

УДК 541.64:539.199

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ ГРЕБНЕОБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ НАЛИЧИИ АССОЦИАЦИИ В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

© 1993 г. Т. П. Степанова*, Л. Л. Бурштейн*, Т. И. Борисова*, В. П. Шибаев**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 12.10.92 г.

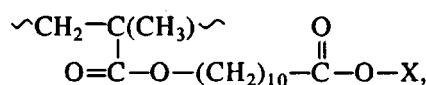
Проведено исследование релаксации дипольной поляризации и дипольных моментов холестеринового эфира полиметакрилоил- ω -оксиundекановой кислоты в разбавленных растворах в толуоле и декане. На температурно-частотных зависимостях фактора диэлектрических потерь фиксируются три области диэлектрического поглощения релаксационной природы; два релаксационных процесса протекают по локальному механизму и связаны с парциальной подвижностью двух сложноэфирных групп и один процесс, крупномасштабный, характеризуется большими временами релаксации и отражает подвижность сложноэфирных групп, нагруженных холестериновыми радикалами, в ассоциированном состоянии. Показано, что при ухудшении термодинамического качества растворителя имеют место аномалии в температурной зависимости дипольного момента (внутримолекулярный конформационный переход) и времени релаксации одного из локальных процессов диэлектрической релаксации, связанного с подвижностью в основной цепи. Наблюдаемые конформационные перестройки и уменьшение локальной подвижности в основной цепи взаимосвязаны и обусловлены усилением тенденции к ассоциации боковых цепей в макромолекулярном клубке.

Исследование структуры гребнеобразных полимеров свидетельствует о том, что в них при определенных условиях имеет место внутримолекулярная ассоциация концевых групп боковых цепей [1]. Метод диэлектрической поляризации фиксирует явление ассоциации концевых групп боковых цепей гребнеобразных полимеров по появлению дополнительного процесса релаксации дипольной поляризации. Наряду с локальными релаксационными процессами в этих системах наблюдается еще один процесс, параметры которого значительно превышают времена релаксации τ и энергию активации U обычных мелкомасштабных процессов в гибкоцепных полимерах [2, 3].

Систематические исследования этого процесса при широком варьировании структуры боковых цепей, обеспечивающем проявление различного типа межмолекулярных взаимодействий, позволили связать процесс, характеризующийся большими временами релаксации, с подвижностью боковых цепей в ассоциированном состоянии [4 - 6]. Можно предположить, что ассоциация боковых цепей должна существенно влиять и на динамику, и на конформационные свойства основной цепи полимера.

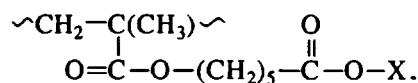
С целью изучения этого вопроса было проведено исследование диэлектрической поляризации

(релаксации дипольной поляризации и дипольных моментов) в растворах гребнеобразного полимера с мезогенной группой: холестеринового эфира полиметакрилоил- ω -оксиundекановой кислоты (ПХМ-10)



где X – холестериновый радикал.

При обсуждении результатов привлекались экспериментальные данные по исследованию релаксации дипольной поляризации холестеринодержащего полимера ПХМ-5, отличающегося от ПХМ-10 числом групп CH_2 в развязке между полярными группами в боковых цепях



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимеров и методика исследования релаксации дипольной поляризации описаны ранее; частотный диапазон исследования составлял 10^3 - 10^7 Гц, интервал температур 200 - 370 К [3].

Измерения фактора диэлектрических потерь ϵ'' и диэлектрической проницаемости ϵ' проводили

на мосте TR-9701 и измерителе добротности E4-7. Времена релаксации дипольной поляризации определяли из соотношения $\tau = 1/2 \pi f_{\max}$, где f_{\max} – частота, при которой наблюдается ϵ''_{\max} .

Концентрация полимера в растворе не превышала 3 мас. % (г/г). Измерения проводили в толуоле и декане.

Ранее при исследовании релаксации дипольной поляризации в растворах ПХМ-10 [3] основное внимание уделялось анализу релаксационного процесса, связанного с подвижностью ассоциированных боковых цепей, т.е. кооперативного процесса с большими значениями τ и U .

Процессы релаксации дипольной поляризации, связанные с локальной подвижностью, рассматривались в узком диапазоне частот и температур.

В настоящей работе приведены результаты исследования в более широком температурно-частотном интервале, что позволило выявить специфику локального движения в гребнеобразном полимере с ассоциированными концевыми группами в боковых цепях.

