

УДК 541.64:539.2

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТАХ

*Некрасова Т. Н., Ануфриева Е. В., Краковляк М. Г.,
Лущик В. Б., Кориун А. М.*

Методом поляризованной люминесценции изучены межмолекулярные взаимодействия стерически комплементарных макромолекул ПММА различного стереохимического состава в ряде растворителей. Обнаружено, что введение сомономеров в растущую при сополимеризации цепь ПММА в малых (меточных) количествах (0,1%) изменяет локальное стереохимическое строение полимера. Эти изменения зависят от структуры сомономера.

При изучении явлений ассоциации макромолекул в растворе значительный интерес представляет ассоциация стерически комплементарных макромолекул. Среди синтетических макромолекул ассоциаты подобного типа — стереополикомплексы возникают при взаимодействии макромолекул изо(*i*) и синдиотактического (*s*) ПММА. С помощью оптических и гидродинамических методов показано, что при определенном относительном содержании *i*- и *s*-ПММА в органическом растворителе (ДМФ, ацетоне, ацетонитриле, бензоле, толуоле) образуются устойчивые стереополикомплексы, стабилизированные диполь-дипольными взаимодействиями и характеризуемые определенным взаимным расположением полимерных цепей в ассоциате [1–3].

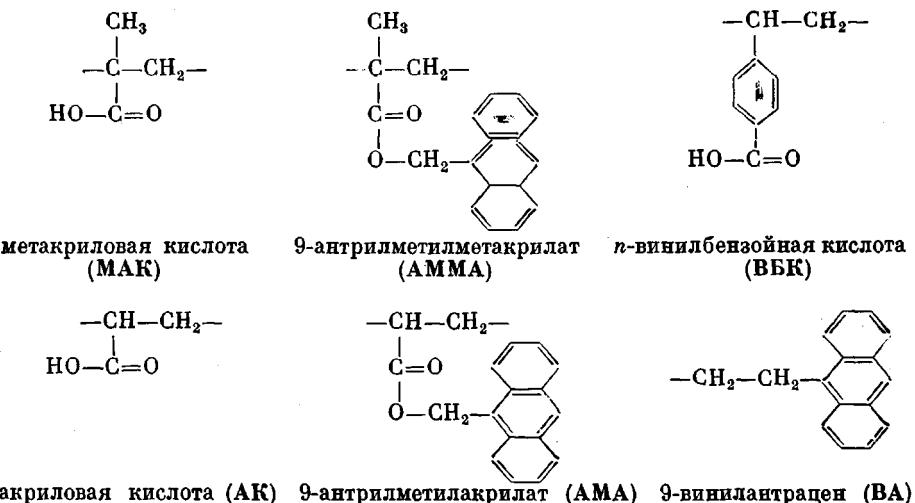
Дальнейшее развитие исследований в этом направлении связано с изучением влияния степени микротактичности полимерных цепей на процесс образования стереополикомплекса и на длительность контактов взаимодействующих участков макромолекул. Новые данные о процессе образования стереополикомплексов и их конформационной лабильности можно получить, проводя покомпонентное исследование образующих поликомплекс макромолекул на основе раздельного изучения релаксационных свойств полимерных цепей каждого из стереоизомеров ПММА в процессе их ассоциации. Информативность предлагаемого подхода определяется тем, что внутримолекулярная подвижность полимеров чувствительна к конформационным превращениям полимерных цепей, к изменению числа и длительности внутри- и межмолекулярных контактов [4, 5].

Для решения поставленной задачи в настоящей работе использован метод поляризованной люминесценции, основанный на изучении параметров свечения люминесцирующих меток, ковалентно присоединенных к полимерным цепям [4, 5]. Этот метод позволяет изучать локальную внутримолекулярную подвижность выделенного меткой участка полимерной цепи или компонента с меткой в многокомпонентной полимерной системе.

Для изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах, содержащих *s*-ПММА и *i*-ПММА, были синтезированы ПММА различной стереохимической структуры без меток и с люминесцирующей меткой (ниже «меченные» полимеры отмечены знаком *).

ПММА с содержанием синдиотактических триад 78% (*s*-78-ПММА) получен полимеризацией метилметакрилата (ММА) под действием каталитической системы триизобутилалюминий — ацетилацетонат хрома — 2,2-дипиридинил [6]. ПММА, содержащий преобладающее количество (80–70%) изотактических триад (*i*-ПММА), синтезирован при полимеризации метилметакрилата с помощью *трет*-BuLi в толуоле при 213 К.

