

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

## СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 3

УДК 541.64:539.1

### ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ ПОЛИ-*n*-АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ

*Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон,  
В. П. Шибаев, Н. А. Платэ*

Исследована внутримолекулярная подвижность (ВМП) гребнеобразных молекул поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА) с длиной боковых цепей 6, 10, 16 и 22 атома углерода (для релаксационных процессов), проявляющихся в поляризованной люминесценции макромолекул с антракцилосиметановыми группами в зависимости от строения полимера — длины боковых цепей, растворителя, температуры. Установлено увеличение времени релаксации —  $\tau_w$  (уменьшение ВМП) с ростом длины *n*-алифатических ответвлений, что соответствует изменению ВМП линейных молекул, происходящему в условиях внутримолекулярного структурирования. Обнаружено связывание молекул растворителя (толуол) гребнеобразными молекулами — ПМА-10, ПМА-16, ПМА-22.

Своеборазное строение макромолекул гребнеобразных полимеров, характеризующихся наличием длинных боковых ответвлений в каждом номерном звене, предопределяет значительный интерес к изучению их релаксационных свойств.

Склонность к внутримолекулярному структурированию макромолекул этих полимеров в конденсированной фазе [1, 2], разбавленных растворах [3, 4] и особенно наглядно проявляющаяся в условиях, близких к фазовому расслоению их растворов при образовании термообратимых гелей [5, 6], безусловно, должна найти отражение и в характере их релаксационного поведения.

При подходе к изучению релаксационных свойств гребнеобразных полимеров представляет интерес возможность сравнительного исследования подвижности различных участков гребнеобразной макромолекулы — основной цепи и боковых ответвлений, соотношение в молекулярной подвижности которых и определяет в целом релаксационное поведение разветвленных макромолекул.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование внутримолекулярной подвижности (ВМП) полимеромологов ряда поли-*n*-алкилметакрилатов (ПМА), различающихся длиной бокового ответвления. Осуществляя последовательное «наращивание» длины боковых привесков, можно проследить за характером молекулярного движения в широком интервале составов, получая на каждом из таких этапов информацию о влиянии увеличения длины боковых цепей на релаксационное поведение гребнеобразных макромолекул.

В качестве метода исследования ВМП выбрана поляризовальная люминесценция (ПЛ), применимость которой к изучению релаксационного поведения линейных полимеров в различных аспектах была продемонстрирована в работах [7—12]. В качестве люминесцирующей метки (ЛМ) использовали антракцилосиметановые группы, которые вводили в макромолекулы гребнеобразных ПМА сополимеризацией антракилметилового эфира метакриловой кислоты с соответствующими алкилметакрилатами, содержащими в алкильном радикале 4, 6, 10, 16 и 22 атома углерода.

Объекты исследования получали радикальной полимеризацией  $\alpha$ -алкилметакрилатов: метилметакрилата (ПМА-1), бутилметакрилата (ПМА-4), гексилметакрилата (ПМА-6), децилметакрилата (ПМА-10), цетилметакрилата (ПМА-16) и докозилметакрилата (ПМА-22) с антракенометиловым эфиром метакриловой кислоты в их растворах в толуоле (10–30%) при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты [13].\*

Очистку полимеров от антракенсодержащего мономера проводили многократным пересаждением растворов полимеров из толуола метанолом.

Содержание ЛМ в полимере оценивали из УФ-спектров (спектрофотометр «Спеккорд» (ГДР)) по оптической плотности полосы поглощения антракеновой группы в области 370 нм.

Были синтезированы и исследованы ПМА с различным содержанием ЛМ — одна ЛМ на 60, 180, 200, 1000, 1600 мономерных звеньев ПМА. Установлено, что различное содержание ЛМ в полимере не влияет на релаксационные параметры.

