

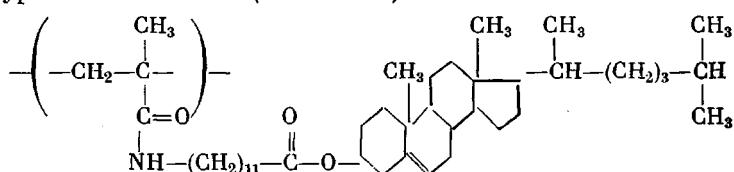
УДК 541.64:539.2

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ УПОРЯДОЧЕННОСТЬ
ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

*Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П.*

Проведено исследование диэлектрической поляризации в разбавленных растворах сополимеров холестеринового эфира N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты с *n*-бутилметакрилатом и *n*-децилметакрилатом, а также гомополимеров. Показано, что конформационные свойства и внутримолекулярная упорядоченность в холестеринсодержащих сополимерах определяются не только концентрацией мезогенных групп в макромолекуле, но и спецификой дисперсионных взаимодействий алкильных радикалов алифатических сомономеров.

Исследование внутримолекулярной подвижности и конформационных свойств макромолекул холестеринового эфира поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (ПХМАЛК)



и ряда модельных гребнеобразных полимеров показали, что элементы структурной организации на молекулярном уровне возникают в результате взаимодействий между боковыми цепями [1]. Наличие в боковых ответвлениях амидных и холестериновых групп предопределяет возникновение внутримолекулярных водородных связей и сильного дисперсионного взаимодействия холестериновых групп. В результате уже на уровне изолированной молекулы закладываются определенные элементы структурного порядка внутри молекулярного клубка, что можно рассматривать как начальную стадию образования жидкокристаллического порядка, реализуемого в полимере в конденсированном состоянии [2–4]. Возникает вопрос, в какой мере формирование внутримолекулярного порядка зависит от концентрации и взаимного расположения мезогенных групп в полимерной цепи.

В настоящей работе это явление было проанализировано при исследовании внутримолекулярной подвижности и конформационных свойств сополимеров ХМАЛК различного состава. В качестве объектов исследования использовали сополимеры ХМАЛК с бутилметакрилатом (ХМАЛК : МА-4) с содержанием ХМАЛК 40 и 67 мол. %, сополимеры ХМАЛК с децилметакрилатом (ХМАЛК : МА-10) с содержанием ХМАЛК 31 и 80 мол. %, а также гомополимеры ПХМАЛК, ПМА-4 и ПМА-10. Синтез всех исследованных в работе полимеров и сополимеров описан в [4, 5].

Параметры внутримолекулярной подвижности: время релаксации τ и энергию активации U определяли при исследовании релаксации дипольной поляризации

разбавленных растворов полимеров в толуоле. Методика измерения приведена в [1]. Конформационные свойства анализировали по данным изучения дипольных моментов, методика их измерения и расчета описана в [6].

На рис. 1, а в качестве примера исходных экспериментальных данных приведены температурные зависимости ϵ'' для некоторых исследованных гомополимеров и сополимеров.

На основании температурно-частотных зависимостей ϵ'' и ϵ' всех сополимеров и гомополимеров были построены зависимости времени релаксации дипольной поляризации от температуры, приведенные на рис. 1, б, из которого видно, что интервал изменения τ при переходе от гомополимеров ПМА-4, ПМА-10 к ПХМАЛК составляет более двух порядков, что непосредственно указывает на различную степень внутримолекулярной упорядоченности в данных системах.

При анализе параметров молекулярной подвижности (τ и U), по изменению которых можно судить о степени ориентационного порядка, интересно рассмотреть концентрацию мезогенных групп ХМАЛК в сополимере