ПММА и его сополимеры, включающие 0,05–0,1 мол. % звеньев иной структуры с содержанием синдиотактических триад MMA-звеньев ~60% (*s*-60-ПММА), получали радикальной гомо- или сополимеризацией в толуоле или в смеси толуол — ДМФ, используя в качестве инициатора ДАК, при 213 К [7]. Структуры звена сомономера приведены ниже.



Для получения «меченых» ПММА* различной стереорегулярности использованы следующие способы: 1) взаимодействие макромолекул ПММА с 9-антрилкарбеном, в результате которого к полимерным цепям присоединяются люминесцирующие группы 9-алкилантраценовой структуры (метка ЛМ₁₁) [4]; 2) сополимеризацию ММА с АММА, приводящую к образованию ПММА* с меткой ЛМ₁ [8]; 3) реакцию 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами сополимеров MMA, в результате которой к макромолекулам присоединяются метки 9-антрилметилкарбоксилатного строения (в случае сополимеров MMA с АК или МАК – метка типа ЛМ₁, в сополимерах с ВБК метка типа ЛМ₉, [8]); 4) изомеризационную сополимеризацию ВА с MMA, на основе которой синтезирован ПММА* с 9,10-диалкилантраценовыми группами в основной полимерной цепи [9].

Стереохимический состав изученных образцов ПММА определен методом ЯМР в растворе в *o*-дихлорбензоле на приборе «JEOL C-60HL».

Для определения времен релаксации τ_w , характеризующих внутримолекулярную подвижность полимерных цепей в растворе, использовали соотношение

$$\tau_w = \frac{(1/P_0' + 1/\tau_f) \cdot 3\tau_f}{1/P - 1/P_0'},$$

в котором P – поляризация люминесценции раствора меченого полимера (измерена на установке, описанной в работе [10]), τ_f – длительность свечения¹, $1/P_0'$ – параметр, характеризующий вклад высокочастотных движений метки в релаксационный спектр меченого полимера в растворе [5]. Значение $1/P_0'$ определяется с помощью построения зависимости $1/p$ от T/η для растворов исследуемых меченых полимеров и стереополикомплексов в смешанных растворителях, где η – вязкость растворителя. При построении зависимости $1/P = f(T/\eta)$ учитывали изменение длительности свечения τ_f , вызванное изменением состава смешанного растворителя. Измерения проводили при 298 К.

На рис. 1 приведена в качестве примера зависимость $1/P (T/\eta)$ для макромолекул *s*-ПММА-ЛМ₁ (*s*-78-ПММА*) и для смеси макромолекул *s*-78-ПММА* и *i*-ПММА в соотношении 1 : 1 (здесь и ниже приводится соотношение концентраций в молях мономерных звеньев) в смешанном растворителе ДМФ – ацетон. Зависимости $1/P (T/\eta)$ показывают, что параметр $1/P_0$ сохраняет стандартное для метки ЛМ₁ [5] значение как для индивидуальных полимерных цепей *s*-ПММА* в смеси ДМФ – ацетон, так и для смеси *s*-ПММА* – *i*-ПММА. Исследования проводили при концентрации полимера в растворе 0,1–0,6 %.

Времена, характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей ПММА различной стереорегулярности для индивидуальных макромолекул и для макромолекул в растворах в ДМФ, содержащих стереополикомплексы, приводятся в таблице. Анализ представленных в таблице данных показывает, что внутримолекулярная подвижность макромолекул *s*-78-ПММА*, *s*-59-ПММА* и *s*-60-ПММА* при добавлении в раствор *i*-ПММА в эквимольном соотношении изменяется, но изменяется по-разному: наблюдается существенное (десятикратное)

¹ Значения τ_f для всех исследуемых растворов измерены Т. В. Веселовой на фазовом флуорометре ГОИ ИФ-39.

