

Таблица 3
Фотосенсибилизированная сополимеризация БДС и МБАА

Опыт, №	Система	Условия опыта	Выход полимера, %
1	AC+I+МБАА+CH ₃ COONa	Освещение полным светом лампы ДРШ-1000 30 мин.	90
2	AC+II+МБАА+CH ₃ COONa	То же	90
3	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	»	95
4	AC+МБАА+CH ₃ COONa	»	12
5	I+МБАА+CH ₃ COONa	»	40
6	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	H ₂ O : C ₂ H ₅ OH, 20 : 1	50
7	AC+III+МБАА+CH ₃ COONa	H ₂ O : C ₂ H ₅ OH, 1 : 1	0
8	МГ+III+МБАА+CH ₃ COONa	Освещение через фильтр ЖС-17 ($\lambda > 500$ нм) 30 мин.	95
9	МГ+ДС *+МБАА+ +CH ₃ COONa	То же	15

* ДС — борфорид *n*-метоксифенил-диазония.

(опыт 4, табл. 3) образуется белый кристаллический полимер. В первом случае образцы характеризуются заметным сигналом ЭПР, во втором случае сигнала нет. По-видимому, в присутствии БДС образуется полимер, содержащий участки полисопряжения — полифениленовые группировки.

Инициированная полимеризация МБАА эффективно протекает в водных растворах. При введении в систему доноров атома водорода, например спиртов, реакция подавляется. Так, в 5%-ном растворе этанола выход полимера уменьшается в 2 раза, в 50%-ном растворе фотополимеризация полностью ингибируется.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
2. Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1944, 1960.
3. М. С. Динабург, Светочувствительные диазосоединения и их применение, «Химия», 1964.
4. Г. В. Фомин, А. В. Косяк, Докл. АН СССР, 228, 145, 1976.
5. А. А. Матнишан, Г. В. Фомин, Э. В. Прут, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 44, 1308, 1971.
6. С. И. Шолина, Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Ж. физ. химии, 43, 800, 1969.

УДК 541.64:539.199

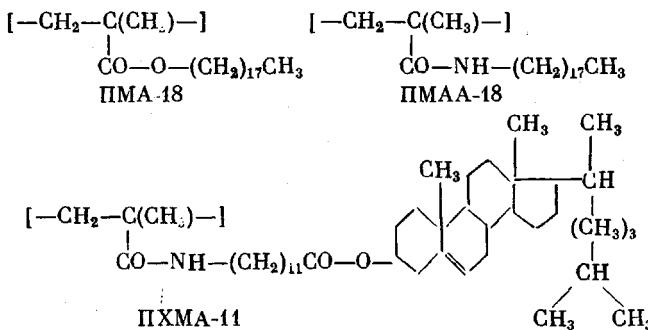
О КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДАХ В РАСТВОРАХ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Исследование диэлектрической поляризации растворов гребнеобразных полимеров акрилового ряда (ПА) установило наличие в этих системах конформационных переходов на молекулярном уровне [1, 2]. Показано, что конформационные переходы наблюдаются в определенном интервале температур выше температуры гелеобразования. В связи с этим представляется важным установление общности этого явления для гребнеобразных полимеров различной химической структуры.

В работе проведено исследование равновесной диэлектрической поляризации гребнеобразных полимеров метакрилового ряда (ПМА) в температурном интервале, включающем область молекулярного раствора, вплоть до гелеобразования. Особое внимание при этом уделяется изучению влияния структуры бокового радикала на характер конформационных переходов на молекулярном уровне в растворе.

В качестве объектов исследования в работе использовали представители гребнеобразных полимеров метакрилового ряда: полиоктадецилметакрилат (ПМА-18), полиоктадецилметакриламид (ПМАА-18) и его мономер (МАА-18), холестериновый эфир поли-*N*-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (ПХМА-11), где цифра в сокращенном названии соединения соответствует числу атомов углерода в алкильном радикале боковой цепи



Синтезы всех исследованных соединений описаны в работах [3, 4], значения характеристической вязкости в толуоле приведены в работе [5]. Как видно из химического строения макромолекул, в указанных полимерах реализуется последовательное усложнение химической структуры мономерного звена за счет введения различных групп в их состав (CONH в ПМАА-18, холестериновый радикал в ПХМА-11), что предопределяет реализацию специфических внутримолекулярных взаимодействий.