Исследование дипольных моментов ПХМ-10 было проведено в тех же растворителях (толуоле и декане), что и изучение диэлектрической релаксации. Методика измерения дипольных моментов описана в работе [7]. Расчет дипольного момента проводили по формуле

$$\mu = 0.0128 \{ (P_{2\infty} - R)T \}^{1/2},$$

$$P_{2\infty} = \frac{3\alpha v_0}{(\epsilon_0 + 2)^2} M + (v_0 + \beta) \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2} M,$$

где μ – дипольный момент, R – молярная рефракция, $P_{2\infty}$ – молярная поляризация, ϵ_0 и v_0 – диэлектрическая проницаемость и удельный объем при бесконечном разбавлении. Значения

$$\alpha = (d\epsilon/dw_2)_{w_2=0} \text{ и } \beta = (dv/dw_2)_{w_2=0}$$

определяли из зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объема от весовой концентрации полимера в растворе w_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как отмечалось в работе [3], в растворах ПХМ-10 наблюдаются три процесса релаксации дипольной поляризации. На рис. 1 приведена зависимость времени релаксации от температуры для растворов ПХМ-10 в толуоле. Исходя из представлений, развиваемых при рассмотрении природы процессов с большими временами релаксации, один из процессов с наибольшими временами релаксации (зависимость 4) следует связать с подвижностью боковых полярных групп, входящих в ассоцииаты.

Два других процесса относятся к подвижности двух полярных групп мономерного звена ПХМ-10,

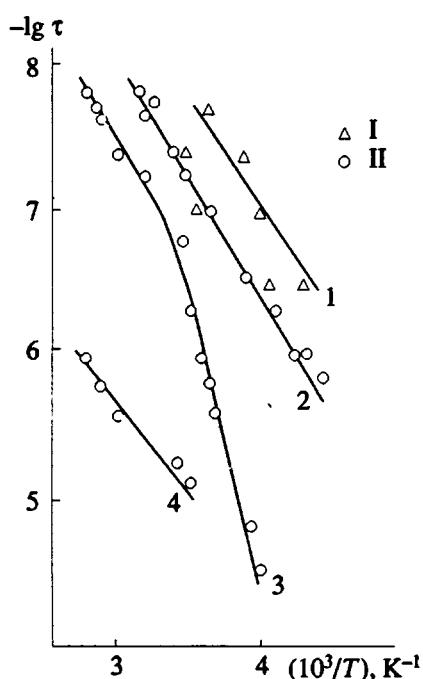


Рис. 1. Температурная зависимость времени релаксации дипольной поляризации полимеров ПХМ-5 (I) и ПХМ-10 (II) в толуоле: 1 - 3 – локальные процессы, 4 – крупномасштабный процесс.

одна из которых находится непосредственно около главной цепи, вторая, отделенная от первой гибкой углеводородной связью, расположена на конце боковой цепи. Поэтому кинетические свойства первой группы во многом определяются подвижностью главной цепи. Движение второй полярной группы связано с динамикой концевых участков боковых цепей. Из рис. 1 видно, что характер изменения времени релаксации этих локальных процессов с температурой различен. Для одного из них при понижении температуры имеет место аномальная зависимость $\lg \tau - 1/T$: отклонение от линейности и более резкое увеличение τ при понижении температуры. Сходные зависимости $\lg \tau - 1/T$ диэлектрических процессов в растворе наблюдались ранее только при расслаивании полимерного раствора и отражали явление агрегирования в области фазового расслоения [8]. Однако в растворе ПХМ-10 в толуоле при понижении температуры расслаивания не происходит, и только при $T \approx -50^\circ\text{C}$ система переходит в гель. Отклонение от линейности зависимости $\lg \tau - 1/T$ происходит при $T \approx 13^\circ\text{C}$, т.е. при температурах намного выше температуры гелеобразования.

Чтобы объяснить наблюдаемое явление, в первую очередь необходимо идентифицировать локальные релаксационные процессы, т.е. определить, с каким из них связана подвижность той или иной полярной группы.

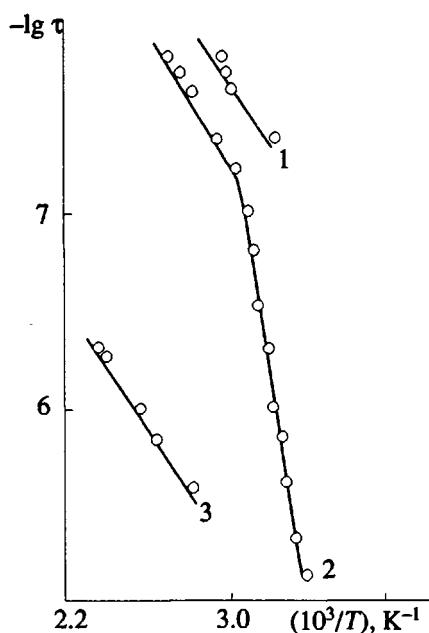


Рис. 2. Зависимость времени диэлектрической релаксации ПХМ-10 от температуры в декане: 1, 2 – локальные процессы, 3 – крупномасштабный процесс.

