

УДК 541.64 : 539.199

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АНТРАЦЕНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОГО РЯДА

*Шелехов Н. С., Краковянк М. Г., Кленин С. И.,
Лашков Г. И., Козел С. П., Скороходов С. С.*

Для изучения фотофизических и фотохимических свойств антраценсодержащих полимеров и исследования их корреляции с физико-химическими свойствами макромолекул при свободно-радикальной полимеризации 9-антилметилметакрилата (АММА) и его сополимеризации с метилметакрилатом осуществлен синтез растворимых антраценсодержащих полимеров метакрилового ряда с мольной долей звеньев АММА от 0,03 до 1,0 и степенью полимеризации $P_{n_1}=1000-1500$. Полученные полимеры обладают микротактичностью, близкой к микротактичности свободно-радикального ПММА. Наличие 9-антилметилкарбоксилатных групп в макромолекулах приводит к изменениям как гидродинамических свойств полимеров, так и некоторых оптических свойств самих антраценовых групп (гипохромный эффект). При этом указанные изменения проявляются тем сильнее, чем выше содержание антраценовых групп в полимерах.

Исследование фотофизических и фотохимических свойств антраценсодержащих соединений, в том числе полимерной природы, показало перспективность их использования для решения ряда научных и технических задач [1, 2]. Полимерные антраценсодержащие системы могут обладать рядом преимуществ. Так, реакция фотодимеризации антраценовых групп, ковалентно присоединенных к полимерным цепям, протекает в растворе с гораздо большим квантовым выходом, чем в случае соответствующих низкомолекулярных соединений [3].

Успехи в создании фоточувствительных антраценсодержащих полимерных материалов определяются разработкой путей синтеза полимеров с различным содержанием и строением антраценовых групп и изучением корреляции между физико-химическими свойствами этих полимеров и фотохимическим поведением присоединенных к ним антраценовых ядер.

Задача настоящей работы заключалась в поиске метода синтеза высокомолекулярных антраценсодержащих полимеров и в изучении их физико-химических свойств. Известные методы синтеза полимеров с высоким содержанием антраценовых групп, основанные на реакциях поликонденсации или на полимеризации винилароматических мономеров, как правило, приводят к образованию полимеров низкой молекулярной массы и нерегулярного строения [4-6]. Во избежание указанных выше трудностей мы использовали свободно-радикальную гомо- и сополимеризацию антраценсодержащего мономера метакрилового ряда — 9-антилметилметакрилата (АММА), синтез которого был разработан нами ранее [7]. Выбор мономера данной структуры был основан на следующих соображениях: 1) антраценовая группа в структуре АММА, в отличие от мономеров типа винилантраценов, по-видимому, не оказывает существенного влияния на активность двойной связи мономера в ходе полимеризации; 2) растущие макрорадикалы метакрилового ряда, как правило, не взаимодействуют с антраценовым ядром [7, 8], проявляющим обычно высокую активность

в различных гомо- и гетеролитических реакциях [9]; 3) полимеры, полученные на основе АММА, не будут содержать структурных фрагментов, дополнительно поглощающих свет в спектральной области, характерной для антраценовых групп и их фотодимеров; 4) в полимерах и сополимерах АММА антраценовая группа присоединена к полимерной цепи достаточно подвижной системой связей не исключающей возможность взаимной подстройки антраценовых ядер, предшествующей их фотодимеризации.

Соображения, изложенные в 1) и 2), создавали предпосылки для получения на основе АММА высокомолекулярных полимеров. Действительно, исследования показали, что при свободно-радикальной полимеризации АММА и его сополимеризации с метилметакрилатом (ММА) образуются полимеры достаточно высоких степеней полимеризации $\bar{P}_{s[\eta]}$ (табл. 1). В работе [10] было показано, что мономеры метакрилового ряда, содержащие 2-антрилзамещенные группы, также образуют при свободно-радикальной полимеризации полимеры высокой молекулярной массы.

