

УДК 541.64:539.199

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МАКРОМОЛЕКУЛАХ
ПОЛИМЕРОВ С МЕЗОГЕННЫМИ ГРУППАМИ
В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ**

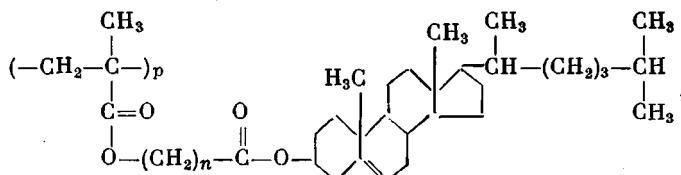
*Анушриева Е. В., Паутов В. Д., Фрейдзон Я. С.,
Шибаев В. П., Платэ Н. А.*

Методами поляризованной люминесценции, вискозиметрии и спектрополяриметрии изучены структурные превращения в макромолекулах холестериновых эфиров полиметакрилоил- ω -оксикарбоновых кислот в полярных и неполярных растворителях в широком интервале температур. Обнаружено, что в макромолекулах этих полимеров при определенных условиях возникают зародыши мезофазы, взаимодействие которых приводит к конформационному переходу типа клубок — глобула. Продемонстрирована важная роль кинетического фактора в формировании зародышей мезофазы. Показано влияние длины боковых цепей-носителей мезогенных групп и вязкости растворителя на возникновение структуры типа глобулярной. Изучено влияние молекулярной массы холестериновых эфиров полиметакрилоил- ω -оксикарбоновых кислот на параметры, отражающие структурные превращения.

В работах [1, 2] было показано, что в макромолекулах с мезогенными группами на концах длинных боковых цепей в определенных условиях формируются зародыши мезофазы или участки с упорядоченным расположением мезогенных групп. Их взаимодействие приводит к кооперативному переходу клубок — глобула при изменении температуры (при охлаждении) раствора. Эти данные были получены при исследовании холестеринового эфира поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (I).

Цель данной работы — изучение зависимости внутримакромолекулярного перехода от химического строения боковой цепи полимера-носителя мезогенных групп, от длины этой цепи, от молекулярной массы полимера, от подвижности основной и боковых цепей.

В качестве объектов исследования были выбраны холестериновые эфиры полиметакрилоил- ω -оксикарбоновых кислот (II)



где $n=5, 10, 14$. Синтез этих полимеров описан в работе [3].

В отличие от полимера I [1, 2] в соединении II группировка CO—NH в боковых цепях заменена на группу COO. Тем самым исключается возможность образования внутри- и межмакромолекулярных водородных связей. Длину боковой цепи варьировали изменением числа метиленовых звеньев n от 5 до 10 и 14.

Отсутствие группы CO—NH привело к увеличению подвижности основной цепи (к уменьшению $\tau_{\text{оп}}$) полимера II с $n=10$ (II-10) по сравнению с соединением I во всех растворителях, кроме предельных углеводородов (табл. 1). Влияние групп CO—NH на внутримолекулярную подвижность полимерной цепи видно также при сопоставлении значений $\tau_{\text{оп}}$ для цетилового эфира полиметакрилоил- ω -оксиундекановой кислоты (III-10) и для цетилового эфира поли-N-метакрилоил- ω -аминолауриновой кислоты (IV) (табл. 1). Подвижность основной цепи оценивали методом поляризованной люминесценции для меченых люминесцирующих полимеров с люми-