Значения τ_w , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей ПММА различной стереорегулярности и сополимеров ММА с сомономерами различной структуры: индивидуальных цепей (I), и тех же цепей в стереополикомплексе (II), образованных *i* и *s*-ПММА; растворитель ДМФ, 298 К

Раздел	Образец, №	Полимер	Сомономер	Тип метки	Строение- ческий соста- в по триадам	τ_w		$\frac{\tau_w \text{ (II)}}{\tau_w \text{ (I)}}$	Полимер, добавляе- мый для образова- ния стереополи- комплекса
						I	II		
А	1	<i>s</i> -78-ПММА*	АММА	ЛМ ₁	2-20-78	9,0	91	10	<i>i</i> -63-ПММА
	2	<i>s</i> -59-ПММА*	—	ЛМ ₁₁	4-37-59	12	20	1,7	То же
	3	<i>s</i> -60-ПММА*	АММА	ЛМ ₁	—	9,3	27	2,9	»
	4	<i>s</i> -60-ПММА*	МАК	ЛМ ₁	4-36-60	9,6	28	2,9	»
	5	<i>s</i> -60-ПММА*	АМА	ЛМ ₁	—	9,6	23	2,4	»
	6	<i>s</i> -60-ПММА*	ВА	ЛМ ₃	—	19	40	2,1	»
	7	<i>s</i> -60-ПММА*	ВБК	ЛМ ₉	4-36-60	7,9	16	2,0	»
	8	<i>s</i> -60-ПММА*	АК	ЛМ ₁	5-35-60	6,7	11	1,7	»
Б	9	<i>s</i> -63-ПММА*	—	ЛМ ₁₁	63-29-8	11	34	3,1	<i>s</i> -78-ПММА
	10	То же	—	То же	То же	11	19	1,7	<i>s</i> -59-ПММА
	11	»	—	»	»	11	23	2,1	<i>s</i> -60-ПММА-МАК
	12	»	—	»	»	11	21	1,9	<i>s</i> -60-ПММА-ВБК
	13	»	—	»	»	11	13	1,2	<i>s</i> -60-ПММА-АК

* Значения τ_w получены через 60 мин после слияния растворов индивидуальных макромолекул.

увеличение значения τ_w для *s*-78-ПММА* при взаимодействии с макромолекулами *i*-ПММА по сравнению с τ_w для индивидуальных полимерных цепей *s*-78-ПММА* и менее значительное (трехкратное) для *s*-60-ПММА* в тех же условиях (строки 1-3 в таблице). Это значит, что макромолекулы синдиотактического *s*-78-ПММА* и атактического *s*-60-ПММА* образуют межмолекулярные контакты с макромолекулами *i*-ПММА в ДМФ, но их число и длительность существенно зависят от доли *s*-последовательностей в макромолекулах *s*-ПММА*. Отметим, что между макромолекулами *s*-ПММА* даже в более концентрированных растворах (до 10%) межмолекулярные контакты не возникают.

Если изучается внутримолекулярная подвижность макромолекул *i*-ПММА*, взаимодействующих с макромолекулами *s*-ПММА (строка 9 в таблице), а не молекул *s*-ПММА*, взаимодействующих с молекулами *i*-ПММА, как в предыдущем эксперименте, наблюдается не десятикратное, а только трехкратное увеличение значений τ_w . Этот результат означает, что в макромолекулах *i*-ПММА люминесцирующий реагент, с помощью которого к полимеру присоединяется метка, выбирает участки менее регулярного строения. Они расположены между участками регулярного строения *i*-ПММА, заключенными в стерео-ПК. Поэтому их подвижность выше, чем подвижность участков регулярного строения изо-последовательностей, включенных в стереополикомплекс, но заторможена в 3 раза по сравнению с подвижностью меченых участков индивидуальных полимерных цепей *i*-ПММА*.

Высокая чувствительность межмолекулярных контактов между *s*- и *i*-ПММА к различию стереорегулярного строения *s*-ПММА, к изменению доли синдио-последовательностей, позволила поставить новую задачу — выявить тонкие изменения стереохимического строения *s*-ПММА, происходящие под действием различных факторов. В первую очередь было изучено влияние на стереохимический состав ПММА сомономеров различного строения, вводимых в меньших количествах в исходный мономер. Суммарная доля синдио-триад в полученных таким образом ПММА, по данным ЯМР, не отличалась от 60% (поэтому эти сополимеры обозначены *s*-60-ПММА*). Однако по изменениям времен релаксации макромолекул *s*-60-ПММА*, происходящим при их взаимодействии с *i*-ПММА (соотношение компонентов в смеси 1:1) в ДМФ, установлено, что введение сомономеров изменяет локальное стереохимическое строение полимера. При этом особенности химического строения сомономеров могут влиять на характер