Таблица 1

Условия получения, свойства ПАММА и сополимеров АММА (M_1)—ММА
(Растворитель — диоксан; 60°; суммарная концентрация мономеров 1 моль/л;
[ДАК]= $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

M_1	m_1	$[\eta]$, дл/г	$S_0 \cdot 10^{13}$, ед. свеберга	$\bar{M}_s[\eta] \cdot 10^{-3}$	$\bar{P}_{s[\eta]}$	K'
0	0	0,85	1,41	125	1250	0,19
0,02	0,03	0,50	2,00	165	1560	0,32
0,10	0,10	0,45	2,11	170	1440	0,38
0,19	0,21	0,47	2,25	190	1380	0,41
0,29	0,32	0,42	2,94	270	1720	0,45
0,48	0,54	0,26	2,90	210	1080	0,90
0,62	0,56	0,24	3,78	295	1490	0,87
0,82	0,77	0,18	3,85	265	1120	1,10
1,00	1,00	0,15	3,92	250	900	1,33
1,00 *	1,00	0,10	—	—	—	—

* Полимеризация в смеси толуол — октан=1:2 (по объему).

Наличие в молекулах мономера АММА и в макромолекулах полимеров, полученных на его основе, объемных антраценовых групп с развитой π-электронной системой сопряженных связей могло привести к появлению специфических особенностей как процесса полимеризации, так и свойств образующихся полимеров.

Известно, что объемные заместители в мономерах акрилового ряда могут оказывать стерическое влияние при присоединении очередного мономерного звена к растущему макрорадикалу, воздействуя на микротактичность образующихся полимеров [11]. С другой стороны, следствием возможного взаимодействия антраценовых π-электронных систем молекул АММА могло бы быть образование лабильных заготовок (ассоциатов) мономера. При условии, что время жизни таких ассоциатов больше или равно времени роста цепи, это могло привести к ускорению процесса полимеризации и к увеличению молекулярной массы или степени полимеризации образующихся гомо- и сополимеров, а также повлиять на состав и композиционную неоднородность макромолекул, их микротактичность. Предполагается, например, что подобным эффектом объясняется повышенная скорость свободно-радикальной полимеризации бензилметакрилата [12]. Взаимодействие антраценовых ядер в образовавшихся макромолекулах может изменить гидродинамические свойства полимеров в растворе и оптические свойства самих антраценовых групп.

Состав полученных сополимеров АММА—ММА был определен методом ИК-спектроскопии на основе измерения интегральных интенсивностей

полос поглощения сополимеров при 737 см^{-1} (неплоские деформационные колебания связей C—H антраценовых ядер) и при 1745 см^{-1} (валентные колебания групп C=O). Составы исследованных сополимеров АММА и MMA приведены в табл. 1.

Интересно отметить, что гомополимеры АММА и его сополимеры с MMA обладают довольно узким унимодальным ПМР. Оценка полидисперсности, проведенная по стандартным отклонениям σ_s распределения по константам седиметации dc/ds с учетом концентрационных эффектов и влияния диффузии [13], показала, что для всех исследованных полимеров σ_s достаточно мало, и $\bar{M}_w/M_z = 1,4 - 1,6$.

Оценка композиционной неоднородности макромолекул сополимеров (мольная доля антраценсодержащих звеньев $m_1 = 0,1$ и 0,56), проведенная по методу [14], основанному на разделении сополимеров с различным инкрементом показателя преломления в процессе диффузии, показала высокую однородность исследованных сополимеров по составу.

Таблица 2
Микротактичность гомо- и сополимеров АММА

Опыт, №	m_1	Микротактичность, % (триады)		
		синдио-	гетеро-	изо-
1	0,00	62	34	4
2	0,03	61	34	5
3	0,10	52	40	8
5	0,32	49	45	6
6	0,54	50	46	4
7	0,56	50	43	7
9	1,00	51	44	5
10 *	1,00	57	39	4

* См. примечание к табл. 1.