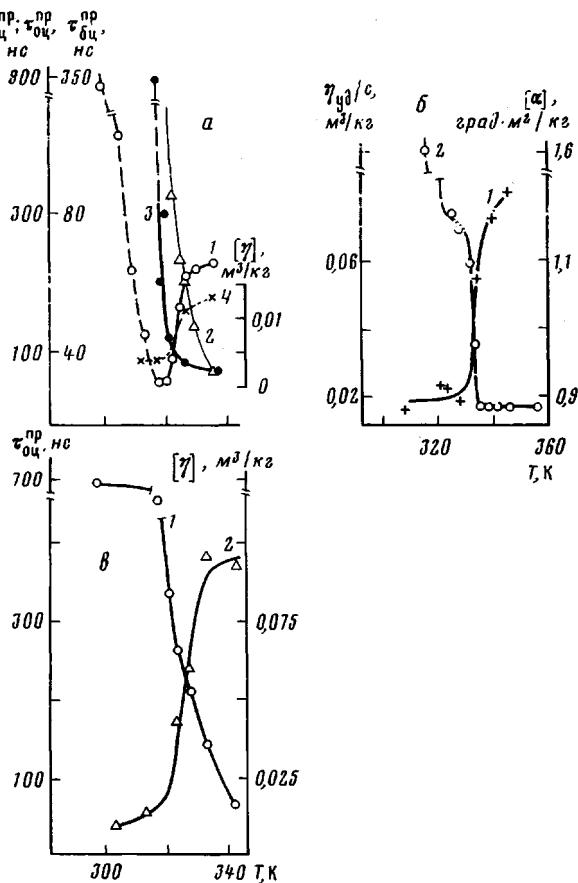


Рис. 1. Влияние температуры на вращательную подвижность макромолекулы II-10 ($M=6\cdot10^4$) как целого (1), подвижность основной (2) и боковой цепи полимера (3) и характеристическую вязкость раствора полимера II-10 в гептане (4) (а), на удельную вязкость ($c=1,5$ кг/м³) (1) и удельное оптическое вращение [α] (2) раствора полимера II-10 в додекане (б), а также на подвижность основной цепи (1) и характеристическую вязкость раствора полимера [η] (2) для полимера II-10 ($M=6\cdot10^6$) в гептане (с). $\eta_{pr}=0,38\cdot10^{-3}$ Н·с/м². Времена релаксации измерены при $c=1,0$ кг/м³

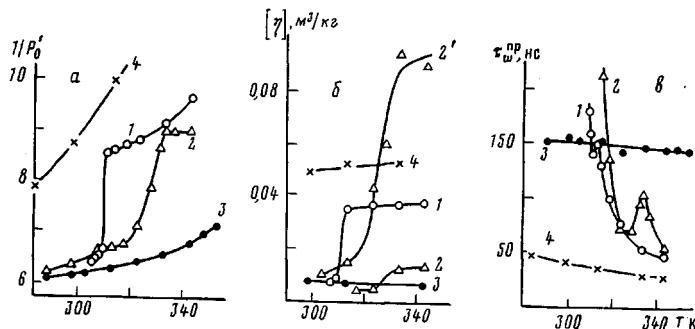


Рис. 2. Влияние температуры на величину параметра $1/P_0'$ ($c=1,0$ кг/м³) (а), на $[\eta]$ раствора полимера (б) и на значение τ_w^{pr} ($c=1,0$ кг/м³) (в) для полимера II с разной длиной боковых цепей в гептане: 1 – II-14, 2 – II-10 ($M=6\cdot10^4$), 2' – II-10 ($M=6\cdot10^6$), 3 – II-5, 4 – III-10, $\eta_{pr}=0,38\cdot10^{-3}$ Н·с/м². Здесь и на рис. 3 и 4 люминесцирующая метка антракилоксиметановой структуры присоединена к основной цепи полимера

несцирующей меткой антракилоксиметановой структуры, присоединенной к основной цепи полимера¹. Времена релаксации, измеренные в

¹ Авторы благодарят М. Г. Краковяка за предоставленные люминесцирующие мономеры и реагенты.

Таблица 1

Подвижность основной цепи ($\tau_{\text{оп}}^{\text{пр}}$) полимеров III-10 и IV
и холестеринсодержащих полимеров II-10 и I
($\eta_{\text{пр}}=0,38 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², 298 К)

Растворитель	$\tau_{\text{оп}}^{\text{пр}}$, нс для полимеров			
	III-10	IV	II-10	I
Хлороформ	13	15	16	22
o-Дихлорбензол	12	38	18	47
Толуол	16	53	25	100
Циклогексан	33	55	62	130
Гептан	41	92	>600	490

Таблица 2

Подвижность боковых цепей полимеров II-10 и III-10
в различных растворителях
($\eta_{\text{пр}}=0,38 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², 298 К)

Растворитель	$\tau_{\text{бп}}^{\text{пр}}$, нс	$1/P_0'$	$\tau_{\text{бп}}^{\text{пр}}$, нс	$1/P_0' *$
	II-10		III-10	
Хлороформ	3,0	17	2,4	17
Толуол	3,2	17	2,9	17
Циклогексан	18	11	13	17
Гептан	>200	7,2	22	17

* $1/P_0'$ — параметр, характеризующий амплитуду высокочастотных движений люминесцирующих групп, расположенных на концах боковых цепей.

растворителях разной вязкости, приведены к одному значению вязкости растворителя [4] $\tau_{\text{пр}}^{\text{п}}=\tau\eta_{\text{пр}}/\eta$, где η — вязкость используемого растворителя, $\eta_{\text{пр}}=0,38 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м².

