

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1982

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ ХОЛЕСТЕРИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П.,
Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А.

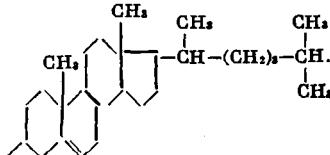
Проведено сравнительное изучение параметров молекулярной подвижности двух рядов гребнеобразных полимеров: холестериновых эфиров поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот и холестериновых эфиров поли- ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот. Установлено влияние водородной связи на молекулярную подвижность полярной группы, не-посредственно связанной с холестериновым радикалом. Показано отличие молекулярной структуры в полимерах холестериновых эфиров поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот в разбавленных и концентрированных растворах, которое обусловлено нивелированием роли углеводородной связки при завязывании водородных связей на концевых эфирных группах при повышении концентрации растворов.

Исследование дипольных моментов и внутримолекулярной подвижности гребнеобразных полимеров со сложным строением бокового радикала позволяет получать важную информацию о роли отдельных структурных фрагментов макромолекул в образовании и стабилизации их конформационной структуры [1, 2]. Образование элементов внутримолекулярного порядка определяется наличием в боковых цепях функциональных групп, являющихся источником сильного молекулярного взаимодействия [3]. В связи с большим интересом к структуре термотропных жидкокристаллических полимеров особое внимание в последнее время уделяется изучению процессов внутримолекулярной организации гребнеобразных полимеров с мезогенными группами.

Объекты исследования

Эфиры поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот		Эфиры поли- ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот	
$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ CONHR	R	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2]$ COOR	R
ПХМА-6	$-(\text{CH}_2)_6\text{COOChol}$ *	ПХМ-5	$-(\text{CH}_2)_5\text{COOChol}$
ПХМА-11	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOChol}$	ПХМ-10	$-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOChol}$
ПММА-11	$-(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$	ПММ-10	$-(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$

* Chol — холестериновый радикал



В настоящей работе на примере двух рядов гребнеобразных полимеров — холестериновых эфиров поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых (ПХМА- n) и поли- ω -метакрилоилоксикарбоновых (ПХМ- n) кислот, структурные формулы которых показаны в таблице, рассмотрено различие во внутримолекулярной организации этих полимеров.

Наличие амидных групп в эфирах полiamинокарбоновых кислот предопределяет существование в них источника сильного молекулярного взаимодействия.

модействия — водородной связи [4], образование которой может оказать существенное влияние на внутримолекулярную организацию макромолекул.

В работе представлены результаты сравнительного исследования внутримолекулярной подвижности методом релаксации дипольной поляризации двух указанных выше рядов полимеров в растворах в толуоле.

Концентрация полимеров в растворе не превышала 0,1 мол.%. Параметры релаксации дипольной поляризации растворов определяли в интервале температур от -40 до 100°. При измерениях фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' использовали прибор Е4-7 в диапазоне частот $5 \cdot 10^4$ — 10^7 Гц. Времена релаксации дипольной поляризации τ определяли по температурно-частотным зависимостям фактора потерь по соотношению $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} — частота, при которой ϵ'' проходит через максимум.

На рис. 1 представлены зависимости фактора потерь ϵ'' от температуры для трех эфиров поли-N-метакрилоил- ω -аминокарбоновых кислот на частоте $f=3,8$ МГц. Из рисунка видно, что независимо от структуры

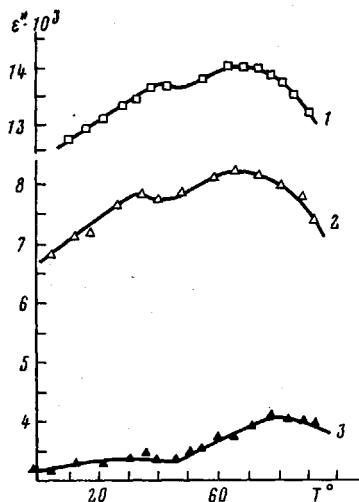


Рис. 1. Зависимость ϵ'' от температуры для ПХМА-6 ($w_2=4,1\%$) (1); ПММА-11 ($w_2=2,1\%$) (2); ПХМА-11 ($w_2=2,4\%$) (3); $f=3,8$ МГц

