

УДК 541.64:539.199:536.4

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ  
ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ  
ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ**

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

Проведен анализ зависимости температуры гелеобразования от химической структуры боковых цепей гребнеобразных полимеров. Температуру гелеобразования определяли диэлектрическим методом. Показано, что любая модификация в строении боковых цепей, приводящая к усилению молекулярного взаимодействия, увеличивает склонность гребнеобразных полимеров к гелеобразованию, что проявляется в повышении температуры перехода раствор — гель.

Специфика строения гребнеобразных полимеров находит яркое отражение в способности некоторых из них к образованию термообратимых гелей при крайне низких концентрациях полимера (0,3—0,5 вес.%) [1]. Изучение механизма гелеобразования и структуры гелей, проведенное в работах [2—6] на примере гребнеобразных поли-*n*-алкилакрилатов (ПА-*n*) в *n*-алифатических спиртах и углеводородах, убедительно показало, что процесс гелеобразования сопровождается кристаллизацией боковых ответвлений макромолекул. С целью выявления общих закономерностей процессов гелеобразования в ряду гребнеобразных аморфных, жидкокристаллических и кристаллических полимеров в настоящей работе изучено образование гелей для большого числа полимеров метакрилового ряда, имеющих идентичное строение основной цепи, при широком варьировании химического строения боковых цепей.

В работе представлены результаты исследования процесса гелеобразования гребнеобразных полимеров диэлектрическим методом. Основное внимание уделяли изучению влияния химического строения боковых цепей на температуру перехода раствор — гель  $T_g$ . Эта одна из важных характеристик процесса гелеобразования, определяющая склонность системы к переходу из раствора в гель.

Метод диэлектрической поляризации хорошо фиксирует переход раствор — гель. При понижении температуры в точке гелеобразования наблюдается разрыв монотонности температурного хода диэлектрических параметров: диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и ее инкремента  $\alpha$  и фактора диэлектрических потерь [7].

Температуру гелеобразования определяли путем измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости растворов полимеров в толуоле в области концентраций 0,4—2,5 вес. %.

Исследования проводили в стеклянной ячейке с платиновыми электродами с использованием щелевых сосудов Дьюара для визуального наблюдения за системой в измерительной ячейке в области температур  $-100$  —  $+100^\circ$ .

Измерения проводили на мосте для измерения емкостей типа «TESLA-BM-400».

Исследовали полимеры: эфиры полиметакриловой кислоты (ПМА-*n*), холестериновые эфиры поли- $\omega$ -метакрилоилоксикарбоновых кислот (ПХМ-*n*), эфиры поли-*N*-метакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновых кислот (ПММА-*n*), полиоктадецилметакриламид (ПМАА-18) (табл. 1). Синтез и структура этих полимеров описаны в работах [8, 9].

На рис. 1 представлена зависимость диэлектрического инкремента  $\alpha$  от температуры ( $\alpha = \Delta\epsilon / w_2$ , где  $\Delta\epsilon = \epsilon - \epsilon_0$ ,  $\epsilon$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость раствора и растворителя соответственно,  $w_2$  — весовая концентрация) для гребнеобразных полимеров различного химического строения: ПМА-18, ПМАА-18 и ПХМ-14.

Как уже указывалось выше, характерные точки на зависимости диэлектрического инкремента от температуры являются температурами гелебразования  $T_g$ .