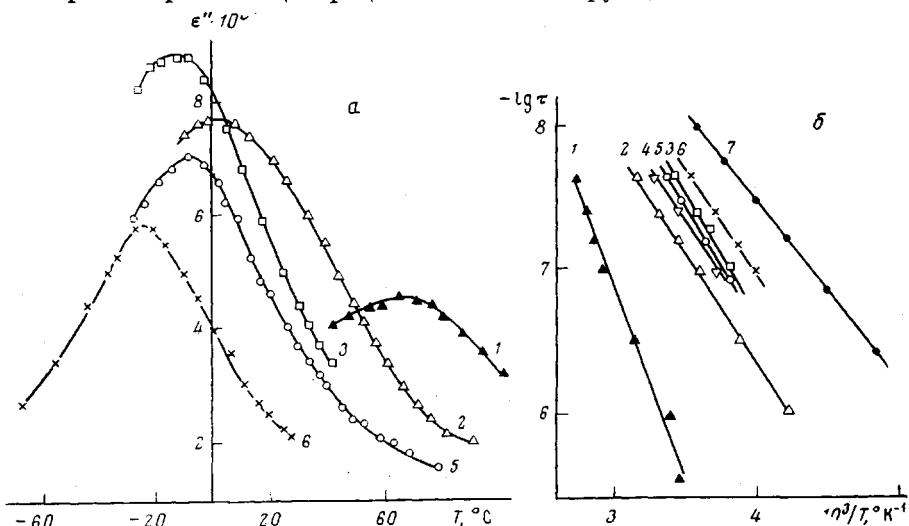


Рис. 1. Зависимость ϵ'' (а) и τ (б) от температуры:

1 — ПХМАЛК; 2 — ХМАЛК : МА-4 (67 : 33); 3 — ХМАЛК : МА-4 (40 : 60); 4 — ХМАЛК : МА-10 (80 : 20); 5 — ХМАЛК : МА-10 (31 : 69); 6 — ПМА-10; 7 — ПМА-4

и химическую структуру второго сомономера. Из рис. 2, а видно, что увеличение числа мезогенных групп в цепи приводит к возрастанию времени релаксации. Однако характер изменения этого параметра внутримолекулярной подвижности определяется концентрацией ХМАЛК в сополимерах. Так, для сополимеров ХМАЛК : МА-4 примерно до 50%-ного содержания ХМАЛК x_2 изменение $\lg \tau - x_2$ носит линейный характер и происходит в пределах одного порядка. Значение τ при 20° увеличивается от 5 Нсек в ПМА-4 до 19 Нсек в сополимере ХМАЛК с $x_2=40\%$. Наиболее резкое изменение τ начинает проявляться в области значений ХМАЛК от 50 до 100%. Времена релаксации в этом интервале концентраций увеличиваются до 1380 Нсек. Столь резкое изменение τ непосредственно может отражать появление новой степени порядка, обусловленного специфическим взаимодействием холестериновых радикалов, и соответствующее изменение конформационного состояния цепи. Это явление можно непосредственно фиксировать по характеру зависимости среднего дипольного момента, приходящегося на монозвено полимерной цепи \bar{M}^2/N от состава сополимера [4]

$$\bar{M}^2/N \sim x_2 \mu_0^2 g,$$

где \bar{M}^2 — средний квадрат дипольного момента всей цепи; N — число

**Дипольные моменты сополимеров ХМАЛК : МА-4 в толуоле
при 20°**

Полимер	α	$-\beta$	\bar{M}^2/N
ПМА-4	1,50	0,23	1,9
ХМАЛК:МА-4 (40:60)	2,23	0,20	6,8
ХМАЛК:МА-4 (67:33)	3,57	0,18	14,8
ПХМАЛК	7,60	0,17	42,2

звеньев цепи; x_2 — мольная концентрация сомономера ХМАЛК, μ_0 — дипольный момент монозвена; g — корреляционный параметр, определяющий конформационное состояние цепи.

Значения \bar{M}^2/N были рассчитаны по методу, изложенному в [7]. В таблице приведены экспериментальные значения удельных инкрементов диэлектрической проницаемости α и удельного объема β , необходимые для расчета \bar{M}^2/N , и значение \bar{M}^2/N для сополимера ХМАЛК : МА-4

$$\alpha = \left(\frac{\varepsilon_{12} - \varepsilon_1}{w_2} \right)_{w_2=0}; \quad \beta = \left(\frac{v_{12} - v_1}{w_2} \right)_{w_2=0},$$

где ε_{12} , ε_1 , v_{12} , v_1 — диэлектрическая проницаемость и удельный объем раствора и растворителя, w_2 — весовая концентрация полимера в растворе.

На рис. 2, б представлена зависимость \bar{M}^2/N от x_2 сополимеров ХМАЛК : МА-4. Из этих данных видно, что резкое увеличение \bar{M}^2/N происходит также при концентрациях ХМАЛК > 50%, что непосредственно указывает на появление специфических взаимодействий, влияющих на конформационное состояние цепи в этих условиях. Данное явление можно объяснить тем, что при повышении концентрации ХМАЛК в цепи сополимера сравнительно короткие боковые цепи МА-4 не препятствуют сближению и взаимодействию концевых холестериновых групп, результатом чего может быть их взаимное подстраивание внутри клубка и возникновение определенных элементов структурного порядка в макромолекулах.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что образование внутримолекулярной структуры в клубке за счет взаимодействия холестериновых радикалов реализуется, начиная с 50 мол. % ХМАЛК.