О распределении антраценсодержащих звеньев внутри макромолекулярных цепей (по крайней мере для сополимеров с $m_1 = 0,1$) можно судить также по данным ПМР. В ПМР-спектрах сополимеров с $m_1 = 0,1$ сигнал протонов —OCH₃-групп расщеплен на компоненты, отношение интенсивностей которых близко к ожидаемому на основе статистики Бернулли, что свидетельствует об отсутствии (или незначительной доле) близко расположенных звеньев АММА в макромолекулах сополимеров.

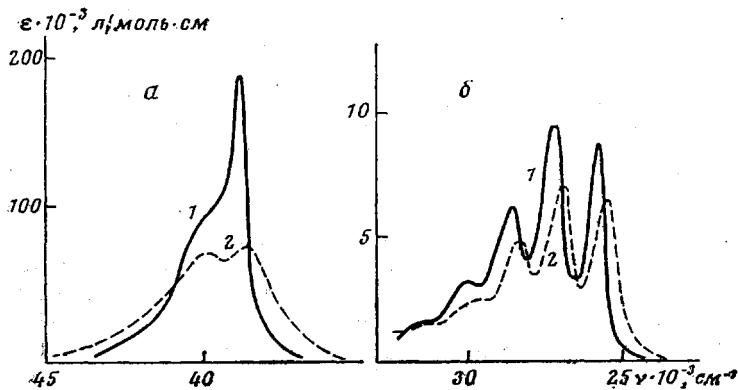
Приведенные выше результаты в сочетании с данными об изменении состава сополимеров при вариации состава исходной мономерной смеси (табл. 1) позволяют полагать, что при сополимеризации MMA и АММА распределение антраценсодержащих звеньев в образующихся макромолекулах близко к статистическому (как это происходит, например, при свободно-радикальной сополимеризации MMA с нафтилметакрилатом [15]).

Одним из возможных следствий наличия антраценовой группы в молекуле АММА могло быть изменение микротактичности образующегося полимера по сравнению с микротактичностью ПММА, полученного в аналогичных условиях. Известны, например, случаи, когда введение ароматических групп в молекулы мономеров акрилового ряда увеличивало долю изотактических триад в соответствующих полимерах [16].

Микротактичность антраценсодержащих полиметакрилатов была оценена методом ПМР-спектроскопии при исследовании соответствующих образцов ПММА, в которые гомо- и сополимеры были превращены последовательными полимераналогичными превращениями — расщеплением антилметилкарбоксилатных эфирных групп — и метилированием образовавшихся карбоксилов при действии диазометана [17]. Приведенные в

табл. 2 данные о микротактичности исследованных полимеров показывают, что по сравнению с ПММА в антраценсодержащих гомо- и сополимерах АММА доля синдиотактических триад несколько снижается (эта тенденция в различной степени свойственна и другим метакрилатам с объемными заместителями, в том числе ароматической природы [11]); при этом, ухудшение качества растворителя при полимеризации АММА в незначительной степени влияет на микротактичность образующихся полимеров (табл. 2, опыты 9, 10), тогда как для нафтилметакрилата подобное изменение приводит к существенному увеличению доли изотактических триад [16].

Интересно проследить, как с увеличением содержания антраценовых групп в макромолекулах изменяются гидродинамические свойства полиме-



УФ-спектры поглощения диоксановых растворов при толщине кюветы 0,05 (а) и 1,0 см (б): 1 — АМА, 2 — ПАММА

ров. Данные табл. 1 показывают, что в диоксановых растворах сополимеров АММА—ММА с увеличением доли звеньев АММА монотонно уменьшаются значения характеристической вязкости, в то время как значения констант седиментации увеличиваются.

Это связано с изменением термодинамических параметров раствора и уменьшением размеров клубка по мере накопления числа антраценовых групп в полимерной цепи. Качественным подтверждением сказанного служат значения константы Хаггинса K' , которые заметно увеличиваются с увеличением η_1 . Одной из возможных причин такого рода эффектов может явиться внутримолекулярная ассоциация антраценовых групп при их большой локальной концентрации внутри полимерного клубка.

