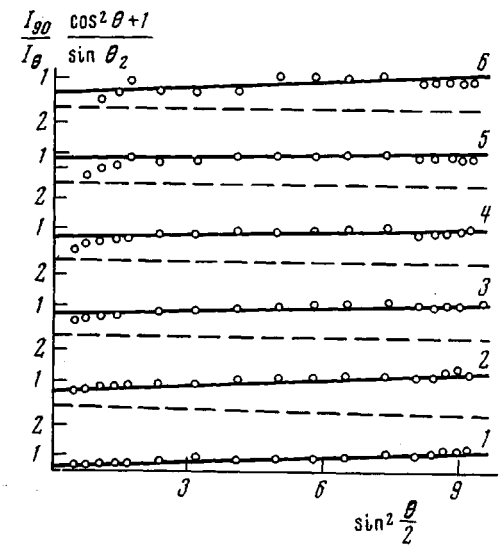

Рис. 2

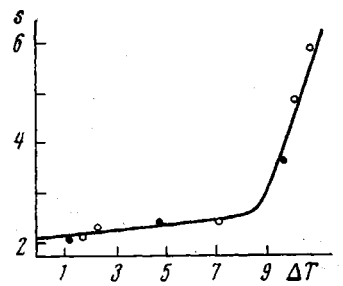

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\frac{I_{90}}{I_\theta}\frac{\cos^2\theta+1}{\sin\theta_2}$ от $\sin^2\theta/2$ ($c = 2{,}7\%$):

1 — 19,98; *2* — 21,08; *3* — 23,6; *4* — 25,9; *5* — 30,52, *6* — 35°

Рис. 3. Зависимость параметра s от ΔT (темные точки соответствуют повышению температуры)

приведенной вязкости от температуры при критической концентрации раствора (рис. 4). При $\Delta T \geqslant 11°$ приведенная вязкость увеличивается с ростом температуры, что, по-видимому, объясняется возрастанием размеров полимерных клубков. При $\Delta T = 11°$ приведенная вязкость перестает зависеть от температуры.

Таким образом, из приведенных данных по критической опалесценции и вискозиметрии видно, что в растворе ПГМА при критической концентрации и при температуре, отличающейся от критической на 9—11°, наблюдается обратимый конформационный переход клубок — глобула. Образовавшаяся глобулярная конформация устойчива при температуре на

9—11° выше θ-температуры. Иными словами, малая система становится неустойчивой в области термодинамической устойчивости большой системы [4].

До сих пор мы обсуждали поведение растворов ПГМА в предкритической области (область умеренно концентрированных растворов), где, как было показано выше, наблюдается конформационный переход клубок — глобула. Теперь остановимся на исследовании растворов ПГМА в области разбавленных растворов. Следуя [4], можно было предполагать,

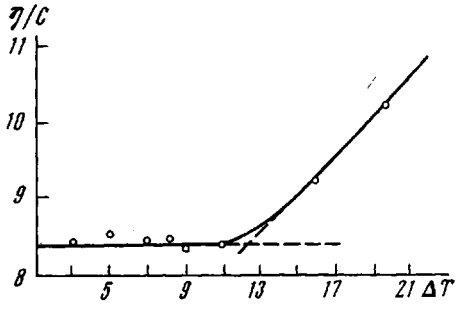

Рис. 4

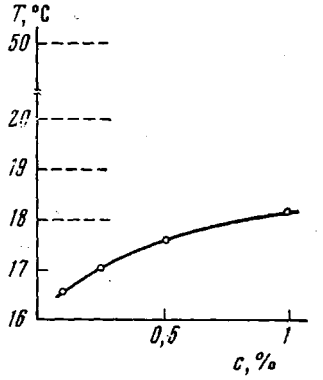

Рис. 5

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости от температуры раствора ($c = 2{,}7\%$)

