

УДК 541.64:539.199

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
В ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ

*E. B. Ануфриева, B. D. Паутов, Я. С. Фрейдзон,
B. П. Шибаев*

Методом поляризованной люминесценции изучены внутримолекулярные взаимодействия в холестеринсодержащих полимерах. Показано, что дифильный характер строения макромолекул, сочетающих в своем составе полярные амидные и сложноэфирные группировки совместно с неполярными группами, определяет различное поведение этих полимеров в полярных и неполярных растворителях. В неполярных растворителях обнаружено образование внутримолекулярных структур. Внутримолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию таких структур, уменьшаются при разбавлении холестеринсодержащих звеньев звеньями иной химической природы, что свидетельствует о существенной роли взаимодействия холестериновых групп в формировании внутримолекулярной структуры.

Обнаруженная в работах [1, 2] способность холестериновых эфиров поли-N-метакроил- ω -аминокарбоновых кислот существовать в жидкокристаллическом (ЖК) состоянии свидетельствует о реализации особого типа упаковки боковых ответвлений, определяемой взаимодействием холестериновых групп подобно тому, как это осуществляется в низкомолекулярных эфирах холестерина [3].

Изучению особенностей взаимодействий в боковых цепях макромолекул холестеринового и цетилового эфиров поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (ПХМАЛК и ПЦМАЛК соответственно), а также сранительному анализу их внутримолекулярной подвижности (ВМП) и ВМП гребнеобразного полидокозилметакрилата (ПМА-22) и ПММА посвящена настоящая работа. Ниже приведено строение макромолекул изученных полимеров

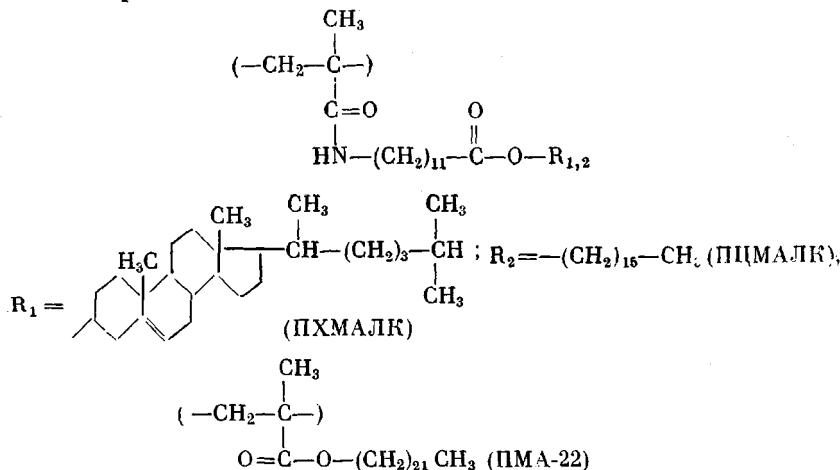


Таблица 1

Влияние химического строения боковой цепи полимеров метакрилового ряда на их времена релаксации

Полимер	Строение боковой группы	Растворитель			
		хлороформ	ДХМ	гептан	толуол
		τ_w , мсек			
ПММА	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,5	2,2	—	4,3
ПМА-22	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_{46} \end{array}$	10	9	29	22
ПЦМАЛК	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_{16}\text{H}_{33} \\ \\ \text{H} \end{array}$	17	15	92	53
ПХМАЛК	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{N}-\text{(CH}_2\text{)}_{11}-\text{C}-\text{O}-\text{Хол}^* \end{array}$	22	32	490	100

* Холестериновая группа.

Для исследования ВП указанных полимеров использовали метод поляризованной люминесценции (ПЛ), позволяющий количественно, путем определения времени релаксации τ_w характеризовать ВМП полимеров [4, 5].