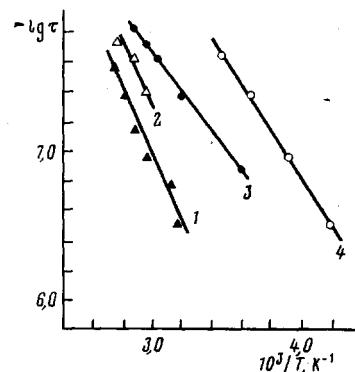


Рис. 2. Зависимость времени релаксации τ от температуры для полимеров ПХМА-11 (1), ПММА-11 (2), ПХМ-10 (3) и ПММ-10 (4)

концевой группы (холестериновой в ПХМА-11 или метильной в ПММА-11), а также от длины углеводородной связки ($n=6$ в ПХМА-6 и $n=11$ в ПХМА-11) во всех полимерах наблюдаются два процесса релаксации дипольной поляризации. При исследовании полимеров ряда поли- ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот было установлено, что при наличии двух полярных групп в боковой цепи релаксационные процессы связаны с подвижностью этих групп, одна из которых расположена непосредственно около главной цепи, а другая — на конце боковой цепи [3]. При этом было показано, что структурообразование на молекулярном уровне влияет на оба процесса релаксации дипольной поляризации. Так как низкотемпературный процесс, связанный с движением концевой группы в ПХМА-11, выражен слабо и трудно определить точно его параметры, при анализе явления структурообразования следует сопоставлять параметры высокотемпературного процесса.

Рассмотрим с этой точки зрения влияние введения холестериновых радикалов в полимеры N-метакрилоил- ω -амино- и ω -метакрилоилоксикарбоновых кислот. На рис. 2 представлены зависимости τ от температуры высокотемпературного процесса релаксации метиловых и холестериновых эфиров соответствующих кислот. Из рисунка видно, что времена релаксации дипольной поляризации для ПХМА-11 и ПММА-11 больше, чем для ПХМ-10 и ПММ-10. Это свидетельствует о том, что наличие амидной группы и образование водородной связи снижает молекулярную подвижность

полярной группы, непосредственно связанной с полимерной цепью. Представленные на рис. 2 данные свидетельствуют также о том, что замена метильного радикала на холестериновый приводит к неадекватным изменениям времен релаксации в полимерах с водородными связями и без них. Так, при переходе от ПММА-11 к ПХМА-11 время релаксации меняется при температуре 40° от 280 до 540 нс, что соответствует увеличению его в ~1,9 раза. В эфирах оксикарбоновых кислот подобная структурная вариация приводит к увеличению времени релаксации от 7 нс в ПММ-10 до 40 нс в ПХМ-10. В данном случае замена метильного радикала на холестериновый приводит к увеличению τ более чем в 5,5 раза. Изменение молекулярной подвижности в полимерах ПХМ-*n* (без водородной связи) объясняется образованием физических узлов за счет дисперсионного взаимодействия холестериновых радикалов, которое при наличии длинной углеводо-