Времена релаксации, характеризующие подвижность боковых цепей носителей мезогенных групп, определяли методом поляризованной люминесценции с помощью антраценсодержащей люминесцирующей метки ковалентно-связанной с концом боковой цепи¹.

Подвижность боковой цепи-носителя мезогенных групп в полимере II изменилась на порядок при замене полярного растворителя на неполярный даже в макромолекулах III-10 — полимера, имеющего строение, аналогичное соединению II-10, в котором мезогенная группа заменена на цетильную (табл. 2).

В качестве тестов образования компактного глобулярного состояния были использованы следующие характеристики: для низкомолекулярного эфира II-10 ($M=6 \cdot 10^4$) время вращательной диффузии макромолекулы как целого $\tau_{\text{п}}$ (рис. 1, а); параметры $1/P_0'$, характеризующие вклад в релаксационный спектр высокочастотных движений (амплитуду высокочастотных движений) [5] люминесцирующих групп (меток), расположенных при основной цепи полимера (рис. 2, а) или групп, расположенных на концах боковых цепей; времена, характеризующие подвижность основной $\tau_{\text{оп}}$ и боковых цепей (для полимера II-10) $\tau_{\text{бп}}$ (рис. 1, а); величину характеристической вязкости раствора полимера (рис. 2, б). Чувствительность величин $\tau_{\text{п}}$, $\tau_{\text{оп}}$ и $\tau_{\text{бп}}$ к образованию компактной глобулярной структуры в макромолекулах ряда полимеров продемонстрирована в работах [1, 2, 6–8]. Значения $\tau_{\text{п}}$, $\tau_{\text{оп}}$ и $\tau_{\text{бп}}$ определяли методом поляризованной люминесценции из значений τ_w (рис. 2, в) на основе следующих соотношений:

$$1/\tau_w = 1/\tau_{\text{п}} + 1/\tau_{\text{оп(бп)}} \quad (1)$$

$$(1/\tau_{\eta})^* = (1/\tau_{\eta_{\text{оп}}})^* \quad [6] \quad (2)$$

$$\tau_{\eta} = K[\eta] \eta M / R_0 T, \quad (3)$$

где $(1/\tau_{\eta})^*$ и $(1/\tau_{\eta_{\text{оп}}})^*$ — значения при температуре, соответствующей максимальному значению τ_{η} ; K — числовой коэффициент, зависящий от выбора модели макромолекулы; $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера; η — вязкость растворителя; M — молекулярная масса полимера; R_0 — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

На формирование участков с упорядоченным расположением мезогенных групп в макромолекулах в условиях структурообразования указывал рост значений оптической активности раствора полимера (рис. 1, б). Особенностью холестериновых мезогенных групп является наличие в них асимметричных атомов, с чем и связана оптическая активность раствора полимера [1].

Для выяснения роли мезогенных групп в изменениях внутрицепочных контактов проводили сравнительное исследование полимеров с мезогенными группами и «модельных» полимеров аналогичного химического строения, в которых мезогенную группу заменили на цетильную.

С помощью всех перечисленных параметров установлено, что в макромолекулах II, как и в макромолекулах I, в предельных алифатических углеводородах формируются участки с упорядоченным расположением мезогенных групп (рис. 1, б) и в узком температурном интервале осуществляется кооперативный конформационный переход типа клубок — глобула. На компактизацию макромолекулы указывает кооперативное уменьшение τ_{η} — времени, характеризующего вращательную подвижность макромолекулы как целого, уменьшение $[\eta]$ до значений, характерных для растворов белковых глобул. Значения $[\eta]$ для полимера II-10 в алифатических углеводородах составляют $0,004 \text{ м}^3/\text{кг}$ при $M=6 \cdot 10^4$ (температура ниже 323 К) и $0,009 \text{ м}^3/\text{кг}$ при $M=6 \cdot 10^6$ (температура ниже 303 К) (рис. 2, б). На формирование внутренней структуры в макромолекулах II-10 указывает увеличение внутримолекулярной заторможенности основной и боковых цепей или увеличение значений $\tau_{\eta_{\text{оп}}}^{\text{пп}}$ и $\tau_{\eta_{\text{бц}}}^{\text{пп}}$, приведенных к одному значению вязкости растворителя, на порядок и более (рис. 1, а) и уменьшение амплитуды высокочастотных движений (рис. 2, а).