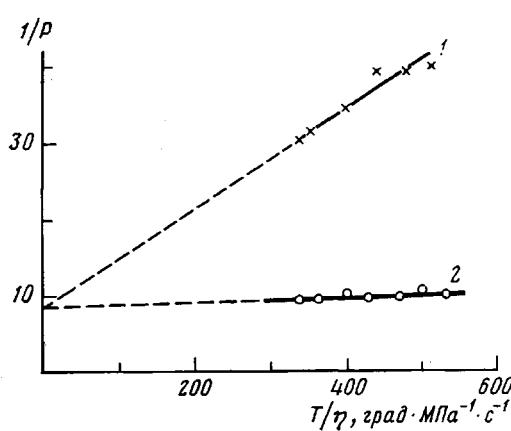


Рис. 1

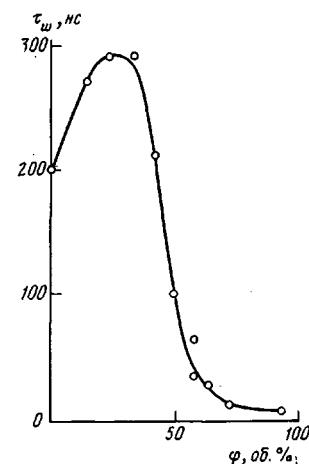


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $1/P$ от T/η в смеси ДМФ – ацетон для свободных макромолекул *s*-78-ПММА* (1) и для макромолекул, взаимодействующих с *i*-ПММА (2). Концентрация полимера $c=0,6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Метка ЛМ₁. С момента слияния растворов *s*- и *i*-ПММА до измерения прошло 24 ч

Рис. 2. Зависимость времен релаксации τ_w , характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул *s*-78-ПММА*, взаимодействующих с *i*-ПММА в ДМФ и образующих стереополикомплексы, от доли $\text{CHCl}_3(\varphi)$, разрушающего стереополикомплексы, $c=0,6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. С момента слияния растворов *s*- и *i*-ПММА до измерения прошло 24 ч, 298 К

изменения стереохимического строения участка цепи ПММА, окружающего инородное звено. Так, установлено, что нагружение сомономеров способствует увеличению доли синдио-последовательностей в ПММА (ср. строки 3 и 5, 4 и 8, 7 и 8 раздела А или строки 11–13, 12–13 раздела Б таблицы). Интересно, что установленная закономерность влияния химического строения сомономера на вероятность включения *s*-60-ПММА* в стереополикомплекс с *i*-ПММА одинаковым образом проявляется в изменении внутримолекулярной подвижности каждой из взаимодействующих полимерных цепей *s*- и *i*-ПММА*. Это важное заключение позволяет предложить способ изучения факторов, влияющих на стереохимическое строение ПММА, на основе изучения формирования стереополикомплекса в растворе.

Используемый в настоящей работе подход и метод исследования процессов образования стереополикомплексов в растворах *i*- и *s*-ПММА позволяют не только установить факт образования стереополикомплексов (межмолекулярных контактов макромолекул *i*- и *s*-ПММА), но и изучить особенности процесса образования стереополикомплексов, природу сил, стабилизирующих межмолекулярные контакты разных стереопоследовательностей, зависимость образования стереополикомплексов от природы используемых растворителей. Как и в работах [1–3], было показано, что стереополикомплексы образуются в ДМФ, хуже в толуоле и метилацетате и не образуются в хлороформе. Чтобы установить, что происходит в исследуемом стереополикомплексе при переходе от ДМФ к CHCl_3 , мы изучили влияние состава смешанного растворителя ДМФ– CHCl_3 на времена релаксации макромолекул *s*-78-ПММА* в ДМФ в присутствии *i*-ПММА, или разрушение стереополикомплексов, образованных в ДМФ, при добавлении CHCl_3 . Из рис. 2 видно, что это разрушение происходит кооперативно, в узком интервале изменения состава растворителя ДМФ– CHCl_3 (35–50%), что свидетельствует о кооперативном характере межмолекулярных связей в стереополикомплексе, о наличии элементов внутренней структуры, о незначительной роли единичных случайных межмолекулярных контактов.

Наконец, изучение временных зависимостей (зависимостей от времени выдерживания смеси *i*- и *s*-ПММА от момента слияния растворов *i*- и *s*-полимеров до момента измерения) параметров, отражающих образование стерео-ПК, показало существенную роль временного фактора в формировании структуры стерео-ПК – длительности пребывания в растворе макромолекул *i*- и *s*-ПММА. Только через 30–60 мин зависимость $\tau_w(t)$, описывающая образование стерео-ПК, выходит на плато (рис. 3). Для растворов *i*- и *s*-78-ПММА* или *s*-60-ПММА*, т. е. для *s*-ПММА с увеличенным содержанием *s*-последовательностей, формирование межмакромолекулярных контактов продолжается в течение более длительного времени и приводит к образованию геля.