Исследование дипольной поляризации проводили путем измерения диэлектрической проницаемости в разбавленных растворах в толуоле в платиновом стеклянном конденсаторе на звуковом мосте типа TESLA BM-400 в интервале температур $-40 - +90^\circ$ [2]. Весовая концентрация в растворах ПМА-18, ПМАА-18 и ПХМА-11 составляла 4,53, 0,15 и 0,34% соответственно.

Для ПМАА-18 и МАА-18 были определены дипольные моменты в интервале температур $20 - 90^\circ$. Дипольная поляризация ПХМА-11 при $20 - 90^\circ$ исследована нами ранее [6]. В данной работе температурный диапазон был расширен до -40° . Методика определения и расчета дипольных моментов описана в работе [6].

Все исследованные растворы полимеров в толуоле при определенной температуре переходили в гелеобразное состояние. Температуру гелеобразования $T_{\text{гел}}$ фиксировали визуально и по характерному изменению величины диэлектрического инкремента [2].

На рис. 1 приведена зависимость инкремента диэлектрической проницаемости $\alpha = d\epsilon/dw_2$ растворов в толуоле ПМА-18, ПМАА-18, ПХМА-11 в широком интервале температур, включая область молекулярных растворов до гелеобразования. Как видно из представленных данных, для всех растворов имеется две характерные температуры перехода. В области низких температур наблюдается разрыв монотонности в зависимости $\alpha - T$. Температура, при которой наблюдается это явление, хорошо совпадает с температурой гелеобразования, определенной визуально, и составляет для ПМА-18, ПМАА-18 и ПХМА-11 -14° , 0° и -40° соответственно. Для растворов ПХМА-11 в интервале $-15 - -30^\circ$ имеет место нестабильность значений α , что может указывать на более сложный процесс гелеобразования, связанный с наличием предпереходных явлений в этой системе.

При $T > T_{\text{гел}}$ в области истинных растворов наблюдается вторая точка перехода на температурной зависимости диэлектрического инкремента. Характер изменения α при этой температуре зависит от структуры боковой цепи. Наиболее резкое изменение диэлектрического инкремента имеет

место в растворах ПХМА-11, где происходит разрыв монотонности в ходе α и увеличение α от 8 до 14. Для ПМА-18 наблюдается только изменение наклона температурной зависимости α . Для того чтобы связать изменение α с конформационными свойствами полимерной цепи, необходимо проанализировать изменение дипольного момента на мономерное звено цепи $\mu_{\text{оф}}$ и корреляционного параметра $g = \mu_{\text{оф}}^2 / \mu_0^2$, которые являются конформационно-чувствительными характеристиками макромолекулы [7]. На рис. 2 приведены зависимости дипольного момента МАА-18, ПМАА-18 и ПХМА-11

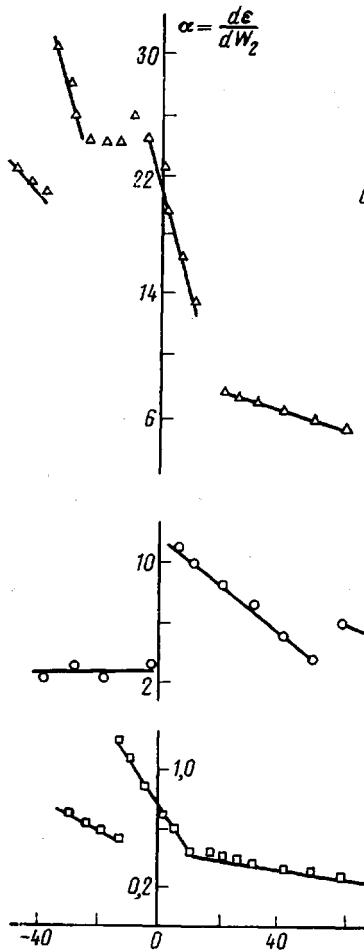


Рис. 1

Рис. 1. Температурная зависимость инкремента диэлектрической проницаемости α для ПМА-18 (а), ПМАА-18 (б), ПХМА-11 (в) в растворах в толуоле

Рис. 2. Зависимость дипольного момента от температуры в толуоле для МАА-18 (1), ПМАА-18 (2) и ПХМА-11 (3)