В сополимерах ХМАЛК : МА-10 увеличение содержания мезогенных групп также приводит к возрастанию τ . Однако, как видно из рис. 2, а, концентрационная зависимость τ в этом случае имеет свои характерные особенности. В сополимерах ХМАЛК : МА-10 область сравнительно слабого изменения τ простирается вплоть до 80% ХМАЛК. Так, при переходе от ПМА-10 к сополимеру с $x_2=80\%$ τ увеличивается только от 12 до 30 μ сек. Для сополимера с МА-4 той же концентрации τ составляет 125 μ сек, т. е. влияние концентрации мезогенных групп на τ в сополимерах с МА-10 выражено гораздо слабее, чем в сополимерах с МА-4. Это приводит к однозначному выводу о том, что процесс формирования внутримолекулярной структуры клубка с участием холестериновых групп определяется в значительной мере химическим строением сомономеров.

Анализируя зависимость τ от содержания ХМАЛК в сополимерах с МА-4 и МА-10, следует учитывать отличие и в кинетических свойствах гомополимеров ряда ПМА- n . Известно, что в гребнеобразных полимерах с алифатическими боковыми группами время релаксации дипольной поляризации зависит от длины боковой цепи [8]. На рис. 3 приведена зависимость τ от числа углеродных атомов в боковой цепи, из которой видно увеличение τ с удлинением боковой цепи. Интересно отметить, что наибольшее изменение τ от n наблюдается в области значений $n \sim 8-10$. Дальнейшее удлинение алифатического радикала влияет значительно.

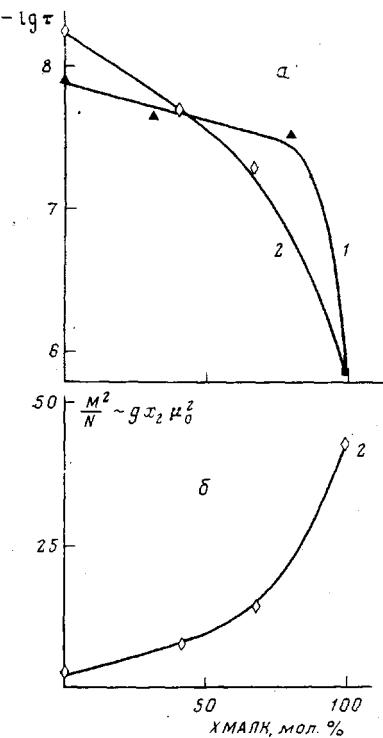


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость времени релаксации (а) и среднего квадрата дипольного момента (б) от состава сополимеров: 1 – ХМАЛК:МА-10, 2 – ХМАЛК:МА-4

Рис. 3. Зависимость времени релаксации дипольной поляризации в гребнеобразных ПМА- n от длины алифатического радикала (толуол, $T=10^\circ$)

Рис. 4. Зависимость энергии активации от состава сополимеров ХМАЛК:МА-10 (1) и ХМАЛК:МА-4 (2)

слабее на параметры внутримолекулярной подвижности. Это обстоятельство непосредственно демонстрирует установление определенного ориентационного порядка на внутримолекулярном уровне за счет дополнительного дисперсионного взаимодействия углеводородных радикалов в гребнеобразных полимерах, начиная с $n=10$. Эти взаимодействия реализуются и в сополимерах ХМАЛК : МА-10 всех концентраций, так как в монозвене ХМАЛК имеется 11 CH_2 -групп. Этим обстоятельством и можно объяснить отличие в зависимости времени релаксации от концентрации в сополимерах ХМАЛК : МА-4 и ХМАЛК – МА-10. В области малых концентраций ХМАЛК, где поведение системы определяется кинетическими свойствами гомополимеров ПМА-4 и ПМА-10, дополнительные дисперсионные взаимодействия приводят к большим временам релаксации в сополимерах ХМАЛК : МА-10 по сравнению с сополимерами ХМАЛК : МА-4. В то же время при $x_2 > 50$ мол. % соотношение τ в сополимерах ХМАЛК : МА-4 и ХМАЛК : МА-10 меняется на обратное: времена релаксации дипольной поляризации в ХМАЛК : МА-4 становятся большими, чем в ХМАЛК : МА-10. Это связано с тем, что, начиная с $x_2 = 50$ мол. %, в сополимерах ХМАЛК : МА-4 уже проявляется специфическое взаимодействие концевых холестериновых радикалов. В сополимерах ХМАЛК : МА-10 взаимному подстраиванию мезогенных групп препятствует экранирование их относительно длинными алифатическими радикалами. Невозможность реализации взаимодействия мезогенных групп проявляется в меньших τ в сополимерах ХМАЛК : МА-10 по сравнению с ХМАЛК : МА-4 в области $x_2 > 50$ мол. %.