Взаимодействие присоединенных к полимерным цепям антраценовых групп проявляется в изменении их электронных спектров поглощения по сравнению со спектром модельного соединения — 9-антилметилалеата (АМА) (рисунок). Поглощение антраценовых хромофоров в ближней УФ-области обусловлено $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами, проявляющимися здесь в виде двух систем вибронных полос, соответствующих ориентации дипольного момента перехода вдоль короткой (первая полоса поглощения $(33-25) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) и вдоль длинной (вторая полоса поглощения $(42-36) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$) осей молекулы [18].

По мере увеличения содержания антраценовых групп в полимерных цепях наблюдается нарастание гипохромного эффекта, т. е. снижение как пиковой, так и интегральной интенсивностей обеих полос поглощения (табл. 3), что хорошо видно из рисунка, представляющего спектры поглощения крайних членов ряда — модельного соединения (АМА) и гомополимера АММА.

Монотонное нарастание гипохромного эффекта в обеих полосах поглощения с увеличением доли антраценсодержащих звеньев в полимерах свя-

Таблица 3

Количественные характеристики гипохромного эффекта, проявляющегося в УФ-спектрах поглощения диоксановых растворов сополимеров АММА-ММА

Антраценсодержащие соединения	α	$\varepsilon_v \cdot 10^{-5}$, л/моль·см ($v = 38\ 950$ см^{-1})	$\varepsilon_v \cdot 10^{-5}$, л/моль·см ($v = 25\ 850$ см^{-1})	$\int \varepsilon(v) dv \cdot 10^{-6}$, л/моль·см ² ($v = 42\text{--}36\cdot$ $10^3\ \text{см}^{-1}$)	Гипохромизм Θ^* ($v = 42\text{--}$ $36 \cdot 10^3\ \text{см}^{-1}$)
Модель (АМА)	—	1,90	8,60	3,98	—
Гомо- и сополимеры	0,10	1,64	7,61	—	—
	0,21	1,46	7,57	—	—
АММА	0,32	1,36	7,80	3,70	0,070
	0,56	0,95	7,46	3,49	0,124
	0,77	0,91	7,30	—	—
	1,00	0,74	6,45	3,29	0,173

$$\Theta = 1 - \frac{\int \varepsilon(v) \cdot dv \text{ (сополимер)}}{\int \varepsilon(v) dv \text{ (АМА)}}.$$

зано с тем, что по мере увеличения количества антраценсодержащих групп в полимерных цепях увеличивается и доля хромофоров, возмущающих друг друга. Как видно из табл. 3 и рисунка, обнаруженные спектральные изменения проявляются в большей степени во второй полосе поглощения, по сравнению с первой и, вероятно, обусловлены резонансным взаимодействием близко расположенных вдоль полимерной цепи антраценовых хромофоров.

Количественная мера этих взаимодействий — расщепление полос поглощения ΔE и изменение их интенсивности — является функцией расстояния между хромофорами R , их взаимной ориентации G и дипольного момента электронного перехода P [19]

$$\Delta E \sim \frac{|P|^2}{R^3} G$$

Поскольку абсолютная величина P_2 (8,7 дебая) для коротковолнового перехода в 3,2 раза больше, чем P_1 (2,7 дебая) для длинноволнового перехода, резонансная связь для коротковолнового перехода гораздо сильнее и, при прочих равных условиях, в этой полосе поглощения наблюдаются более яркие спектральные эффекты. Имеющихся данных о взаимном пространственном расположении антраценовых групп, присоединенных к полимерным цепям, недостаточно для проведения детального анализа наблюдаемых спектроскопических изменений. Однако качественное сопоставление спектров поглощения «сэндвичевых димеров» антрацена [20] и спектров поглощения полученных сополимеров свидетельствует о том, что в последних при нарастании содержания антраценовых групп увеличивается вклад структур с «сэндвичевым» расположением взаимодействующих хромофоров.

Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения сополимеров ММА — АММА приводят к нарушению линейного характера зависимости оптической плотности от содержания антраценовых групп в сополимерах. Поэтому использование метода УФ-спектроскопии для определения состава подобных сополимеров может привести к значительным ошибкам (как и в случае сополимеров стирола с ММА [21]).

Растворители очищали общепринятыми методами [22]. ММА после обычной очистки перегоняли над CaH_2 . АММА получали при взаимодействии 9-антрилдиазометана и метакриловой кислоты по описанной методике [7]. Использовали АММА с т. пл. 85–86° (лит. данные т. пл. 85,0–86,5° [7]). АММА, использованный в качестве модельного соединения, был получен аналогичным способом [23].

Для проведения свободно-радикальной гомо- или сополимеризации ММА и АММА компоненты реакционной смеси – мономеры, растворитель (диоксан или смесь толуол – октан в объемном соотношении 1 : 2), инициатор (ДАК, концентрация в реакционном растворе $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в требуемых количествах (табл. 1) вводили в противотоке аргона в предварительно оттренированные ампулы. Реакционную смесь дегазировали, и заполненные аргоном ампулы запаивали. Полимеризацию проводили в течение 50 час. при 60°. Очистку полимеров осуществляли следующим образом: полимер растворяли в диоксане, раствор замораживали и удаляли диоксан сублимационной сушкой. Твердый полимер с развитой поверхностью промывали метанолом или петролейным эфиром до отсутствия антраценодержащих соединений в промывном растворе (контроль осуществляли с помощью УФ-спектроскопии). Затем полимер сушили, вновь растворяли в диоксане, лиофильно сушили и промывали. Эту последовательность операций повторяли до тех пор, пока удельное поглощение растворов полимеров в области $(30-25) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, характерной для производных аантрацена, не переставало уменьшаться. Контрольные опыты показали, что практически полная очистка ПММА от диспергированного в нем 9-антрилметилакетата достигается после 3–4 циклов очистки в описанных условиях.

Следует отметить, что переосаждение полимеров, содержащих >10 мол. % звеньев АММА, осуществляющее с помощью различных растворителей (диоксан, *o*-дихлорбензол, анизол) и осадителей (петролейный эфир, низшие спирты), приводит к частичной потере их растворимости. Можно полагать, что это еще одно проявление специфических взаимодействий антраценовых групп полимеров.

Для определения составов сополимеров АММА – ММА был использован метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры растворов полимеров в ТГФ измеряли на приборе UR-20 (ГДР) в кюветах CaF_2 с толщиной слоя 0,159 и 0,610 м.м. Определение мольной доли звеньев АММА в сополимерах m_1 по их ИК-спектрам было осуществлено двумя способами (при этом в качестве модельных соединений использовали ПАММА и ПММА): 1) способом «внутреннего эталона» по соотношению интегральных интенсивностей полос поглощения при 737 см^{-1} , характерной для антраценовых групп, и при 1745 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям С=О-групп; 2) по соотношению интегральных интенсивностей полос поглощения при 737 см^{-1} (С–Н-связи антраценовых ядер) в ИК-спектрах растворов исследуемого сополимера и ПАММА.

Определение составов сополимеров по обеим методикам привело к хорошо совпадающим результатам (различие в величинах m_1 не превышало 0,02–0,04). Проверка корректности использованного метода определения состава сополимеров с помощью модельных смесей ПММА и ПАММА показала, что погрешность при определении состава модельных смесей не превышает 3%.

Вискозиметрические измерения проводили в диоксане при 25° в вискозиметре Уббеледе.

Исследования седиментации проводили на ультракентрифуге УЦА-5 (СКБ БФА), снабженной поляризационно-интерферометрической оптической системой [24]. Константы седиментации S_c при различных концентрациях обычным путем приводили к стандартным условиям (20° , 1 ат), и экстраполяцией $c \rightarrow 0$ определяли S_0 , которые приведены в табл. 1. Расчет молекулярных масс был проведен по известному инварианту [25], связывающему S_0 , $[\eta]$ с $M_{\text{av}}^{[n]}$. Значение удельного парциального объема \bar{v} для всех образцов было принято одинаковым и равным $0,800 \pm 0,005$, на основании измерения \bar{v} для сополимеров с $m_1 = 0,32$ и 0,77, значения \bar{v} для которых в пределах погрешности эксперимента совпадали.