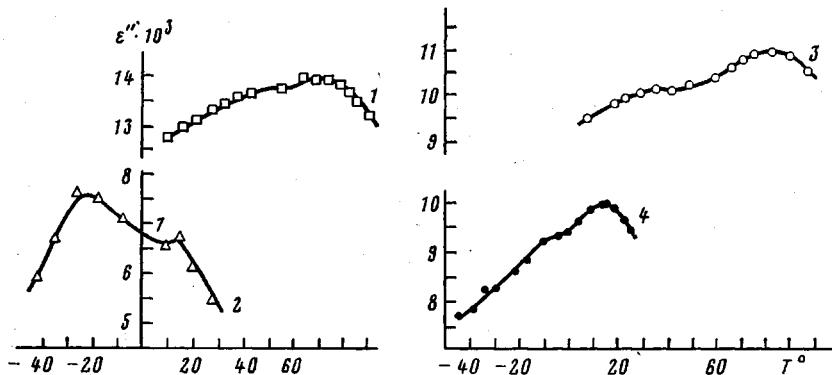


Рис. 3. Зависимость ϵ'' от температуры для полимеров ПХМА-6 (1), ПХМ-5 (2), ПММА-11 (3) и ПММ-10 (4) при частотах 3,8 (1, 2) и 7 МГц (3, 4)

родной развязки реализуется в результате их взаимного подстраивания. Тот факт, что эффект введения холестеринового радикала уменьшается при наличии в боковой цепи амидной группы, свидетельствует о том, что водородная связь затрудняет подстраивание концевых холестериновых групп даже при длинной углеводородной развязке. Для выяснения природы этого явления целесообразно рассмотреть влияние водородной связи на подвижность и других гребнеобразных полимеров.

Ранее [3] было показано, что образование внутримолекулярной структуры в холестеринсодержащих полимерах зависит от длины углеводородной развязки. При $n=5$ (в ПХМ-5) развязка не является достаточно длинной, чтобы обеспечить процесс взаимного подстраивания холестериновых радикалов, и поэтому движение концевых полярных групп в полимерах с короткой развязкой $n=5$ является более свободным, чем при реализации дисперсионного взаимодействия между холестериновыми радикалами (при $n=14$).

Рассмотрим в связи с этим, как влияет водородная связь на подвижность концевой полярной группы в полимере с короткой углеводородной развязкой. На рис. 3, *a* представлены температурные зависимости ϵ'' для ПХМА-6 и ПХМ-5. Видно, что введение амидной группы в ПХМА-6 оказывает влияние не только на подвижность полярной группы, расположенной около главной цепи (высокотемпературный процесс). В ПХМА-6 область низкотемпературного процесса, связанного с движением концевой полярной группы, также смещается в область более высоких температур. Это свидетельствует о больших временах релаксации этого процесса в ПХМА-6, чем в ПХМ-5, так как наличие короткой углеводородной развязки в ПХМА-6, так же как и в ПХМ-5, затрудняет образование внутримолекулярной структуры за счет взаимодействия холестериновых радикалов. Уменьшение подвижности концевой группы можно объяснить только влиянием водородной связи на этот процесс. При этом столь резкое уменьшение молекулярной подвижности в ПХМА-6 по сравнению с ПХМ-5 (сме-

щение области поглощения по температуре составляет $\sim 70^\circ$) не может быть обусловлено образованием водородных связей вблизи основной цепи. Данное явление свидетельствует о том, что узлы водородной связи локализованы на концевой группе COO и могут иметь как внутри-, так и межмолекулярный характер. Образование водородной связи с участием концевой группы COO имеет место и при удлинении углеводородной развязки, что непосредственно следует из анализа ИК-спектроскопических данных для ПММА-11 и ПХМА-11 [4]. Это явление можно проиллюстрировать сопоставлением релаксационного поведения ПММА-11 и ПММ-10. На рис. 3, б представлены зависимости ε'' от температуры для этих полимеров. Видно, что низкотемпературный процесс релаксации в ПММА-11 смещен по сравнению с процессом в ПММ-10 также в область более высоких температур. Уменьшение подвижности концевой сложноэфирной группы COOCН, в ПММА-11 по сравнению с ПММ-10 показывает влияние водородной связи на этот процесс.