Рис. 5. Часть фазовой диаграммы раствора ПГМА в *н*-пропиловом спирте для области разбавленных растворов (пунктирными линиями показан путь разбавления раствора при измерении светорассеяния)

что уменьшение концентрации раствора будет благоприятствовать конформационному переходу клубок — глобула, так как увеличивается вероятность внутримолекулярной агрегации по сравнению с вероятностью межмолекулярной агрегации. В этом случае можно подробно исследовать механизм конформационного перехода, изучая изменение размеров макромолекулы в переходной области. Для выяснения возможности конформационного перехода в области разбавленных растворов мы применили метод светорассеяния, позволяющий определить размеры макромолекул, не задаваясь при этом геометрическими моделями молекул полимера. Измерения угловой зависимости интенсивности рассеяния света растворами различной концентрации проводили при постоянной температуре. Данные по светорассеянию анализировали согласно методу двойной экстраполяции Зимма (таблица). На рис. 5 представлена часть фазовой диаграммы ПГМА — *н*-пропанол для области разбавленных растворов. Как видно, при уменьшении концентрации имеет место все большее удаление от бинодали. Однако это не влияет на результаты светорассеяния вплоть до температур, отличающихся от бинодали на 2°. Диаграммы Зимма для растворов ПГМА в *н*-пропиловом спирте в интервале температур 50—19° имеют вид, характерный для молекулярно-дисперсных растворов. Понижение температуры приводит к падению значения второго вириального коэффициента и к уменьшению размеров макромолекул (таблица). Второй вириальный коэффициент обращается в нуль (θ-условия) при 20°. Невозмущенные размеры ПГМА в *н*-пропиловом спирте равны 530 Å. Дальнейшее понижение температуры приводит к тому, что второй вириальный коэффициент становится отрицательным, однако раствор остается молекулярно-дисперсным, о чем свидетельствует вид диаграммы Зимма.

Зависимость радиуса инерции от второго вириального коэффициента в области температур, где раствор остается молекулярно-дисперсным, линейна, что свидетельствует об отсутствии конформационного перехода клубок — глобула в интервале температур от 50 до 19°.

При дальнейшем понижении температуры до 18° (рис. 5) происходит сильное искажение вида диаграммы Зимма. Из рис. 6 видно, что при концентрации раствора, равной 0,5%, наблюдается агрегация ПГМА. Уменьшение концентрации (удаление от бинодали, как видно из рис. 5), приводит к диссоциации образовавшихся агрегатов, о чем свидетельствует уменьшение асимметрии рассеянного света. Значение молекулярного веса, найденное экстраполяцией к бесконечному разбавлению ($4{,}2\cdot10^6$), близко к молекулярному весу полимера в неагрегированном состоянии (таблица).