Холестериновый и петиоловый эфиры N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты получали взаимодействием N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты с холестерином и петиоловым спиртом соответственно в абсолютном бензоле в присутствии толуолсульфокислоты. Необходимые для исследования методом ПЛ меченные полимеры получали сополимеризацией соответствующих мономеров с люминесцирующей меткой (ЛМ) — анилметиоловым эфиром метакриловой кислоты по способу, предложенному Краковяком [6]. Были синтезированы и исследованы полимеры, содержащие одну ЛМ на 600–800 мономерных звеньев.

Исследование ВМП полимеров в растворах в различных растворителях проводили при 25°, варьируя концентрацию полимера от 0,001 до 0,1%. Значения τ_w приводили к одному значению вязкости растворителя $\eta=0,38$ см³/г. Измерение вязкости растворов полимеров и растворителей проводили в вискозиметре Уббеледе с висячим уровнем. Поляризацию люминесценции измеряли на установке, описанной в [7].

Дифильный характер строения макромолекул ПХМАЛК и ПЦМАЛК, сочетающихся в своем составе полярные амидные и сложноэфирные группировки совместно с гидрофобными группами, предопределяет интерес к исследованию их ВМП как в полярных, так и в неполярных растворителях. В качестве полярных растворителей использовали хлорпроизводные углеводородов — хлороформ, дихлорметан (ДХМ), *o*-дихлорбензол (ДХБ); в качестве неполярных — алифатические углеводороды (гептан, октан, декан), а также циклогексан и толуол.

В табл. 1 сопоставлены определенные методом поляризованной люминесценции значения τ_w для ряда полиметакриловых полимеров, имеющих различное строение боковых групп, в полярных и неполярных растворителях. Анализ представленных данных показывает, что с увеличением массы и сложности бокового ответвления внутримолекулярная подвижность полимеров во всех растворителях уменьшается, времена релаксации растут, причем наибольшее изменение τ_w наблюдается в ряду исследованных полимеров в неполярных растворителях. Так, например, в гептане величина τ_w для ПХМАЛК имеет аномально большое значение по сравнению с τ_w для полимеров, не содержащих холестериновых групп в макромолекуле.

Таблица 2

Изменение τ_w (ВМП) полимеров при образовании в макромолекулах внутренней структуры

Полимер	Растворитель	Тип структуры	τ_w , нсек
Полиметакриловая кислота	Вода, 25°, $\alpha=1,0^*$	Клубок	5,6
	» 60°, $\alpha=0$	Компактная структура	52
Полидиметоксиэтилен	Вода, 25°	Клубок	3,4
	» 63°	Глобула	36

* α — степень ионизации ПМАК.

Таблица 3

Влияние ТФУК на времена релаксации τ_w некоторых гребнеобразных полимеров

Полимер	Растворители									
	поларные					неполярные				
	CHCl ₃	DХМ	DХВ	CHCl ₃ +0,1% ТФУК	DХМ+0,1% ТФУК	DХВ+0,1% ТФУК	гентан	толуол	гентан+0,2% ТФУК	толуол+0,2% ТФУК
ПМА-22	10	9	9	10	9	9	29	22	18	—
ПЦМАЛК	47	45	38	46	45	20	92	53	—	49,7
ПХМАЛК	22	32	47	20	20	20	490	100	47	23

лах. В работе [8] на основании изучения температурной зависимости дипольного момента ПХМАЛК в толуоле было высказано предположение об образовании внутримолекулярной структуры в макромолекулах ПХМАЛК, образованной взаимодействием холестериновых групп и стабилизированной сеткой водородных связей между амидными группами боковых ответвлений. Полученные в данной работе результаты сравнительного сопоставления τ_w для изученных полимеров дают основание считать взаимодействие холестериновых групп определяющим для формирования внутренней структуры макромолекул ПХМАЛК, что следует из сравнения значений τ_w , например для ПХМАЛК и ПЦМАЛК в гентане и хлороформе. Такое взаимодействие холестериновых групп является внутримолекулярным, поскольку значения τ_w ПХМАЛК не изменяются даже при значительном увеличении концентрации полимеров в растворе (0,01–0,1%). Увеличение времени релаксации на 1–2 порядка в разбавленных растворах полимеров всегда связано с процессами внутримолекулярного структурирования, как это следует из данных, представленных в табл. 2 [5].