Времена релаксации  $\tau_w$ , характеризующие ВМП макромолекул, определяли из соотношения  $\tau_w = \frac{(1/P_0' + \frac{1}{3}) \cdot 3\tau_\phi}{1/P - 1/P_0'}$ , где  $\tau_\phi$  — длительность люминесценции, измеренная на флуориметре ГОИ ИФ-39 \*\*; параметр  $1/P_0'$  определяет величину отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции линейных участков кривых деполяризации люминесценции  $1/P = f(T/\eta)$  при больших  $T/\eta$  к  $T/\eta = 0$ . Деполяризацию

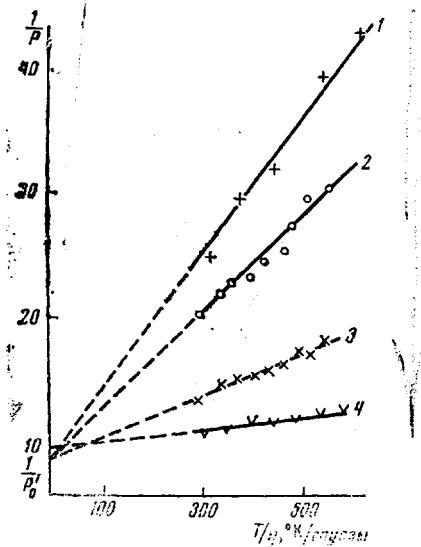


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость ДЛ растворов ПМА-1 (1) [10, 11], ПМА-4 (2), ПМА-6 (3) и ПМА-16 (4) от вязкости смешанных растворителей ТГФ – ЦГ (1); толуол – декалин (2, 3) и октан – декалин (4)

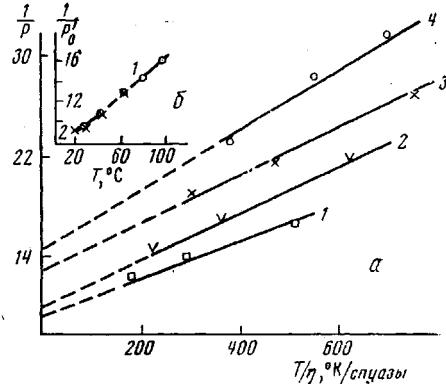


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ДЛ от вязкости растворителя для растворов ПМА-10 в ряду углеводородов (гексан, гептан, октан) при 25 (1); 40 (2); 60 (3) и 76° (4) (а), и температурная зависимость параметра  $1/P_0'$  для тех же растворов ПМА-10 (1) и для раствора ПМА-1 (2) (б)

люминесценции (ДЛ) измеряли на установке, описанной в [14]. Значение  $1/P_0'$  связано с набором возможных ориентаций осциллятора ЛМ в макромолекулах и позволяет оценивать вклад малых времен релаксации, связанный с собственной подвижностью ЛМ, в релаксационный спектр полимера. Для использованной в настоящей работе ЛМ найденная величина  $1/P_0' = 9$  (при 25°) для всех образцов ПМА.

Зависимости деполяризации люминесценции  $1/P = f(T/\eta)$  измеряли при 25° для растворов ПМА в смешанных растворителях октан – циклогексанол (ЦГ), толуол – ЦГ, толуол – декалин, октан – декалин, ТГФ – ЦГ (рис. 1).

\* Антракенометиловый эфир метакриловой кислоты любезно предоставлен нам М. Г. Краковяком.

\*\* Авторы приносят благодарность В. И. Широкову и Т. В. Веселовой за работу по определению  $\tau_\phi$ .

Концентрация полимеров в растворе составляла 0,05—0,15%. Для оценки и учета влияния вязкой компоненты на конформацию макромолекулы измеряли характеристическую вязкость раствора полимера в однокомпонентных и смешанных растворителях. Измерение вязкости проводили в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. При определении величины  $1/P_0'$  использовали смешанные растворители, не влияющие на  $[\eta]$  раствора полимера.

Для растворов ПМА-10 и ПМА-16 были получены зависимости  $1/P=f(T/\eta)$  также и в ряду однокомпонентных растворителей углеводородного типа (октан, гептан, гексан) (рис. 2, а). Так же, как и для смесей растворителей, зависимость  $1/P=f(T/\eta)$  растворов ПМА в ряду указанных углеводородов является линейной при больших  $T/\eta$ , а при  $T/\eta=0$  экстраполируется в  $1/P_0'=9,2$ . Последнее означает, что совокупность углеводородов различной вязкости можно использовать при исследовании ПМА методом ПЛ. Так, для ПМА-10 были получены зависимости  $1/P=f(T/\eta)$  при различных температурах с целью определения температурной зависимости параметра  $1/P_0'$  (рис. 2).