Установлено, что необходимым условием формирования участков с упорядоченным расположением мезогенных групп — зародышей мезофазы в макромолекулах II, как и в соединении I, является уменьшение подвижности боковых цепей-носителей мезогенных групп. Если подвижность боковых цепей оказывается высокой и $\tau_{\eta_{\text{бц}}}=2-3 \text{ нс}$, то структурообразования не происходит. Если подвижность боковых цепей уменьшается и $\tau_{\eta_{\text{бц}}}$ увеличивается на порядок и более, образуются участки с упорядоченным расположением мезогенных групп и компактная глобулярная структура. Для боковых цепей полимера II с полярными узлами СОО уменьшение подвижности и увеличение $\tau_{\eta_{\text{бц}}}$ наблюдается при переходе к неполярным растворителям (табл. 2). В этих условиях на формирование внутренней структуры оказывает влияние даже двукратное увеличение $\tau_{\eta_{\text{бц}}}$, вызванное увеличением вязкости растворителя при замене октана на более вязкий додекан (рис. 3), или увеличением вязкости растворителя при понижении температуры всего лишь на $8-10^\circ$. Время релаксации мелкомасштабных движений увеличивается пропорционально увеличению вязкости растворителя $\tau_{\eta} \sim \eta$ [4].

С влиянием подвижности боковых цепей-носителей мезогенных групп на формирование зародышей мезофазы связана и зависимость температурного интервала структурообразования в макромолекулах II от длины боковой цепи. Для образования зародышей мезофазы требуется более значительное охлаждение раствора полимера II с более длинной боковой цепью. Интервал структурообразования для макромолекул II-14 308—313 К, для II-10 — 323—333 К, для II-5 внутренняя структура образуется при более высоких температурах, превышающих температуру кипения используемых растворителей (рис. 2). Данные табл. 3 показывают, как изменяются времена релаксации $\tau_{\eta}^{\text{пп}}$, параметр $1/P_0'$ и $[\eta]$ при переходе

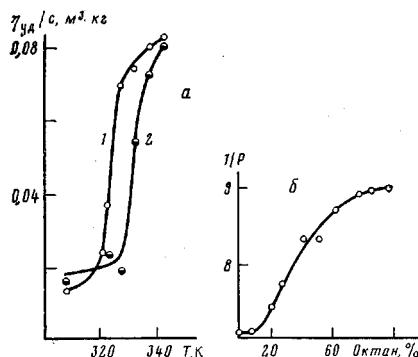


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на удельную вязкость раствора полимера II-10 с $M=6 \cdot 10^6$ ($c=1,5$ кг/м 3) в октане (1) и в додекане (2) (а) и изменение поляризации люминесценции раствора полимера II-10 ($M=6 \cdot 10^6$) при переходе от додекана к октану ($c=1,0$ кг/м 3), 328 К (б)

Рис. 4. Влияние температуры на величину параметра $1/P_0'$ ($c=1,0$ кг/м 3) (а) и характеристическую вязкость раствора полимера II-10 с $M=6 \cdot 10^6$ (1) и $6 \cdot 10^4$ (2) в гептане (б)

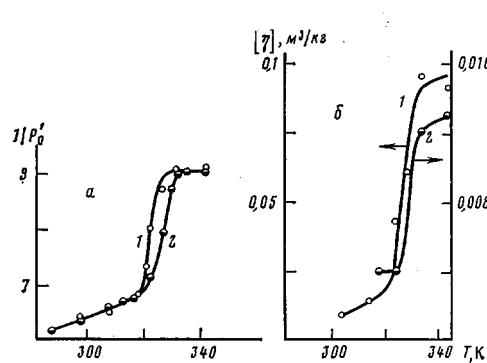


Рис. 4

от модельного III-10 к холестеринсодержащему полимеру II-10 и при изменении в соединении II длины боковой цепи в полярных и неполярных растворителях.

При изменении молекулярной массы полимера с мезогенными группами II-10 температурный интервал структурообразования практически не изменяется (рис. 4). Ничего подобного не наблюдается при переходе клубок — глобула в макромолекулах синтетических полимеров разных ММ [6, 9]. В низкомолекулярных полимерах внутримолекулярный переход происходит при более сильном воздействии структурообразующего фактора [6, 9]. Нарушение этой закономерности в полимерах с мезогенными группами в боковых цепях означает, что не дальнодействие, а близкодействие является главным типом взаимодействия при формировании компактной глобулы с участием зародышей мезофазы.