В заключение необходимо отметить, что высокая чувствительность динамических свойств макромолекул, изучаемых методом поляризованной

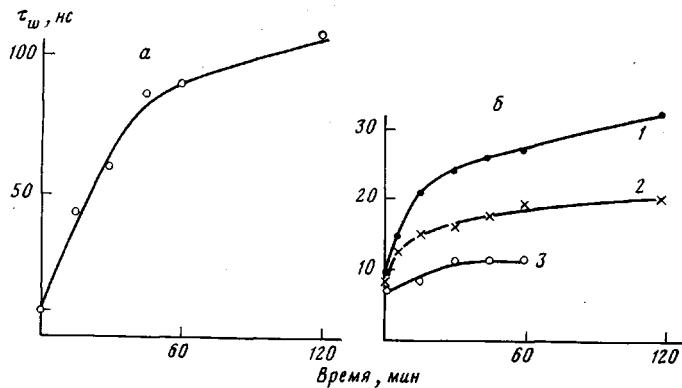


Рис. 3. Зависимость времен релаксации τ_w , характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул *s*-ПММА* в растворах с *i*-ПММА в ДМФ, от времени протекания реакции образования стереополикомплексов, 298 К. а: *s*-78-ПММА*, $c = 0,6 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; б: *s*-60-ПММА-МАК, $c = 0,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (1); *s*-60-ПММА-БЕК, $c = 0,7 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (2); *s*-60-ПММА-АК, $c = 6,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (3)

люминесценции, к изменениям межмолекулярных взаимодействий позволяет использовать этот метод как для изучения закономерностей образования стерео-ПК, так и для решения такой важной задачи химии полимеров, как выявление факторов, оказывающих влияние на стереохимическое строение полимерных цепей. Высокая чувствительность метода к изменениям межмолекулярных взаимодействий макромолекул в стерео-ПК позволяет заметить столь незначительные локальные изменения в стереохимическом строении ПММА, которые не обнаруживаются другими (ЯМР) методами, но которые, однако, оказывают влияние на функционирование полимерных цепей, например, при образовании полимер-полимерных комплексов [11].

Авторы благодарят В. М. Денисова за измерение спектров ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liquori A. M., Anzuino G., Coiro V. M., D'Alagni M., de Santis P., Savino M. Nature, 1965, v. 206, № 4982, p. 358.
2. Lui H. Z., Liu K. J. Macromolecules, 1968, v. 1, № 2, p. 157.
3. Vorenkamp E. I., Bosscher F., Challa G. Polymer, 1979, v. 20, № 1, p. 59.
4. Ануфриева Е. В., Готлиб Ю. Я., Краковяк М. Г., Скорогодов С. С. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 6, с. 1430.
5. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya. Adv. Polymer Sci., 1981, v. 40, p. 3.
6. Коршун А. М., Мазурек В. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1769.
7. Krakovyak M. G., Ananieva T. D., Skorokhodov S. S. Synthetic Communications, 1977, v. 7, № 6, p. 397.
8. Krakovyak M. G., Anufrieva E. V., Lushchik V. B., Shelekhov N. S., Skorokhodov S. S. J. Macromolec. Sci. Chem., 1978, v. 12, № 6, p. 789.

9. Krakovyak M. G., Anufrieva E. V., Shelechov N. S., Skorokhodov S. S. *Europ. Polymer J.*, 1974, v. 10, № 8, p. 685.
10. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Шевелева Т. В. *Биофизика*, 1962, т. 7, вып. 5, с. 554.
11. Литманович А. А., Ануфриева Е. В., Паписов И. М., Кабанов В. А. *Докл. АН СССР*, 1979, т. 246, № 4, с. 923.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30.VII.1981

**INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF STEREOREGULAR SEQUENCES
IN POLYMETHYL METHACRYLATES**

*Nekrasova T. N., Anufrieva E. V., Krakovyak M. G.,
Lushchik V. B., Korshun A. M.*

S u m m a r y

The intermolecular interactions of sterically complementary PMMA macromolecules of various stereochemical composition in various solvents have been studied by polarized luminescence method. The introducing of comonomers in small (label) amounts (0.1%) into the growing PMMA chain during the copolymerization is shown to change the local stereochemical structure of the polymer. These changes depend on the structure of the comonomer.