Как видно из рис. 2, зависимости  $1/P=f(T/\eta)$  и при высоких температурах сохраняют линейный характер при больших  $T/\eta$  (рис. 2, а), а температурная зависимость величины  $1/P_0'$  совпадает с данными для линейных полимеров (рис. 2, б) [7]. Значения длительности люминесценции антирилазилоксигрупп в ПМА практически не изменяются при увеличении длины боковых цепей и составляют 5,1—5,2  $\mu\text{сек}$  для растворов ПМА в ТГФ, 5,2  $\mu\text{сек}$  в толуоле и 3,6—3,7  $\mu\text{сек}$  в октане. Постоянство значений  $\tau_f$ , а также величины  $1/P_0'$  в ряду ПМА показывает, что локальное окружение ЛМ в гребнеобразных молекулах не изменяется при увеличении длины боковых цепей. Все полученные значения времен релаксаций  $\tau_w$  приводили к одному значению вязкости растворителя  $\eta_{\text{пр}}=0,38 \text{ cP}\cdot\text{as}$  при  $25^\circ$ ; эти значения  $\tau_w$  в дальнейшем обозначены  $\tau_w^{\text{пр}}$ .

Представленные на рис. 1 зависимости  $1/P=f(T/\eta)$  для растворов ПМА-1, ПМА-4, ПМА-6 и ПМА-16 показывают значительное уменьшение наклона линейной части зависимости (при больших  $T/\eta$ ) с увеличением длины боковых цепей, что соответствует уменьшению ВМП макромолекул при переходе от полимера линейного строения (ПМА-1) к гребнеобразным молекулам (ПМА-16). Определенные методом ПЛ  $\tau_w^{\text{пр}}$  для различных полиметакрилатов в толуоле, ТГФ и в октане представлены в таблице.

Значения  $\tau_w^{\text{пр}}$  ( $\mu\text{сек}$ ) для ПМА в различных растворителях при  $25^\circ$

Полимер	Толуол	ТГФ	Октан	Полимер	Толуол	ТГФ	Октан
ПМА-1	4,3	3,3	—	ПМА-10	10,6	12,4	18
ПМА-4	6,7	7,7	—	ПМА-16	21	25	27
ПМА-6	11,0	6,7	—	ПМА-22	22	25	29

Как видно из таблицы, наблюдается значительное увеличение  $\tau_w^{\text{пр}}$  (уменьшение ВМП макромолекул) при переходе от линейных молекул ПМА-1 к гребнеобразным (ПМА-16, ПМА-22). Такой характер изменения  $\tau_w^{\text{пр}}$  в ряду ПМА наблюдается для всех используемых растворителей. При этом наибольшие  $\tau_w^{\text{пр}}$  наблюдаются для растворов ПМА в октане, растворителе, структура молекул которого наиболее соответствует структуре боковых цепей ПМА, и в котором полимеры акрилового ряда с той же длиной цепи что и ПМА образуют гели [2].

Увеличение времен релаксации в 5—8 раз для линейных молекул наблюдается при образовании в макромолекулах внутренней структуры [7—9]. В данном случае наблюдаемое увеличение времен релаксации в ряду гребнеобразных молекул могло быть связано не только с внутримолекулярным структурированием и специфическим взаимодействием боковых цепей, но и со стерическим нагружением основной цепи полимера.

Однако результаты исследования разбавленных растворов гребнеобразных полимеров (ПМА-8, ПМА-16) методом динамического двойного лучепреломления [3, 4, 15] совместно с данными по изучению дипольной поляризации в растворах этих же полимеров [16] дают основание связать наблюденный рост  $\tau_w^{\text{пр}}$  именно с упорядочением боковых цепей. Об этом же

свидетельствует и резкое замедление роста  $\tau_w^{pp}$  при переходе от ПМА-16 к ПМА-22, когда, несмотря на увеличение «веса» мономерного звена, величина  $\tau_w^{pp}$  меняется лишь незначительно, поскольку основной вклад в уменьшение ВМП вносит взаимодействие метиленовых групп, наиболее близко расположенных к основной цепи полимера.