Спектры ПМР измеряли на приборе С-6ОН (Япония) на частоте 60 Mcy , растворитель – *o*-дихлорбензол, концентрация растворов полимеров – 10 вес.%, температура 200°, стандартное вещество – гексаметилдисилоксан. Для измерения УФ-спектров поглощения диоксановых растворов полимеров использовали спектрофотометр Specord UV-Vis (ГДР) с кварцевыми кюветами толщиной 1 и 0,05 см (для измерений в областях спектра с $\nu = (33-25) \cdot 10^3$ и $(42-36) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ соответственно).

Таким образом, несмотря на наличие объемного ароматического заместителя, АММА способен вступать в свободно-радикальную гомо- и сополимеризацию, образуя высокомолекулярные растворимые полимеры. Наличие 9-антрилметилкарбоксилатных групп в макромолекулах полимеров приводит к изменениям гидродинамических свойств полимеров и к изменению некоторых оптических свойств самих антраценовых групп. Указанные изменения проявляются тем сильнее, чем выше содержание антраценовых групп в полимерах.

Авторы выражают глубокую признательность К. К. Калнинышу, А. И. Кольцову и А. М. Грибанову за помощь в измерении ИК- и ПМР-спектров и за обсуждение полученных экспериментальных данных.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. В. Ануфриева, В. кн. Спектроскопические методы исследования полимеров, под. ред. Э. Ю. Олейника, А. П. Бучаченко, Е. В. Ануфриевой, «Знание», 1975, стр. 35.
2. W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, A. A. Lamola, J. Appl. Optics, 11, 533, 1972.
3. Г. И. Лашков, М. Г. Краковяк, Н. С. Шелехов, Л. С. Шацева, С. С. Скороходов, Докл. АН СССР, 214, 850, 1974.
4. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, М. Я. Кушнерев, Я. Г. Урман, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2568.
5. G. Montaudo, P. Finocchiaro, S. Caccamese, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3627, 1971.
6. A. Rembaum, A. Eisenberg, Macromolec. Rev., 1, 57, 1966.
7. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1127, 1972.
8. А. С. Черкасов, К. Г. Волдайкина, Сб. Спектроскопия полимеров, «Наукова думка», 1968, стр. 126.
9. L. M. Stock, Aromatic Substitution Reactions, London, 1968.
10. M. Störlka, Macromolecules, 8, 8, 1975.
11. J. Nieuwette, V. Desreux, Makromolek. Chem., 149, 177, 1971.
12. M. A. Bulatov, L. G. Surovtsev, 23 International Symposium on Macromolecules, Madrid, 1974, v. 1, p. 19.
13. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 23, 1502, 1953.
14. С. И. Кленин, В. Н. Цветков, А. Н. Черкасов, Высокомолек. соед., 49, 1435, 1967.
15. Ю. Б. Америк, Ю. Ю. Байрамов, Б. А. Кренцель, Л. С. Полак, Б. И. Курганов, Оптика и спектроскопия, 33, 894, 1972.
16. J. Nishino, H. Nakayata, Y. Sakaguchi, Polymer J., 2, 555, 1971.
17. A. Katchalsky, H. Eisenberg, J. Polymer Sci., 6, 145, 1951.
18. R. A. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 1951.
19. Р. Хохштрассер, Молекулярные аспекты симметрии, «Мир», 1968.
20. E. A. Chandross, T. Ferguson, E. G. McRae, J. Chem. Phys., 45, 3546, 1966.
21. B. M. Gallo, S. Russo, J. Macromolec. Sci., A8, 521, 1974.
22. А. Вайсбергер, Э. Прокопаэр, Д. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
23. T. Nakaya, K. Ohashi, M. Imoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 691, 1967.
24. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962.
25. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. V.