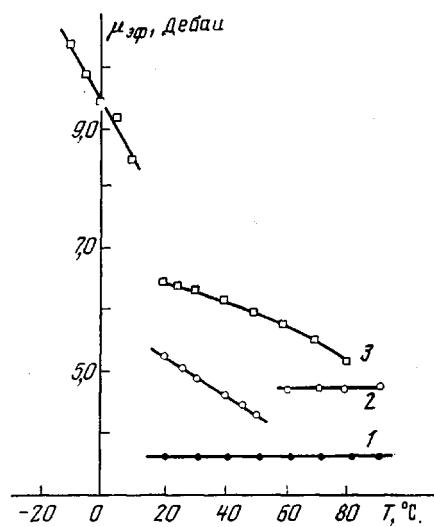


Рис. 2

и ПХМА-11 от температуры. Дипольный момент мономера МАА-18 остается постоянным во всем температурном интервале, что ранее наблюдалось и для мономера ХМА-11 [6]. В то же время зависимость дипольного момента от температуры ПМАА-18 и ПХМА-11, так же как и зависимость диэлектрического инкремента при $T > T_{\text{гел}}$ имеет в определенной точке разрыв. Интервал между температурой гелеобразования и наблюдаемой точкой перехода для растворов ПМАА-18 и ПХМА-11 составляет 55° . Подобное изменение молекулярной характеристики, отражающей конформационное состояние цепи, можно рассматривать как структурный переход на уровне изолированной макромолекулы. Как указывалось ранее, структурные переходы такого типа в растворах при температурах выше $T_{\text{гел}}$ наблюдались в процессе исследования гребнеобразных полимеров акрилового ряда [1, 2]. При этом можно отметить общие черты наблюдаемого перехода в полиме-

рах обоих рядов. Так, в случае простых гребнеобразных гомологов типа ПМА-18 в ряду полиалкилметакрилатов или ПА-16 (полиоктадецилакрилата) в ряду полиалкилакрилатов имеет место лишь изменение наклона в температурной зависимости диэлектрического инкремента, величина которого определяется структурой растворителя [2]. При наличии в полимере специфического взаимодействия между боковыми группами типа водородной связи, т. е. для ПАА-18 [2], ПМАА-18 или ПХМА-11, диэлектрический инкремент, дипольный момент и параметр корреляции при определенной температуре имеют разрыв монотонности. Таким образом, наличие конформационного перехода при $T > T_{\text{rel}}$ представляет, по-видимому, общее явление для гребнеобразных полимеров.

Согласно концепции [8], которая была выдвинута при исследовании гребнеобразного полимера акрилового ряда ПА-16, конформационный переход на молекулярном уровне необходим как ступень для внутримолекулярной упорядоченности, способствующей внутри- и межмолекулярной агрегации, предшествующей гелеобразованию. Анализируя данные для полимеров ряда ПМА с этих же позиций, необходимо иметь в виду, что по данным ИК-спектроскопии для ПМАА-18 [3] в области температур конформационного перехода не происходит аномального изменения в характере внутримолекулярных водородных связей, посредством которых ассоциированы амидные группы около основного хребта. Поэтому наблюдаемые изменения дипольного момента в области конформационного перехода можно связать с взаимной перестройкой и последующей агрегацией более отдаленных от основного хребта групп боковой цепи. При этом можно предположить различный характер внутримолекулярной агрегации в ПМАА-18 и ПХМА-11, обусловленный структурным отличием их боковых цепей. Действительно, следует отметить, что в ПМАА-18 при конформационном переходе дипольный момент уменьшается от 4,75 до 4,25 дебай. Подобное уменьшение дипольного момента отражает тенденцию к такому взаимному расположению полярных групп, при котором имеет место взаимная компенсация дипольных моментов. В то же время в ПХМА-11 дипольный момент увеличивается от 6,5 до 8,5 дебай, что свидетельствует о тенденции к параллельному расположению боковых групп.