Для выявления механизма ВМП, проявляющейся в ПЛ гребнеобразных полимеров с ЛМ, для ПМА-10 были измерены зависимости деполяризации люминесценции —  $1/P(T/\eta)$  в ряду углеводородов (гексан, гептан, октан) и определены времена релаксации  $\tau_w^{pp}$  при некоторых постоянных температурах, приведенные ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	25	40	60	76
$\tau_w^{pp}, \text{нsec}$	17,6	17,8	17,4	16,3
$1/P_0$	9,2	10,8	13,0	14,8

Анализ этих данных и зависимостей, представленных на рис. 2, а, показывает, что ВМП, проявляющаяся в ПЛ макромолекул ПМА-10 с ЛМ контролируется лишь вязкостью растворителя, а значения  $\tau_w^{pp}$  (т. е. приведенные к одному значению вязкости растворителя) практически не зависят от температуры. Для линейных молекул (ПМА-1 с ЛМ того же типа) проявляющийся в ПЛ релаксационный процесс определяется не только вязкостью растворителя, но и барьером внутреннего вращения [10, 11]. Напротив, релаксационный процесс, контролируемый лишь вязкостью растворителя, обнаружен для ПМА-1 с ЛМ в основной цепи [10, 11]. Можно думать, что релаксационный процесс, проявляющийся в ПЛ гребнеобразных молекул ПМА-10 с ЛМ, обусловлен крутильно- или деформационно-колебательным движением участков основной цепи. В отличие от линейных молекул в гребнеобразных молекулах поворотно-изомерное вращение участков основной цепи и бокового радикала ЛМ вокруг связи в боковом радикале с ЛМ не осуществляется.

Таким образом, используемый в данной работе тип ЛМ позволяет изучать движение основной цепи гребнеобразных молекул. Поэтому полученные значения  $\tau_w^{pp}$  можно сопоставлять с  $\tau_w^{pp}$  для движений участков основной цепи линейных полимеров с ЛМ, включенными в основную цепь. Такое сопоставление показывает, что внутримолекулярная подвижность гребнеобразных молекул характеризуется временами (25 нsec.), в несколько раз превышающими, например,  $\tau_w^{pp}$  для ПМА-1 с ЛМ в основной цепи (8 нsec.), но меньшими значениями  $\tau_w^{pp}$  по сравнению с  $\tau_w^{pp}$  (52 нsec.) для структурированных неионизованных молекул полиметакриловой кислоты [14].

Использование толуола в качестве растворителя представляет интерес для изучения взаимодействия гребнеобразных молекул с молекулами растворителя. Индикаторами взаимодействия являются антраценовые группы, связанные с полимером ковалентной связью. Антраценовая группа в возбужденном электронном состоянии  $A^*$  взаимодействует с фенильной группой с образованием комплекса  $A^*—Ph$ , проявляющегося в конформационной деполяризации люминесценции (КДЛ) [12]. Взаимодействие осуществляется при определенном взаимном расположении и подвижности групп  $A^*—Ph$ . Явление КДЛ антраценовых групп обнаружено и изучено для фенилсодержащих полимеров с антраценовыми люминесцирующими метками [12] полистирола, поливинилбензилового эфира, для сополимеров стирола с метилметакрилатом. КДЛ практически не наблюдается для растворов ПМА-1 с антраценовыми группами в толуоле. Это значит, что для образования комплекса  $A^*—Ph$  требуется не только взаимная подстройка антраценовых и фенильных ядер, но и определенная длительность пребывания этих групп относительно друг друга. Для растворов гребнеобразных ПМА обнаружено, что длительность пребывания молекул растворителя —

фенильных групп толуола вблизи антраценовых групп полимера зависит от длины боковых цепей. В растворах ПМА-4 подвижность молекул толуола в полимере, как и в растворах ПМА-1, заторможена недостаточно для обнаружения КДЛ антраценовых групп полимера. Правда, в чистом толуоле и для ПМА-6 КДЛ антраценовых групп не наблюдается. Но достаточно 8% ЦГ для появления значительной КДЛ (рис. 3). Из представленных на рис. 3 данных следует, что линейные (при больших  $T/\eta$ ) части зависимо-