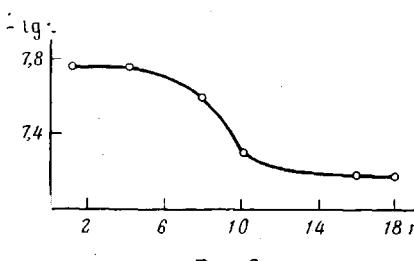


Рис. 3

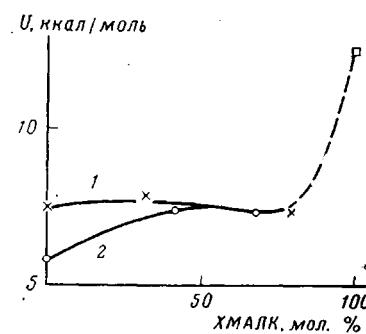


Рис. 4

Характерна в этом отношении и зависимость энергии активации U процесса релаксации дипольной поляризации от концентрации ХМАЛК в сополимерах ХМАЛК:МА-4 и ХМАЛК:МА-10, представленная на рис. 4. При $x_2 < 50$ мол. % значения U в сополимерах с МА-10 больше, чем в ХМАЛК:МА-4, что хорошо согласуется с наличием дополнительных взаимодействий между алифатическими радикалами в сополимерах ХМАЛК:МА-10. При этом при переходе от ПМА-10 к сополимерам с $x_2 = 80\%$ это значение остается примерно постоянным. Слабая концентрационная зависимость τ свидетельствует о стабильности внутримолекулярной структуры. Резкое увеличение τ и U начинается только после $x_2 = 80\%$. Следовательно, в сополимерах ХМАЛК:МА-10 взаимодействие концевых холестериновых групп и образование элементов структурного порядка возможно только при высокой степени насыщения полимерного клубка мезогенными группами. В отличие от этого в ХМАЛК:МА-4 постоянное значение энергии активации имеет место в той области концентраций, где наблюдается увеличение времени релаксации и изменяется конформационное состояние цепи. Это указывает на энтропийную природу изменения τ в этой области концентраций, что отражает процесс взаимного подстраивания и взаимодействия холестериновых групп в сополимерах с МА-4.

Таким образом, приведенные данные по параметрам внутримолекулярной подвижности и дипольным моментам сополимеров различного химического строения дают возможность проанализировать характер образования элементов структурного порядка внутри макромолекулярного клубка и выявить вклад взаимодействий различной природы в этом процессе.

Наряду с концентрацией мезогенных групп в боковых цепях необходимо учитывать структурные факторы, которые определяют характер внутримолекулярных взаимодействий и регулируют возможность взаимного подстраивания холестериновых радикалов внутри молекулярного клубка.

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

Поступила в редакцию
30 VIII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., A19, 552, 1977.
2. В. П. Шibaев, Я. С. Фрейдзон, И. М. Агранович, В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 232, 401, 1977.
3. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., A19, 755, 1977.
4. В. П. Шibaев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, 227, 1412, 1976.
5. В. П. Шibaев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., A20, 82, 1978.
6. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шibaев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., B18, 628, 1976.
7. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A11, 548, 1969.
8. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Н. А. Платэ, В. П. Шibaев, Высокомолек. соед., A14, 2106, 1972.

INTRAMOLECULAR ORDERING
OF CHOLESTEROL-CONTAINING COPOLYMERS
*Borisova T. I., Burshtein L. L., Stepanova T. P.,
Freidzon Ya. S., Shibaev V. P.*

Summary

A study was made of the dielectric polarization in diluted solutions of the copolymers of cholesterol ester of N-methacryloyl- ω -aminolauric acid with *n*-butyl methacrylate and decyl methacrylate, as well as in those of homopolymers. It was found that the conformation properties of the intramolecular ordering in cholesterol-containing copolymers are defined not only by the concentration of the mesogenic groups in a macromolecule, but also by the specific features of the dispersion interactions of alkyl radicals of aliphatic comonomers.