Для всех исследованных полимеров (табл. 1) были изучены температурные зависимости диэлектрического инкремента и определены значения

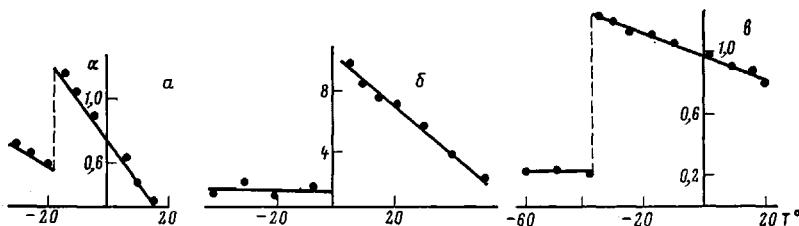


Рис. 1. Зависимость инкремента диэлектрической проницаемости  $\alpha$  от температуры для ПМА-18 (а), ПМАА-18 (б) и ПХМ-14 (в)

$T_g$ . Вариации в строении боковых цепей позволяют проследить за влиянием различных структурных факторов на  $T_g$  и сделать ряд заключений о его механизме.

**Влияние длины боковой цепи на  $T_g$ .** Рассмотрим, как изменяются значения  $T_g$  от длины боковой цепи. Это явление было изучено при исследовании диэлектрической поляризации растворов полимеров ПМА- $n$ , ПММА- $n$  и ПХМ- $n$ , структурные формулы которых приведены в табл. 1. Изменение длины боковой цепи осуществлялось за счет удлинения углеводородного радикала в эфирах метакриловой кислоты (ПМА- $n$ ), холестериновых эфирах поли- $\omega$ -метакрилоилоксикарбоновых кислот (ПХМ- $n$ ) и метиловых эфирах поли- $N$ -метакрилоил- $\omega$ -аминокарбоновых кислот (ПММА- $n$ ).

На рис. 2 приведена зависимость  $T_g$  от числа углеродных атомов для трех указанных видов полимеров. Видно, что в пределах каждого ряда характерны свои особенности изменения  $T_g$ . Однако для всех полимеров наблюдается одна общая тенденция — повышение  $T_g$  с увеличением  $n$ .

В эфирах полиметакриловой кислоты (ПМА- $n$ ) повышение  $T_g$  с удлинением боковой цепи может быть связано только с усилением дисперсионного взаимодействия алкильных радикалов, которое приводит к возникновению межмолекулярных узлов и сетки геля даже в области достаточно

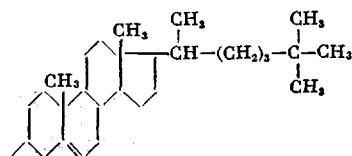
Таблица 1

Объекты исследования  $-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\right]_n-$

R

Полимер	$n$	R
ПМА- $n$	10, 16, 18, 22	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{n-1}\text{CH}_3$
ПХМ- $n$	5, 10, 14	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{Chol}^*$
ПММА- $n$	6, 11	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{COOCH}_3$
ПММ-10	—	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$
ПЦМ-10	—	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOC}_{16}\text{H}_{33}$
ПХМА- $n$	6, 11	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{COOChol}$
ПММА-18	—	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$

\* Chol — холестериновый радикал:



высоких температур. Увеличение числа  $n$  от 10 до 22 повышает  $T_g$  от  $-87^\circ$  до  $+4^\circ$ . При более коротких боковых цепях ( $n < 10$ ) гелеобразование в ряду ПМА- $n$  с линейными боковыми группами не наблюдается.