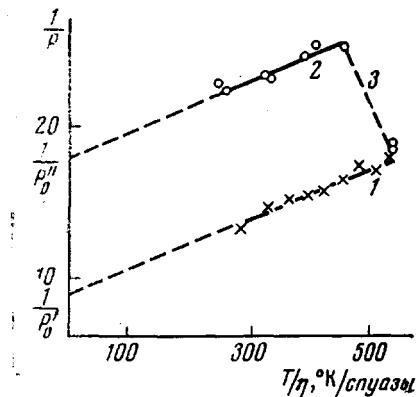


Рис. 3

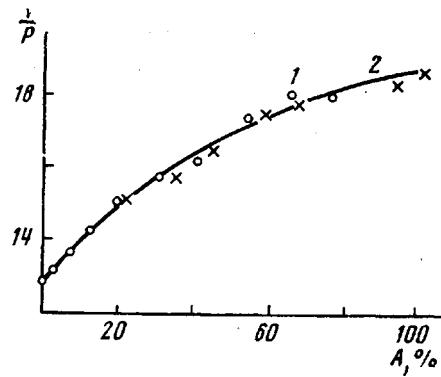


Рис. 5

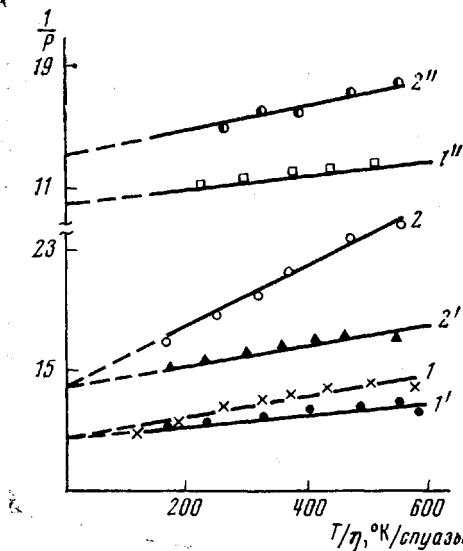


Рис. 4

стей  $1/P=f(T/\eta)$  (кривые 1, 2) для растворов ПМА-6 в толуоле — декалине (кривая 1) и в толуоле — циклогексаноле (кривая 2) имеют одинаковый наклон, а их положение отличается величиной КДЛ  $\Delta = \frac{1}{P_0''} - \frac{1}{P_0'}$ .

Легко видеть, что  $\Delta=0$  для растворов ПМА-6 в толуоле — декалине, т. е. взаимодействие антраценовых групп полимера с молекулами толуола при отсутствии молекул ЦГ не осуществляется. Изменение КДЛ ( $1/P$ ) от доли ЦГ в растворах ПМА-6 в толуоле описывается прямой 3 (рис. 3). Одинарный наклон прямых 1 и 2 (рис. 3) означает, что ВМП молекул ПМА-6 характеризуется одинаковыми значениями  $\tau_w^{\text{пп}}$  в чистом толуоле и в толуоле с добавкой ЦГ. Последнее означает, что молекулы ЦГ не изменяют

Рис. 3. Зависимость ДЛ от вязкости растворителя для растворов ПМА-6 в толуоле — декалине (1) и в толуоле — ЦГ (2); 3 — изменение ДЛ раствора ПМА-6 в толуоле при добавлении первых порций ЦГ (до 8%)

Рис. 4. Зависимость ДЛ для растворов ПМА-10 (1, 2), ПМА-16 (1', 2') и ПМА-22 (1'', 2'') от вязкости растворителя ПМА в смесях октан — ЦГ (1'-1'') и толуол — ЦГ (2-2'')

Рис. 5. Зависимость ДЛ раствора ПМА-16 в октане — толуоле от количества толуола в октане ( $A$ ): 1 — к раствору ПМА в октане добавляется толуол, 2 — к раствору ПМА в толуоле добавляется октан

внутреннюю подвижность полимера по сравнению с чистым толуолом. Обнаруженная при добавлении ЦГ КДЛ указывает на появление в исследуемой системе молекул толуола, взаимодействующих с антраценовыми группами полимера. Вероятно, что молекулы ЦГ, связанные водородной связью с боковым радикалом, несущим ЛМ, притормаживают собственную подвижность ЛМ. Это действие ЦГ на подвижность ЛМ оказывается достаточным для увеличения длительности пребывания друг относительно друга антраценовых групп полимера и фенильных групп растворителя в полимере ПМА-6.

