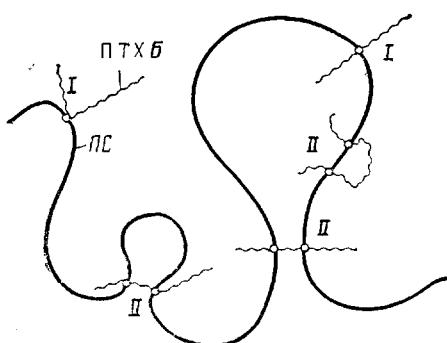


МЕЖМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ И ДИНАМИКА МАКРОРЕАГЕНТОВ

Ануфриева Е. В., Воинцева И. И., Некрасова Т. Н.,
Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Громова Р. А.

Для модификации свойств синтетических полимеров и белков перспективны межмакромолекулярные реакции, т. е. химические реакции, протекающие между функциональными группами макрореагентов [1, 2]. Важной особенностью таких реакций, обнаруженной при взаимодействии молекул белка с синтетическими полиэлектролитами, является их зависимость от внутримолекулярной подвижности цепей полимеров [1]. Присоединение первой глобулы белка к полимеру в растворе в определенных условиях происходит уже за время смешения компонентов реакции, а присоединение следующей молекулы белка — лишь через значительный интервал времени. Это явление объясняется тем, что присоединение первой белковой глобулы к макромолекуле полимера уменьшает внутримолекулярную подвижность полимерной цепи и подстройка функциональных групп полимера к функциональным группам последующих белковых глобул затрудняется.

В настоящей работе также изучается химическое взаимодействие двух макрореагентов — макромолекул ПС и политрихлорбутадиена (ПТХБ), в основе которого лежит реакция Фриделя — Крафтса между фенильными ядрами ПС и хлорсодержащими звенями ПТХБ [2]. Влияние условий реакции и внутримолекулярной подвижности макрореагентов на протекание реакции и на особенности строения образующегося полностью растворимого конъюгата исследовали, анализируя динамические характеристики цепей ПС, для чего синтезировали полимерные системы с люминесцентно-меченными цепями ПС и применяли метод поляризованной люминесценции [3]. Для изменения внутримолекулярной подвижности макрореагентов в исходной реакционной системе использовали растворители различного термодинамического качества, так как известно, что динамические характеристики полимеров в растворе зависят от термодинамического качества растворителя, и времена релаксации τ , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей, изменяются пропорционально величине $1/[\eta]$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора полимера [4]. О направлении межмакромолекулярной реакции, определяющем особенности топологической структуры образующегося конъюгата также судили по изменению внутримолекулярной подвижности ПС, которая существенным образом зависит от внутри- и межмакромолекулярных контактов и связана поэтому со структурой полимерной системы [3].



Для получения полностью растворимых конъюгатов, т. е. продуктов реакции между ПС ($M=186\ 000$) и ПТХБ, использовали ПТХБ низкой молекулярной массы (6000) и специально подобранные условия реакции. Реакцию проводили при эквимольном (в расчете на звено) соотношении макрореагентов (т. е. >45 цепей ПТХБ на цепь ПС), при этом концентрация смеси полимеров в реакционном растворе составляла 2–4 г/дл и не превышала значения $1/[\eta]$ смеси. Катализатор — $AlCl_3$ (0,3 моля $AlCl_3$ на 1 моль мономерных звеньев ПТХБ). Температуру реакции варьи-

Таблица 1

**Влияние условий реакции ПС и ПТХБ на формирование структур II
в образующемся конъюгате**
(Суммарная концентрация полимеров в исходной смеси 2–4 г/дл,
соотношение звеньев ПС : ПТХБ = 1)

Условия реакции			Характеристики конъюгата			Условия реакции			Характеристики конъюгата		
растворитель	время, ч	температура, °C	θ	τ *, нс	1/P₀''	растворитель	время, ч	температура, °C	θ	τ *, нс	1/P₀''
Дихлорэтан	6	0	0	6,6	36	Дихлорэтан	30	0	38	8,6	36
Нитробензол	6	5	14	7,3	43	Нитробензол	720	0	96	16,0	34
»	1	25	35	8,4	43	»	120	25	100	17,0	22

* Время релаксации цепей ПС в конъюгате, измеренное для раствора конъюгата в метилэтилкетоне.