В этом плане целесообразно сопоставить результаты исследования релаксации дипольной поляризации двух полимеров ПХМ-10 и ПХМ-5.

В обоих полимерах подвижность второй сложноэфирной группы определяется прежде всего наличием химически связанного с ней холестеринового радикала, в связи с чем параметры процесса, отражающего подвижность данной группы, должны быть примерно одинаковыми для ПХМ-5 и ПХМ-10. В то же время подвижность сложноэфирной группы около основной цепи зависит от размера всего бокового радикала [5]. Как было показано ранее, это явление связано с изменением жесткости основной цепи при увеличении размера

Таблица 1. Инкремент диэлектрической проницаемости α , инкремент удельного объема β и дипольный момент $\mu_{\text{эф}}$ ПХМ-10 в зависимости от температуры в декане

$T, ^\circ\text{C}$	α	β	$\mu_{\text{эф}}, \text{Д}$
20	2.3	-0.533	3.84
25	2.2	-0.493	3.83
30	2.03	-0.500	3.70
40	1.47	-0.543	3.07
50	1.23	-0.520	2.83
60	1.07	-0.510	2.66
70	1.10	-0.485	2.83
80	1.10	-0.478	2.93
90	1.10	-0.457	3.03

боковой группы (эффект “нагружения” бокового радикала).

На рис. 1 наряду с зависимостью времени релаксации от температуры для ПХМ-10 в толуоле представлены данные для ПХМ-5. Видно, что один из процессов релаксации дипольной поляризации для ПХМ-5 и ПХМ-10 является общим, т.е., исходя из изложенных выше представлений, общий для ПХМ-5 и ПХМ-10 процесс релаксации дипольной поляризации отражает подвижность сложноэфирной группы, непосредственно примыкающей к холестериновому радикалу. Отсюда следует, что второй процесс релаксации дипольной поляризации с аномальной зависимостью времени релаксации от температуры в ПХМ-10 связан с подвижностью сложноэфирной группы, непосредственно связанной с основной цепью. Таким образом, нетрадиционная для обычных гибкоцепных полимеров зависимость времени релаксации гибкоцепных полимеров от температуры характеризует специфику локальной подвижности главной цепи гребнеобразного полимера.

Это же явление наблюдается и при исследовании растворов ПХМ-10 в другом растворителе – декане. На рис. 2 приведена зависимость времени релаксации дипольной поляризации от температуры в растворе ПХМ-10 в декане. Как видно из представленных данных, в растворах ПХМ-10 в декане и в толуоле характер зависимости τ от температуры всех трех процессов один и тот же. Различия проявляются лишь в увеличении времен релаксации в растворах ПХМ-10 в декане, что является характерным при ухудшении термодинамического качества растворителя [8]. Так, для ПХМ-10 значение τ локального процесса I в хорошем растворителе толуоле ($[\eta] = 0.39$ дL/g, $T = 60^\circ\text{C}$) составляет 6 нс при 60°C , а в декане ($[\eta] = 0.11$ дL/g, $T = 60^\circ\text{C}$) 16 нс при 60°C .

Для локального процесса II в области высоких температур ($T = 60^\circ\text{C}$) время релаксации изменяется от 25 до 50 нс при переходе от хорошего растворителя к плохому. При $T < 13^\circ\text{C}$ раствор ПХМ-10 в декане переходит в гель, поэтому сопоставление в указанной области температур не проводилось. Однако наиболее важным является тот факт, что и в растворе ПХМ-10 в декане имеет место аномальное изменение τ одного из локальных процессов (отклонение от прямолинейной зависимости $\lg \tau - 1/T$). Для раствора ПХМ-10 в декане температура, при которой это наблюдается, составляет 50°C . Температура гелеобразования раствора ПХМ-10 в декане, как указывалось выше, $\sim 13^\circ\text{C}$.

Таким образом, резкое изменение локальной молекулярной подвижности, характеризующей движение основной цепи, наблюдается в растворах ПХМ-10 в различных растворителях и происходит при температурах значительно выше

температуры гелеобразования. Известно, что параметры локальной подвижности зависят от внутрицепного взаимодействия, т.е. непосредственно определяются конформационным состоянием цепи [9]. В связи с этим можно предположить, что аномальная зависимость времени релаксации от температуры релаксационного процесса, отражающая подвижность основной цепи, обусловлена определенными конформационными перестройками в основной цепи полимера. Непосредственная информация об этом может быть получена при исследовании равновесной дипольной поляризации, т.е. дипольных моментов полимеров.

Как было показано ранее [10], при исследовании дипольных моментов полимеров наиболее четко конформационные перестройки фиксируются в плохих по термодинамическому качеству растворителях. С целью изучения конформационного состояния цепи ПХМ-10 было проведено исследование дипольного момента ПХМ-10 в декане.