Для понимания механизма гелеобразования полезно сопоставить  $T_g$  эфира ПМА-10 с  $T_g$  полимеров более сложного строения — ПЦМ-10 и ПММ-10. Модификация в структуре боковых цепей этих полимеров позволяет проанализировать роль дополнительных дипольных взаимодействий в процессе гелеобразования, а также оценить длину участка боковой цепи, непосредственно образующего межмолекулярные контакты в геле. В боковых цепях этих полимеров к последовательности из 10 метиленовых групп присоединена вторая сложноэфирная группа с метильным и цетильным радикалами. Изменение в структуре боковой цепи в ПЦМ-10 резко увеличивает тенденцию к гелеобразованию, что выражается в повышении  $T_g$  до  $-15^\circ$  по сравнению с  $T_g = -87^\circ$  в простом линейном гомологе с последовательностью из 10 метиленовых звеньев ПМА-10. Подобное увеличение  $T_g$  определяется не только введением второй полярной группы, так как для ПММ-10 (те же две полярные группы, но на конце цепи метильный радикал)  $T_g$  сравнительно низка и составляет  $-60^\circ$ . Это свидетельствует о том, что повышенная склонность к гелеобразованию в ПЦМ-10 по сравнению с ПМА-10 и ПММ-10 связана не с дипольным, а с дисперсионным взаимодействием алифатических радикалов. При этом следует отметить, что  $T_g$  ПЦМ-10 соответствует  $T_g$  простого линейного гомолога с  $n \sim 18$  углеродных атомов в боковой цепи. Данное обстоятельство указывает на то, что в образовании межмолекулярных узлов при гелеобразовании в ПЦМ-10 участвует не вся боковая цепь, а только конечный ее участок с числом углеродных атомов, равным 16.

Наличие в боковом ответвлении, помимо алкильных радикалов, других функциональных групп, способных к образованию межмолекулярных узлов, существенно повышает  $T_g$ . Это относится к амидсодержащим (ПММА- $n$ ) и холестеринсодержащим (ПХМ- $n$ ) гребнеобразным полимерам, где следует ожидать специфического влияния амидных и холестериновых групп на процесс гелеобразования.

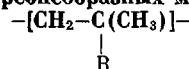
**Гелеобразование в амидсодержащих гребнеобразных полимерах.** Введение в боковую цепь гребнеобразных полимеров групп NH, стимулирующих образование водородной связи, может вносить свои специфические черты в механизм гелеобразования.

В табл. 2 приведены  $T_g$  гребнеобразных полимеров различной структуры с амидными группами в боковых цепях. Видно, что во всех амидсодержащих полимерах  $T_g$  значительно выше по сравнению с гребнеобразными полимерами без амидных групп. Так, сопоставление  $T_g$  для ПМА-18 и ПМАА-18 показывает, что введение амидной группы в боковую цепь линейного гребнеобразного полимера повышает  $T_g$  от  $-15^\circ$  для ПМА-18 до  $0^\circ$  для ПМАА-18.

Следовательно, образование узлов водородной связи между группами NH и CO в ПММА-18, фиксируемое на внутри- и межмолекулярном уровне по ИК-спектрам [10], усиливает тенденцию к процессам гелеобразования в гребнеобразных полимерах.

Таблица 2

$T_g$  амидсодержащих гребнеобразных метакриловых полимеров



Полимер	R	$T_g$
ПМА-18	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$-15$
ПМАА-18	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	$0$
ПММ-10	$-\text{COO}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3$	$-60$
ПММА-11	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOCH}_3$	$-15$
ПММА-6	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{COOCH}_3$	$-20$
ПХМА-6	$-\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{COOChol}$	$-40$

Однако больший эффект от введения группы NH наблюдается в том случае, когда на конце боковой цепи полимера имеется вторая функциональная группа, способная к образованию водородной связи. Характерно в этом отношении изменение  $T_g$  для полимеров ПММА- $n$ . В полимерах данной структуры возникает возможность образования дополнительных узлов водородных связей между группой NH и концевой сложноэфирной группой, что может оказывать влияние на процесс гелеобразования. Сопоставление  $T_g$  ПММА-11 и его аналога без группы NH ПММ-10 показывает, что различие в значениях  $T_g$  этих полимеров значительно больше, чем