Наличие холестеринового радикала в ПХМА-11 способствует взаимному подстраиванию боковых групп, что предопределяет специфику внутримолекулярной агрегации в области конформационного перехода. Следует также отметить, что острота перехода, которая может быть охарактеризована относительным изменением корреляционного параметра $g = \mu_{\text{eff}}^2 / \mu_0^2$ в точке перехода, также различна в ПМАА-18 и ПХМА-11. На рис. 3 приведена зависимость g от температуры. Видно, что для ПМАА-18 в области конформационного перехода g уменьшается от 1,7 до 1,4. Возрастание g в тех же условиях для ПХМА-11 более значительно и соответствует изменению g от 2,5 до 4,5. Данное обстоятельство может быть связано

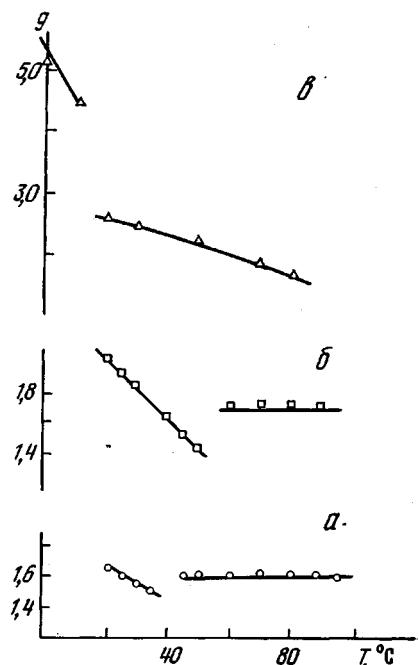


Рис. 3. Зависимость фактора корреляции g от температуры для ПАА-18 (a), ПМАА-18 (b) и ПХМА-11 (c) в толуоле

с тем, что последующее образование надмолекулярной структуры геля при $T=T_{\text{гел}}$ требует в ПМАА-18 значительно меньших конформационных перестроек, чем в случае ПХМА-11, т. е. специфика конформационного перехода при $T>T_{\text{гел}}$ в пределах полимеров одного гомологического ряда определяется структурой их боковых цепей.

Наряду с общими закономерностями проявления конформационных переходов для гребнеобразных полимеров можно отметить и их специфическое проявление для полимеров различных гомологических рядов.

Это обусловлено тем, что конформационное строение полимеров акрилового и метакрилового рядов имеет существенные различия. Наиболее четко они проявляются при сопоставлении структуры в растворе ПАА-18 и ПМАА-18. Показано [3], что макромолекула ПАА-18 в растворе обладает вторичной складчатой структурой, в то время как ПМАА-18 имеет форму статистического клубка. В связи с этим характер внутримолекулярной агрегации, предшествующей гелеобразованию, должен иметь свои особенности для ПМАА-18 и ПАА-18. Действительно, сопоставляя результаты исследования диэлектрической поляризации для растворов ПАА-18 и ПМАА-18, можно отметить, что интервал от температуры конформационного перехода до температуры гелеобразования ΔT различен для этих двух систем. Для растворов ПАА-18 ΔT составляет 30° , а для ПМАА-18 — 55° . Кроме того, изменение корреляционного параметра в области конформационного перехода более существенно для ПМАА-18 по сравнению с ПАА-18 ($1,7-1,4$ и $1,6-1,45$ соответственно). Это может быть обусловлено тем, что для возникновения молекулярной агрегации в процессе гелеобразования в клубкообразном ПМАА-18 требуются большие структурные перестройки, чем в ПАА-18, изолированные макромолекулы которого характеризуются определенным внутримолекулярным порядком.

Таким образом, проведенное в данной работе исследование диэлектрической поляризации растворов полимеров метакрилового ряда и изученные ранее системы ряда полиалкилакрилатов позволяют высказать предположение о том, что конформационные переходы на молекулярном уровне в растворах гребнеобразных полимеров представляют собой общее явление, связанное с необходимым этапом внутримолекулярной агрегации перед гелеобразованием.

При этом можно выделить ряд факторов, влияние которых существенно в наблюдаемом явлении. Рассматривая конформационные перестройки при $T>T_{\text{гел}}$, следует принимать во внимание структуру боковой цепи гребнеобразного полимера, его молекулярную упорядоченность и химическое подобие структуры молекул растворителя и полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 V 1978

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. М. Моисеенко, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **B18**, 550, 1976.
2. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **A19**, 286, 1977.
3. Н. А. Кузнецова, В. М. Моисеенко, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **A19**, 399, 1977.
4. В. П. Шибаев, Я. С. Фрейдзон, Н. А. Платэ, Докл. АН СССР, **227**, 1412, 1976.
5. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Высокомолек. соед., **B19**, 552, 1977.
6. Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Т. П. Степанова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **B18**, 628, 1976.
7. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, «Наука», 1964.
8. В. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе, В. П. Касацкин, Е. А. Терентьев, С. А. Агранова, В. Г. Баранов, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **B17**, 124, 1975.