В табл. 1 приведены значения удельных инкрементов диэлектрической проницаемости α и удельного объема β , полученные при исследовании концентрационных зависимостей α и β , и рассчитанные значения дипольных моментов.

На рис. 3 представлена зависимость дипольного момента ПХМ-10 в декане от температуры. Видно, что в определенной области температур наблюдается изменение температурного коэффициента дипольного момента ПХМ-10, что указывает на конформационный переход в цепи ПХМ-10 [10].

Конформационные переходы в растворах гребнеобразных полимеров различного строения наблюдались рядом методов (светорассеяния, дипольной поляризации, поляризованной люминесценции [11 - 14]). Так, при изучении молекулярной подвижности в растворах ПХМ-10 методом поляризованной люминесценции было высказано предположение об образовании внутримолекулярных структур различного типа [14].

Сопоставляя результаты исследования релаксации дипольной поляризации и дипольных моментов в растворах ПХМ-10, следует отметить, что аномалии температурной зависимости времени релаксации и дипольного момента в обоих случаях наблюдаются в одной и той же области температур $T \sim 50 - 60^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о связи двух явлений, т.е. аномальное возрастание времени релаксации дипольной поляризации связано с конформационным переходом в цепи ПХМ-10.

Ранее уже высказывалась точка зрения о том, что макромолекулы гребнеобразных полимеров представляют собой структурированные системы с частично ассоциированными боковыми цепями

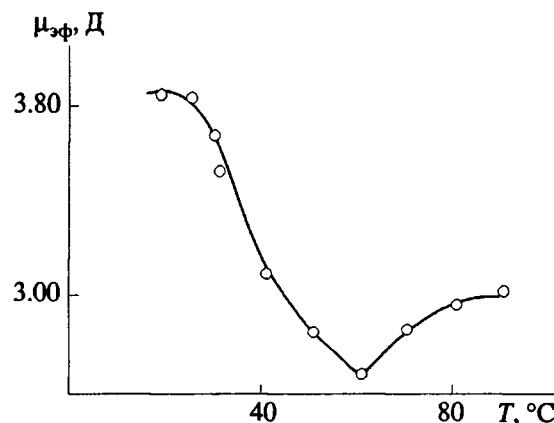


Рис. 3. Температурная зависимость дипольного момента ПХМ-10 в декане.

[5]. Понижение температуры способствует ассоциации боковых цепей и приводит к росту доли концевых групп, входящих в ассоциаты.

Возникновение "связанных" групп на концах боковых цепей в конечном итоге может приводить к качественному изменению в конформационном наборе полимерной цепи, что и обуславливает в определенном интервале температур конформационный переход. Данное явление сопровождается и изменением характера локальной подвижности основной цепи ниже температуры конформационного перехода.

Таким образом, ассоциация боковых цепей отражается не только на изменении молекулярного взаимодействия и подвижности в боковых цепях, но может являться и причиной изменения конформационных характеристик и молекулярной подвижности основной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 3.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 9. С. 673.
- Борисова Т.И., Степанова Т.П., Фрейдзон Я.С., Бурштейн Л.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1754.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 11. С. 861.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2122.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2115.
- Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Малиновская В.П., Костромин С.Г., Шибаев В.П. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 11. С. 2899.

8. Бурштейн Л.Л., Малиновская В.П. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 1. С. 73.
9. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А., Светлов Ю.Е. Физическая кинетика макромолекул. Л.: Химия, 1986.
10. Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 71.
11. Шибаев В.П., Тальрозе Р.В., Касаикин В.П., Терентьева Е.А., Агранова С.А., Баранов В.Г., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 2. С. 124.
12. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 286.
13. Борисова Т.И., Бурштейн Л.Л., Степанова Т.П., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 186.
14. Ануфриева Е.В., Паутов В.Д., Фрейдзон Я.С., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. № 2. С. 383.

Local Intramolecular Mobility and Conformational Properties of Comb-Shaped Polymers: Effects Due to Side Chain Aggregation

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

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi Pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Lomonosov Moscow State University, Lenin Hills, Moscow, 119899 Russia

Abstract – Dipole polarization relaxation and the dipole moments of the cholesterol ester of poly(methacryloyl- ω -oxyundecanoic acid) in dilute toluene and decane solutions were examined. The dielectric loss factor showed three regions of dielectric absorption in the temperature-frequency plots: two of the relaxation processes involve local motions and are related to partial mobility of the two ester groups, whereas the third is a large-scale process, characterized by large relaxation times, and it reflects the mobility of the ester groups linked to the stacked cholesterol fragments. In solvents of poor thermodynamic quality, the dipole moment and the relaxation time of one of the local relaxation processes related to the mobility of the main chain revealed abnormal temperature-dependent behavior (intramolecular conformational transition). The conformational rearrangements and the decrease in local mobility of the main chain are interrelated and are due to the greater tendency of the side chains to aggregate.