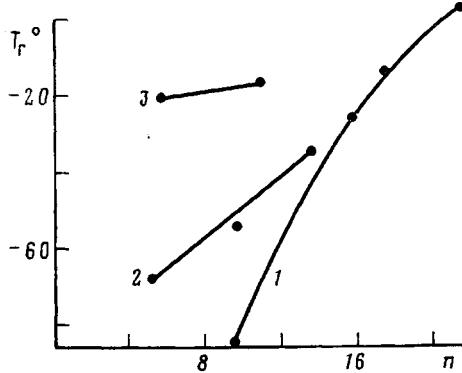


Рис. 2

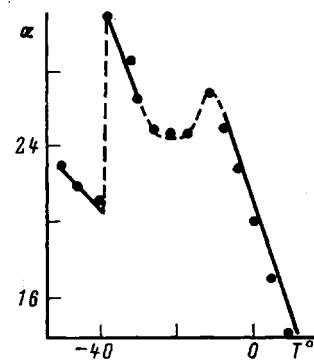


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость температуры гелеобразования от числа углеродных атомов в боковой цепи полимергомологов ряда ПМА- $n$  (1), ПХМ- $n$  (2) и ПММА- $n$  (3)

Рис. 3. Зависимость инкремента диэлектрической проницаемости от температуры для ПХМА-11

для ПМА-18 и ПМАА-18 и составляет в этом случае  $\sim 45^\circ$ . Повышенная тенденция к гелеобразованию в амидосодержащих гребнеобразных полимерах со второй концевой эфирной группой проявляется также и в том, что гелеобразование свойственно гомологу с короткой боковой цепью (ПММА-6). При этом  $T_g$  для ПММА-6 сравнительно высока и составляет  $-20^\circ$ . Приведенные факты свидетельствуют о том, что образование межмолекулярных контактов при гелеобразовании происходит и по концевым сложноэфирным группам, которые стерически более доступны для образования межмолекулярной водородной связи.

Это согласуется также и с тем, что  $T_g$  в холестеринсодержащем амидном гомологе ПХМА-6 снижается по сравнению с полимером, имеющим метильные группы на конце боковой цепи ПММА-6. Объемный холестериновый радикал на концах боковых цепей является большим, чем метильный, стерическим препятствием для образования межмолекулярных узлов водородных связей на примыкающих к ним сложноэфирных группах, поэтому  $T_g$  для ПХМА-6 на  $20^\circ$  ниже, чем для ПММА-6.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что наличие амидных групп в гребнеобразных полимерах, способствующих возникновению межмолекулярных контактов за счет водородной связи, приводит к повышению  $T_g$ . Существенную роль в этом явлении играют стерические условия, обеспечивающие оптимальные условия образования водородной связи.

**Особенности процесса гелеобразования в холестеринсодержащих гребнеобразных полимерах.** В гребнеобразных холестеринсодержащих полимерах ПХМ- $n$  холестериновые радикалы — главные источники межмолекулярного взаимодействия. Изучение  $T_g$  этих полимеров позволяет оценить роль в гелеобразовании холестериновых радикалов, удаленных на различное расстояние от основной цепи. Это хорошо видно из анализа изменения  $T_g$  ряда холестеринсодержащих полимеров ПХМ- $n$  (рис. 2). Наличие холестериновых радикалов в боковых цепях приводит к тому, что склонность к гелеобразованию проявляют даже гомологи с короткой

углеводородной развязкой. Так, гелеобразование наблюдается уже в ПХМ-5 с  $n=5$ ,  $T_g=-70^\circ$ . В линейных гребнеобразных полимерах ПМА- $n$  такая короткая последовательность метиленовых групп в боковой цепи недостаточна для реализации гелеобразного состояния. Из рис. 2 также видно, что в ряду ПХМ- $n$  тенденция к гелеобразованию усиливается при удлинении углеводородной развязки. Изменение  $n$  от 5 до 14 приводит к повышению  $T_g$  от  $-70$  до  $-35^\circ$ . В основе этого явления лежит общая для холестеринсодержащих полимеров тенденция к внутри- и межмолекулярному структурированию, связанная с возможностью реализации лучшего подстраивания холестериновых радикалов при удлинении развязки [11].

Интересная особенность процесса гелеобразования проявляется в холестеринсодержащих полимерах, включающих наряду с холестериновым радикалом амидную группу CONH (ПХМА- $n$ ). Структурная организация этих полимеров на внутримолекулярном уровне имеет свои характерные особенности [12].