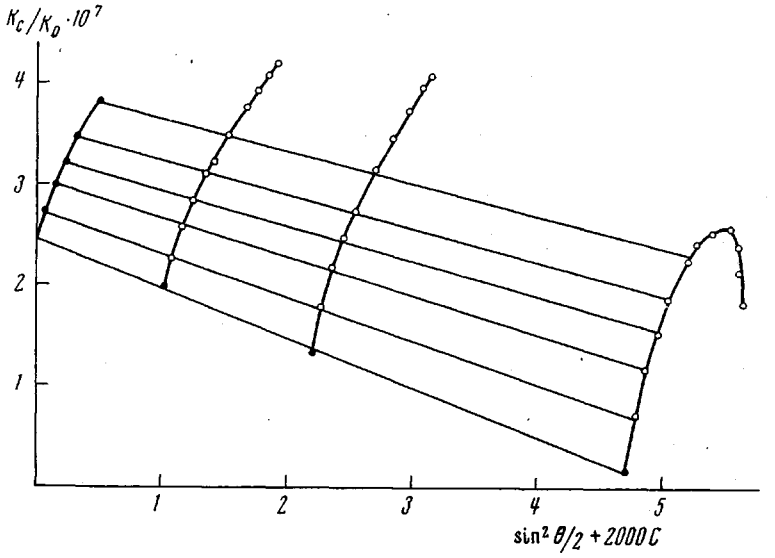

Рис. 6. Зиммовская диаграмма для ПГМА в *н*-пропаноле при 18°

Аналогичные результаты по светорассеянию растворами, содержащими агрегаты макромолекул, диссоциирующие при разбавлении, были получены на примере водных растворов полимерных мыл [8]. Полученные результаты показывают, что в разбавленных растворах при понижении температуры не наблюдается конформационного перехода клубок — глобула, а происходит агрегация макромолекул при температуре на 1—2° выше температуры осаждения.

Данные по светорассеянию растворов ПГМА в *н*-пропиловом спирте *

T, °C	$M_w\cdot10^{-6}$	$\langle\bar{R}_z^2\rangle^{1/2}\cdot10^{-2}$, Å	$A_2\cdot10^5$, $\frac{см^3 моль}{г^2}$	T, °C	$M_w\cdot10^{-6}$	$\langle\bar{R}_z^2\rangle^{1/2}\cdot10^{-2}$, Å	$A_2\cdot10^5$, $\frac{см^3 моль}{г^2}$
50	4,65	8,68	9,1	21,3	4,87	6,08	1,6
40	4,76	8,46	7,2	20	4,82	5,33	0
30	4,80	7,81	6,0	19	4,78	5,06	—0,6
25	4,82	6,16	2,3	18	4,20	—	—

* При критических условиях $c = 2{,}7$; $\Delta T = 9°$; $(\bar{R}^2)^{1/2} = 160$ Å.

Итак, представленные экспериментальные данные показывают, что в растворе ПГМА в *н*-пропиловом спирте с концентрацией, равной критической концентрации смешения полимер — растворитель, наблюдается обратимый конформационный переход клубок — глобула. В разбавленных растворах наблюдается агрегация макромолекул в узком интервале выше бинодали. Поэтому при рассмотрении конформационного перехода клубок — глобула необходимо принимать во внимание зависимость темпера-

турного интервала устойчивости глобулярной конформации от концентрации раствора. Можно полагать, что при уменьшении концентрации раствора будет понижаться температура, при которой наблюдается конформационный переход, что приведет к уменьшению температурного интервала существования глобулы. Начиная с некоторой концентрации, когда температура перехода будет лежать на бинодали, в растворе будет наблюдаться агрегация, а не переход клубок — глобула.

Выводы

1. Методом светорассеяния изучена зависимость размеров макромолекул полигексилметакрилата от температуры в области разбавленных растворов и при концентрации, равной критической (области умеренно концентрированных растворов).

2. Показано, что при концентрации раствора, равной критической, наблюдается конформационный переход клубок — глобула. Образовавшаяся глобулярная конформация устойчива в интервале температур на 9—11° выше критической.

3. Показано, что в области разбавленных растворов ($c = 0{,}5$—$0{,}05\%$) при ухудшении растворителя радиус инерции макромолекул монотонно убывает вплоть до температуры, превышающей на 2° точку осаждения, где наблюдается агрегация. Конформационный переход клубок — глобула наблюдается в предкритической области и не наблюдается в области разбавленных растворов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.
2. В. Е. Эскин, Успехи физ. н., 82, 649, 1964; В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1051, 1966.
3. Ю. Э. Эйзнер, О. Б. Птицын, Биофизика, 10, 3, 1965; Ю. Э. Эйзнер, Высокомолек. соед., А11, 369, 1969.
4. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Высокомолек. соед., А13, 493, 1971.
5. В. А. Касаикин, А. Б. Зезин, Н. А. Платэ, В. П. Сараева, Высокомолек. соед., Б13, 708, 1971.
6. P. Debye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
7. Д. Х. Халиков, Диссертация, 1970.
8. U. P. Strauss, B. L. Williams, J. Phys. Chem., 65, 139, 1961.