Таким образом, наличие в боковых цепях гребнеобразных полимеров сложноэфирной группы и амидной группы предопределяет возможность образования водородной связи не только около главной цепи, но и на конце боковых цепей. Это обстоятельство играет определенную роль при рассмотрении структурообразования концевых холестериновых радикалов в этих полимерах. Можно полагать, что в гребнеобразных холестеринсодержащих полимерах с амидной группой и длинной углеводородной развязкой (ПХМА-11) в разбавленных растворах на уровне изолированной макромолекулы основные узлы водородных связей завязываются около главного макромолекулярного хребта. В соответствии с этим на основании исследования дипольных моментов было высказано предположение о сетчатой структуре макромолекул ПХМА-11, узлами сетки которой являются, с одной стороны, водородные связи вблизи основной цепи, с другой — физические узлы за счет дисперсионного взаимодействия холестериновых радикалов [1, 2].

Однако, как следует из сопоставления данных по молекулярной подвижности, эффект введения холестерина меньше выражен в производных аминокарбоновых кислот, чем в оксикарбоновых, что указывает на меньшее количество холестериновых узлов в ПХМА-11 по сравнению с ПХМ-10. Исходя из анализа низкотемпературного процесса, можно заключить, что это явление связано с завязыванием водородной связи и на концевой сложноэфирной группе, что приводит к потере лабильности части холестериновых радикалов. Образование водородных связей на концевых сложноэфирных группах, непосредственно примыкающих к холестериновым радикалам в ПХМА-11, ограничивает их кинетическую гибкость и тем самым затрудняет процессы подстраивания холестериновых радикалов и молекулярное структурирование. Следовательно, в этом случае происходит нивелирование роли развязки, которую она играет в процессах образования мезогенных структур в гребнеобразных полимерах без водородных связей.

Отмеченное обстоятельство существенным образом сказывается на структуре и свойствах пленок, полученных из растворов изученных полимеров в толуоле. Испарение растворителя из растворов полимеров ПХМ-*n* приводит к формированию в пленках жидкокристаллической структуры. В то же время для ряда ПХМА-*n* в этих же условиях характерно образование аморфных изотропных пленок. Это связано с тем, что жидкокристаллическая структура в полимерах ряда ПХМ-*n* обеспечивается высокой подвижностью концевых групп. Наличие же водородных связей в ПХМА-*n* налагает стерические ограничения на этот процесс. Если в разбавленных растворах в изолированных макромолекулярных клубках реализуются в основном внутримолекулярные водородные связи, узлы которых локализуются около основного хребта, то по мере увеличения концентрации раствора при выпаривании толуола растет число водородных связей, которые завязываются и на концевых эфирных группах, непосредственно связанных с холестериновыми радикалами. Это обстоятельство резко уменьшает их подвижность, затрудняя тем самым взаимное подстраивание холестери-

новых групп и образование жидкокристаллической структуры в твердой фазе.

Таким образом, наличие водородной связи в холестеринсодержащих гребнеобразных полимерах является существенным фактором, влияющим на молекулярную подвижность боковых цепей и ограничивающим тем самым процессы внутримолекулярной организации холестериновых групп как в растворах, так и в твердой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 8, с. 628.
2. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 552.
3. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6.
4. Смолянский А. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, с. 2221.

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

Поступила в редакцию
2.III.1981

EFFECT OF HYDROGEN BOND ON THE INTRAMOLECULAR ORGANIZATION OF CHOLESTEROL-CONTAINING POLYMERS

Borisova T. I., Burshtein L. L., Stepanova T. P., Freidzon Ya. S.,
Shibaev V. P., Platé N. A.

Summary

The parameters of molecular mobility of two ranges of comb-like polymers: cholesteric esters of poly-N-methacryloyl- ω -aminocarboxylic acids (PChMA-*n*) and cholesteric esters of poly- ω -methacryloyloxy carboxylic acids (PChM-*n*) have been comparatively studied. The effect of hydrogen bond on molecular mobility of polar group immediately bounded with cholesteric radical was found. The difference in molecular structure of PChMa-*n* polymers in dilute and concentrated solutions was shown being a result of levelling of the role of hydrocarbon side chains in the formation of hydrogen bonds on the end ester groups with increasing of concentration of solutions.