На рис. 3 приведена температурная зависимость диэлектрического инкремента от температуры для ПХМА-11. Из рис. 3 видно, что в области гелеобразования температурный ход диэлектрического инкремента  $\alpha$  имеет сложный характер. Зависимость диэлектрического инкремента от температуры имеет две характерные области.

Наблюдаемое явление объясняли, исходя из того обстоятельства, что в процессе гелеобразования в ПХМА-11 могут образовываться два типа межмолекулярных узлов. С одной стороны, идет образование межмолекулярных водородных связей на концевых эфирных группах, как в гребнеобразных амидсодержащих полимерах. Температура, характеризующая этот процесс, близка к  $T_g$  амидсодержащего гребнеобразного полимера с концевой метильной группой. Так, для ПММА-11  $T_g$  составляет  $-15^\circ$ .

С другой стороны, свободные от водородной связи концевые группы могут участвовать в процессе гелеобразования за счет дисперсионного взаимодействия холестериновых радикалов. Этот процесс характерен для холестеринсодержащих полимеров. Важно отметить, что более низкая температура окончания гелеобразования в этой системе при  $T_g=-40^\circ$  близка к температуре гелеобразования холестеринсодержащего полимера без водородной связи с той же длиной углеводородной развязки (ПХМ- $n$ ), у которого процесс гелеобразования связан только с взаимодействием холестериновых радикалов (рис. 2). Это свидетельствует о том, что наличие двух функциональных групп в боковых цепях гребнеобразных полимеров, стимулирующих сильные молекулярные взаимодействия, приводит к образованию более сложной структуры геля, в которой можно выделить два типа разнородных межмолекулярных контактов с характерной для каждого из них кинетикой образования.

Таким образом, приведенные данные позволяют связать склонность гребнеобразных полимеров к гелеобразованию с химической структурой боковых цепей.

Любое изменение в структуре боковых цепей, вызывающее усиление межмолекулярного взаимодействия, увеличивает тенденцию к процессам гелеобразования, что находит свое отражение в повышении температуры гелеобразования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шибаев В. П., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А., Петрухин Б. С. Высокомолек. соед. Б, 1971, т. 13, № 1, с. 4.
2. Тальрозе Р. В., Овчинников Ю. К., Штейнберг Г. А., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 1, с. 289.
3. Шибаев В. П., Тальрозе Р. В., Владимиров Л. В., Платэ Н. А., Бандурян С. И., Иовлева М. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 298.
4. Talroze R. V., Shibaev V. P., Platé N. A. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 44, p. 35.
5. Артиухов А. И., Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Дмитроценко Д. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 12, № 12, с. 2552.
6. Борисова Т. И., Лицшиц М. И., Чичагова Е. Р., Шевелев В. А., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 6, с. 875.

7. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 286.
8. Шибаев В. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
9. Фрейдзон Я. С. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: 1976.
10. Кузнецов Н. А., Моисеенко В. М., Роганова Э. А., Смолянский А. Л., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 399.
11. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Харитонов А. В., Шибаев В. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 7, с. 1463.
12. Борисова Т. И., Бурштейн Л. Л., Степанова Т. П., Фрейдзон Я. С., Шибаев В. П., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1103.

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

Поступила в редакцию  
30.V.1983

### INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF SIDE CHAINS OF COMB-LIKE POLYMERS ON GEL POINT

*Borisova T. I., Burshtein L. L., Stepanova T. P.,  
Shibaev V. P.*

#### Summary

The dependence of gel point on chemical structure of side chains of comb-like polymers has been analysed. Gel point was determined by dielectrical method. Any modification in the structure of side chains enhancing the molecular interaction was shown to promote gelation of comb-like polymers and to increase the temperature of solution - gel transition.