В ПМА-10, ПМА-16, ПМА-22 конформационная деполяризация люминесценции (вероятно значительная, изменение  $1/P$  от 14 до 25 для ПМА-10, от 13 до 18 для ПМА-16 и от 12 до 17 для ПМА-22) (рис. 4) наблюдается и в чистом толуоле ( $T/\eta = 5,4 \cdot 10^4$  °К/пуазы), а добавление ЦГ при этом ничего не изменяет. Это значит, что подвижность молекул растворителя — толуола в гребнеобразных молекулах ПМА-10, ПМА-16 и ПМА-22 значительно заторможена, по крайней мере, до величины ВМП линейных полимеров (полистирол) [5]. Для молекул полистирола с теми же ЛМ величи-

$\Delta = \frac{1}{P_0''} - \frac{1}{P}$ , (рис. 4) равна 7, а для гребнеобразных молекул и связанных молекул толуола  $\Delta = 5-8$ .

Близость значений величин  $\Delta$ , обусловленных КДЛ, означает, что в гребнеобразных молекулах взаимодействие антраценовых групп полимера с молекулами толуола (зависящее от подвижности взаимодействующих компонент [5]), осуществляется с такой же эффективностью, как и внутримолекулярные контакты отдельных групп полимера (фенильных и антраценовых) в линейных молекулах. Таким образом, совокупность представленных данных показывает, что в растворах гребнеобразных молекул, в отличие от линейных, имеются молекулы растворителя с заторможенной подвижностью, т. е. с временами  $\tau \sim 10^{-9}$  сек., в отличие от свободных молекул растворителя, вращательная релаксация которых происходит с существенно меньшими временами  $\tau \sim 10^{-12}$  сек. При добавлении октана в раствор ПМА в толуоле доля связанных молекул толуола уменьшается примерно пропорционально доле добавленного октана. Это следует из представленной на рис. 5 кривой изменения  $1/P$  (параметра, включающего КДЛ) в зависимости от содержания октана в толуоле. Лабильность профиля кривой и отсутствие гистерезиса (совпадение точек при прямой и обратной последовательности изменения состава растворителя толуол — октан) означают отсутствие преимущественной сольватации толуола или октана в растворах гребнеобразных молекул в смешанных растворителях — толуол — октан.

Резюмируя, отметим, что в настоящей работе нами использован лишь один тип ЛМ для изучения подвижности основной цепи полимера. Обнаружена зависимость внутримолекулярной подвижности гребнеобразных молекул от длины боковых ответвлений, влияние растворителя, влияние полимера на подвижность молекул растворителя. Представляет интерес исследовать проявление перечисленных структурных и кинетических особенностей гребнеобразных молекул и молекул растворителя в поведении боковых цепей. Для этого необходимы методы получения гребнеобразных молекул с ЛМ на концах боковых  $\alpha$ -алифатических ответвлений. Решение этой проблемы позволит непосредственно изучать взаимодействие боковых цепей и сопоставлять их релаксационное поведение в гребнеобразных молекулах с различным строением основной цепи (например, полиакрилатах и полиметакрилатах).

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
15 XI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
  2. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A13, 410, 1971.
  3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A11, 132, 1969.
  4. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Докл. АН СССР, 205, 895, 1972.
  5. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B13, 4, 1971.
  6. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 127.
  7. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
  8. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 182, 361, 1968.
  9. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. Г. Краковяк, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 186, 854, 1969.
  10. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, И. А. Торчинский, Т. В. Шевелева, Изв. АН СССР, серия физич., 34, 518, 1970.
  11. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Т. В. Шевелева, Докл. АН СССР, 194, 1108, 1970.
  12. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Р. А. Громова, М. Г. Краковяк, В. Б. Лушик, В. Д. Паутов, Изв. АН СССР, серия физич., 36, 1008, 1972.
  13. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
  14. Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
  15. В. Н. Цветков, Л. Н. Андреева, Е. В. Корнеева, П. Н. Лавренко, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Высокомолек. соед., A13, 2226, 1971.
  16. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., A14, 2406, 1972.
-