Таблица 2

Влияние термодинамического качества растворителя на формирование структур II в образующемся конъюгате ПС – ПТХБ и на $[\eta]$ его раствора
(Условия реакции: соотношение звеньев ПС : ПТХБ = 1; $c_{\text{смеси}} = 2–4 \text{ г/дл}$;
продолжительность реакции 6 ч; 5°)

Растворитель	θ	$[\eta]$, дл/г			
		ПС	ПТХБ	смеси до реакции	конъюгата
Дихлорэтан	0	0,65	0,08	0,30	0,53
Нитробензол	14	0,54	0,07	0,25	0,46
Тетрахлорэтан	76	0,90	0,11	0,50	0,44

ровали от 0 до 25°, длительность – от 1 до 720 ч (табл. 1). При проведении реакции использовали растворители различного по отношению к ПС и к ПТХБ термодинамического качества (нитробензол, дихлорэтан, тетрахлорэтан (табл. 2)), изменяя таким образом внутримолекулярную подвижность макрореагентов в реакционной системе.

Для ковалентного присоединения люминесцирующих меток к цепям ПС (в индивидуальных макромолекулах или в составе конъюгатов с ПТХБ) в качестве исходного макрореагента использовали сополимер стирола с меточным содержанием (~0,1 мол.%) звеньев метакриловой кислоты. Исходный полимер или выделенный из реакционной системы и тщательно очищенный конъюгат обрабатывали в растворе 9-антрилдиазометаном, превращая карбоксильные группы в 9-антрилметилкарбоксилатные люминесцирующие метки [5] (указанныя реакция идет в мягких условиях и позволяет количественно антрилметилировать карбоксильные группы даже при очень низком их содержании в полимерной системе, например концевые карбоксильные группы высокомолекулярных полимеров [6]).

Параметры люминесцентного свечения и динамические характеристики люминесцентно-меченых цепей ПС в полимерных системах определяли в разбавленных растворах ($c_{\text{п}} = 1 \text{ мг/мл}$, растворитель – метилэтилкетон) с помощью установок и методов, описанных в работе [4].

Использованные в настоящей работе методы исследования позволили обнаружить, что в результате реакции между ПС и ПТХБ внутримолекулярная подвижность цепей ПС существенно уменьшается, времена релаксации τ в зависимости от реакционных условий увеличиваются от 6,3 нс для исходного ПС до 6,6–17 нс для конъюгатов (табл. 1). Можно полагать, что степень заторможенности цепей ПС в образующейся полимерной системе зависит от количества молекул ПТХБ, присоединившихся к цепи ПС, и от топологической структуры конъюгата (схема), т. е. от содержания участков типа I (цепи ПС и ПТХБ связаны одним мостиком) и II (цепи ПС и ПТХБ связаны не менее чем двумя мостиками). В выбранных концентрационных условиях реакции нерастворимая сетчатая

структура не образуется, следовательно, вариант структуры, где две или более цепи ПС связаны между собой молекулами ПТХБ, маловероятен. Присоединение молекул ПТХБ (в пределе — одной молекулы ПТХБ на 40 звеньев ПС), каждая из которых прореагировала только с одной из боковых фенильных групп ПС (структурой I), не может привести к существенной заторможенности цепи ПС [7]. Следовательно, более сильное уменьшение внутримолекулярной подвижности ПС связано с образованием циклических структур типа II, возникающих при взаимодействии ПТХБ с двумя или более фенильными группами цепи ПС.

Доля ϑ звеньев ПС в циклах (типа II), образованных при реакции с ПТХБ, может быть определена по изменению внутримолекулярной подвижности ПС (времен релаксации τ) с помощью соотношения

$$\frac{\vartheta}{\tau_0} + \frac{(1-\vartheta)}{\tau_{(1-\vartheta)}} = 1/\tau,$$

в котором τ_0 — времена релаксации, характеризующие подвижность участков цепи ПС, связанных с ПТХБ двумя мостиковыми связями; $\tau_{(1-\vartheta)}$ — времена релаксации свободных, не модифицированных участков цепи ПС или участков, связанных с ПТХБ одной связью; τ — экспериментально определяемое результатирующее значение времен релаксации цепей ПС в конъюгате. Значения ϑ для конъюгатов ПС — ПТХБ, полученных в различных условиях (табл. 1 и 2), вычислены для значений $\tau_0 = 17$ нс и $\tau_{(1-\vartheta)} = 6,6$ нс.

В табл. 1 и 2 представлены данные, показывающие, что формирование циклических структур в процессе взаимодействия ПС и ПТХБ зависит от длительности и температуры реакции, от термодинамического качества растворителя при проведении реакции (влияющего, в частности, на динамику микрореагентов).