Изучение роли зародышей мезофазы в образовании межцепных контактов в растворах полимера II показало, что в растворах соединения II-10 большой молекулярной массы ($M=6 \cdot 10^6$) межцепные контакты не проявляются, по крайней мере в разбавленных растворах (при содержании полимера в растворе $c \leq 2$ кг/м 3) [10]. Предпочтительными являются внутрицепные контакты даже при температурах значительно более низких, чем температура формирования внутрицепных контактов. Напротив, в растворах полимера II-10 меньшей молекулярной массы ($6 \cdot 10^4$) даже в очень разбавленных растворах ($c < 1,0$ кг/м 3) вслед за компактизацией макромолекул при дальнейшем повышении температуры очень эффективно образуются межмакромолекулярные ассоциаты. При этом значения $[\eta]$ остаются неизменными, а значения $\tau_{\text{ц}}^{\text{пп}}$ и $[\alpha]$ увеличиваются, что указывает на рост молекулярной массы компактных глобулярных образований и на увеличение взаимной упорядоченности мезогенных групп в пределах межмакромолекулярного ассоциата. Известно, что при очень низком содержании полимера в растворе возникают такие межмакромолекулярные соединения, как полимер-полимерные комплексы, образованные комплементарными в структурном и химическом отношении полимерными цепями [11, 12]. Комплементарное связывание линейных последовательностей, образующих поликомплексы, сопровождается компактизацией макромолекулярного клубка до размеров белковой глобулы [12]. Эта аналогия может указывать на особенности строения внутри- и межмакромолекулярных образований в растворах полимеров II — полимеров с мезогенными группами в длинных боковых цепях.

Таким образом, представленные в работе результаты не только демонстрируют переходы типа клубок — глобула в макромолекулах полимеров

Таблица 3

Значения $\tau_w^{\text{пр}} [\eta]$ и $1/P_0'$ для полимера III-10 и холестеринсодержащих полимеров II с различной длиной боковых цепей-носителей мезогенных групп в полярных и неполярных растворителях
($\eta_{\text{пр}} = 0,38 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м², 298 К)

Растворитель	$\tau_w^{\text{пр}}, \text{нс}$	$1/P_0'$	$[\eta], \text{м}^2/\text{кг}$									
	III-10	II-14			II-10			II-5				
Хлороформ	13	9	—	16	9	0,12	16	9	—	17	9	—
Толуол	16	9	0,076	28	9	0,10	25	9	0,028	27	9	0,03
Циклогексан	33	9	—	50	7,8	0,09	62	7,7	—	200	6,6	—
Гептан	41	8,7	0,048	>400	6,5 *	0,007 *	>600	6,3	0,004 **	150	6,2	0,007

* 307 К; ** 323 К.

нового класса, но и указывают на большую роль кинетического фактора в формировании зародышей мезофазы в макромолекулах полимеров с мезогенными группами в боковых цепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Агранович И. М., Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2601.
2. Паутов В. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977.
3. Харитонов А. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
4. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Краковяк М. Г., Шевелева Т. В. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, № 2, с. 358.
5. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Паутов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2740.
6. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Паутов В. Д., Степанов В. В., Скороходов С. С. Докл. АН СССР, 1972, т. 207, № 6, с. 1379.
7. Anufrieva E. V., Bychkova V. E., Krakovyak M. G., Pautov V. D., Ptitsyn O. B. FEBS Letters, 1975, v. 55, № 1, p. 46.
8. Бычкова В. Е., Семисотнов Г. В., Птицын О. Б., Гудкова О. В., Митин В. Ю., Ануфриева Е. В. Молек. биол., 1980, т. 14, вып. 2, с. 278.
9. Ануфриева Е. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973.
10. Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Паутов В. Д., Бронич Т. К., Шелухина Г. Д., Кааскин В. А., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 6, с. 1435.
11. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Геллер Н. М., Краковяк М. Г., Паписов И. М. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 2, с. 353.
12. Антипина А. Д., Барановский В. Ю., Паписов И. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 941.

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

Поступила в редакцию
9.XII.1980

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN MACROMOLECULES WITH MESOGENIC GROUPS IN SIDE CHAINS

Anufrieva Ye. V., Pautov V. D., Freidzon Ya. S.,
Shibaev V. P., Platé N. A.

Summary

The structural transformations in macromolecules of cholesterol esters of polymethacryloyl- ω -oxycarboxylic acids in polar and non-polar solvents in the wide temperature range have been studied by polarized luminescence, viscometry and spectropolarimetry methods. The appearance of mesophase nuclei in macromolecules of these polymers in some conditions was found. The interaction of these nuclei resulted in the conformational transition of the coil — globula type. The important role of the kinetic factor in the formation of mesophase nuclei was demonstrated. The effect of the length of side groups carrying the mesogenic groups and viscosity of the solvent on the formation of the structure of globular type was shown. The influence of molecular mass of initial esters on parameters characterizing the structural transformations was studied.