Таким образом, изменение τ_w ПХМАЛК от 22 нсек в хлороформе до 490 нсек в гентане обусловлено образованием в макромолекулах ПХМАЛК внутренней структуры с участием холестериновых групп боковых ответвлений.

Существенная роль в стабилизации внутренней структуры принадлежит водородным связям, которые могут образовываться между амидными группами участков крепления боковых ответвлений к основной цепи макромолекул. Действительно, значения τ_w для макромолекул ПЦМАЛК, имеющих «амидное крепление», значительно превышают аналогичные величины для ПМА-22 не только в неполярных, но и в полярных растворителях (табл. 1). Добавление в растворы исследованных полимеров такого сильного конкурента за водородную связь, как трифторуксусная кислота (ТФУК) в случае полярных растворителей, как видно из табл. 3, практически ликвидирует различие в значениях τ_w для каждого из полимеров,

представленных в таблице. Так, например, внутримолекулярная подвижность для ПХМАЛК в ДХБ и ДХМ увеличивается до значения ВМП ПХМАЛК в хлороформе. Добавление ТФУК в хлороформ не меняет значения τ_w для ПХМАЛК.

Однако наиболее резкое изменение ВМП наблюдается при добавлении ТФУК в неполярные растворители (табл. 3). Введение всего 0,2% ТФУК резко увеличивает ВМП, особенно для полимеров, содержащих амидную группу в боковой цепи. Так, например, значение τ_w для ПХМАЛК в гептане при введении 0,2% ТФУК уменьшается от 490 до 47 мсек, что приближается к значению τ_w для раствора ПХМАЛК в хлороформе. По-видимому, изменение ВМП полимеров в неполярных растворителях в присут-

Таблица 4

**Внутримолекулярная подвижность в сополимерах
ХМАЛК с МА-4**

Полимер	Растворители	
	хлороформ	гептан
	τ_w , мсек	
ПХМАЛК	22	490
Соотношение сополимеров ХМАЛК:МА-4, моль %:		
90:10	16	400
75:25	11	250
40:60	7	76

ствии даже малой доли ТФУК связано не только с разрушением внутримолекулярных водородных связей, но и вообще с ослаблением внутримолекулярных взаимодействий за счет улучшения качества растворителя.

Внутримолекулярная структура ПХМАЛК оказывается устойчивой и при «разбавлении» гомополимерного строения ее макромолекул звенями иной химической природы. Исследование ВМП сополимеров ХМАЛК с бутилметакрилатом (МА-4) различного состава показало уменьшение значений τ_w при увеличении доли звеньев МА-4 (табл. 4), что свидетельствует об ослаблении внутримолекулярных взаимодействий, ответственных за формирование внутренней структуры макромолекул ПХМАЛК. Однако весьма значительное превышение значений τ_w в сополимерах в неполярных растворителях над значениями τ_w этих сополимеров в полярных растворителях означает, что в неполярных растворителях в сополимерах все-таки осуществляется формирование внутренней структуры, хотя и менее совершенной, чем в макромолекулах ПХМАЛК.

Таким образом, обнаруженная в работе способность макромолекул ПХМАЛК к образованию внутренней структуры в неполярных растворителях свидетельствует о существенной роли взаимодействия холестериновых групп.

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

Поступила в редакцию
12 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

- Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ, Третья Всесоюзная конференция по жидким кристаллам, Иваново, 1974, стр. 214.
- В. П. Шibaев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 227, 1412, 1976.
- И. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, «Наука», 1966.
- Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Гоглиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
- Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
- М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скорогодов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
- Е. В. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, Т. В. Шевелева, Биофизика, 7, 554, 1962.
- Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B18, 628, 1976.