При улучшении термодинамического качества растворителя для каждого из макрореагентов (при переходе от дихлорэтана и нитробензола к тетрахлорэтану (табл. 2)) и одинаковых прочих условиях проведения реакции между ПС и ПТХБ (концентрация и соотношения макрореагентов и катализатора, температура, длительность) доля заторможенных циклических структур в конъюгате существенно возрастает (при принятых значениях τ_0 и $\tau_{(1-\vartheta)}$, ϑ увеличивается от 0 до 76%). Формирование большей доли внутримакромолекулярных циклов в системе ПС — ПТХБ, полученной в растворителе лучшего термодинамического качества, подтверждается также сопоставлением значений $[\eta]$ растворов смеси макрореагентов до реакции и растворов конъюгатов после реакции (табл. 1). При проведении реакции в более хорошем растворителе (тетрахлорэтане) значение $[\eta]$ раствора полимерной системы уменьшается, что является следствием образования значительной доли внутримакромолекулярных сшивок (типа II). Если реакция проводится в худших растворителях (дихлорэтане, нитробензоле), то значение $[\eta]$ раствора конъюгата превышает значение $[\eta]$ раствора исходной смеси полимеров, что связано с увеличением ММ полимерной системы в результате образования единичных мостиков между макрореагентами ПТХБ и цепью ПС (структурой типа I).

Повышение температуры и увеличение продолжительности реакции также увеличивают содержание циклов в образующейся полимерной системе (табл. 1).

Таким образом, полученные данные показывают, что при межмакромолекулярной реакции между ПС и ПТХБ, как и при реакции между полимером и белком [1], взаимодействие второй и последующих функциональных групп ПТХБ с фенильными группами той же цепи ПС, с которой прореагировала первая функциональная группа ПТХБ (т. е. образование внутримакромолекулярной мостиковой связи в разветвленном конъюгате), осуществляется с большей эффективностью в условиях, способствующих увеличению подвижности функциональных групп макрореагентов (переход к более высоким температурам, использование термодинамически хо-

роших растворителей, увеличивающих подвижность основных полимерных цепей).

Высокая чувствительность исследуемой в настоящей работе реакции Фриделя — Крафтса к локальным структурно-динамическим свойствам полимерных субстратов (ПС и его производные) обнаруживается не только при реакции между макрореагентами, но и при реакции между полимером и низкомолекулярным соединением [3]. Видимо, это связано с тем, что реакция Фриделя — Крафтса, представляющая собой реакцию электрофильного замещения в ароматическом ряду, протекает через последовательное образование ряда промежуточных комплексов между реагентом и субстратом и включает стадии, связанные с пространственной перестройкой структурных фрагментов промежуточных соединений [8].

Изменение динамических параметров цепей ПС в конъюгате ПС — ПТХБ проявляется также в изменении эффективности межзвенных взаимодействий фенильных ядер цепей ПС с антраценовыми группами люминесцентно-меченого конъюгата, что обнаруживается при анализе конформационной деполяризации люминесценции этой системы, характеризуемой величиной $1/P_0''$ [9]. Величина $1/P_0''$ зависит от эффективности взаимодействия антраценовой группы с фенильными группами макромолекулярного окружения, которая связана как с локальной концентрацией фенильных ядер, так и с их подвижностью или подвижностью полимерной цепи — носителя фенильных групп. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что с уменьшением подвижности цепей ПС в конъюгате даже при увеличении локальной концентрации фенильных ядер в растворе параметр $1/P_0''$ уменьшается.

Полученные в настоящей работе результаты, как и результаты работы [1], свидетельствуют о том, что важной особенностью межмакромолекулярных реакций является их высокая чувствительность к изменению динамики макрореагентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Краковяк М. Г., Ананьев Т. Д., Лущик В. Б. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12.
2. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
3. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
4. Ануфриева Е. В. // Современные физические методы исследования полимеров. М., 1982. С. 77.
5. Краковяк М. Г., Ануфриева Е. В., Ананьев Т. Д., Лущик В. Б., Шелехов Н. С., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1983.
6. Лущик В. Б., Краковяк М. Г., Скороходов С. С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1904.
7. 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.
8. Днепровский А. С., Темникова Т. И. // Теоретические основы органической химии. Л., 1979. С. 363.
9. Ануфриева Е. В., Волькенштейн М. В., Громова Р. А., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Паутов В. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1972. Т. 36. № 5. С. 1007.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22.XII.1987