

УДК 541(49+64):532.73

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОБРАЗОВАНИЕ СТЕРЕОПОЛИКОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<sup>1</sup>

© 1996 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovjak, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук  
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 10.01.95 г.

Установлено, что термодинамическое качество растворителя играет определяющую роль как в кинетике формирования межмолекулярных контактов изо- и синдио-полиметилметакрилата в первый момент после смешения разбавленных растворов, так и при образовании третичной структуры с подвижными линейными фрагментами между узлами сетки (при улучшении термодинамического качества растворителя) или компактной двутяжевой структуры (при ухудшении термодинамического качества растворителя). Молекулы растворителя, образующего водородную связь с карбонильной группой полимера, препятствуют образованию стереополикомплексов вплоть до полного их разрушения даже в термодинамически плохом растворителе.

Исследования стереополикомплексов (СПК), образующихся при взаимодействии изо- и синдиотактических участков цепей ПММА, проводятся в течение многих лет различными методами. Подробный анализ полученных результатов представлен в обзоре [1]. Имеются также сведения о структуре и особенностях образования агрегатов в концентрированных растворах ПММА [2]. Для раскрытия молекулярных механизмов образования СПК представляют интерес те молекулярные структуры, которые образуются при взаимодействии изо- и синдио-ПММА в разбавленных растворах ( $[ПММА] < 1/[\eta]$ ), а также зависимость их структурной организации от продолжительности взаимодействия (в интервале от нескольких минут до многих суток). Только при таких условиях наблюдения за формированием надмолекулярных структур можно установить молекулярные механизмы влияния природы растворителя на взаимодействие цепей ПММА различного стереохимического строения. Хорошо известно, что среди растворителей, используемых при изучении стереополикомплексов ПММА, особо выделяются две группы растворителей – способствующих и препятствующих структурообразованию и даже разрушающих СПК [1, 3].

Для понимания молекулярного механизма влияния природы растворителя на образование СПК надо определить функциональные группы ПММА, ответственные за структурообразование, и изучить взаимодействие молекул растворителя с этими группами. Известно, что наносе-

кундная динамика полимерных цепей в растворе, отражающая изменение внутримолекулярной подвижности (ВМП) полимера, является высокочувствительным тестом на изменение межмолекулярных взаимодействий макромолекул, связанных с формированием межмолекулярных контактов различного типа, в том числе контактов полимер–растворитель [4 - 6] и полимер–полимер как в интерполимерных комплексах разного строения [7], так и в СПК [3]. Для изучения ВМП полимера в разбавленных растворах в различных растворителях широко используется метод поляризованной люминесценции [4, 5]. Метод позволяет получить информацию о каждом компоненте многокомпонентной системы, поскольку исследуемый компонент “выделяется” ковалентно присоединенной люминесцирующей группой – люминесцентной меткой. Важной особенностью метода поляризованной люминесценции является его безынерционность, что позволяет изучать кинетику образования СПК в растворе взаимодействующих компонентов в первые минуты после смешения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения люминесцентно-меченых и “темновых” (без люминесцентной метки) образцов ПММА различного стереохимического строения в настоящей работе впервые использован новый подход, основанный на последовательном осуществлении свободнорадикальной или ионной (ко)полимеризации и полимераналогичных реакций. “Темновые” и соответствующие им люминесцентно-меченные образцы ПММА с разным содержанием синдио-триад получали на основе

<sup>1</sup> Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3 - 6 октября 1994 г.).

Значения времен релаксации  $\tau_0$ , характеризующих ВМП индивидуальных цепей изо- и синдио-ПММА\* в различных растворителях

Растворитель	синдио-ПММА + изо-ПММА*		изо-ПММА* $\tau_0$ , нс	[ $\eta$ ], дл/г	изо-ПММА + синдио-ПММА*		синдио-ПММА* $\tau_0$ , нс
	$\beta$	$\theta_{изо}^4$			$\beta$	$\theta_{синдио}^4$	
Бутилацетат	0.85	0.83	3.5	0.32	1.3	1.00	11
Ацетонитрил	1.7	0.96	3.5	0.38	1.2	0.90	11
ДМФА	1.7	0.69	2.6	—	1.2	0.36	3.4
Толуол	1.7	0.46	2.3	0.61	1.7	0.29	4.8
Хлороформ	1.7	0.00	1.4	—	1.2	0.00	2.9

Примечание. [ $\eta$ ] – характеристическая вязкость раствора ПММА,  $\theta$  – параметр эффективности формирования СПК в течение 4 мин после смешения компонент, [ПММА] = 0.9 мг/мл.

\* Люминесцентно-меченный компонент.  $\beta$  = [синдио-ПММА]/[изо-ПММА\*] либо  $\beta$  = [изо-ПММА]/[синдио-ПММА\*].

полиметакриловых кислот (ПМАК) варьируемого стереохимического строения. Для получения ПМАК различной степени синдиотактичности (с содержанием синдио-триад от 46 до 77%) использовали свободнорадикальную полимеризацию МАК в органических растворителях или в воде при разных pH и температурах [8, 9]. Содержание синдио-триад в ПМАК оценивали с помощью люминесцентного метода [10].

Люминесцентные метки антраценовой структуры присоединялись к полимерным цепям ПМАК (одна метка на 600 - 1000 звеньев МАК) с помощью 9-антрилдиазометана [11]. Превращение люминесцентно-меченых и "темновых" ПМАК в ПММА соответствующей стереорегулярности осуществляли метилированием карбоксильных групп ПМАК в мягких условиях при добавлении диазометана [12]. Показано, что при аккуратном проведении этой реакции содержание остаточных карбоксильных групп в полимере не превышает 0.1 мол. % [13]. Содержание синдиотактических триад в полученных ПММА, определенное методом ЯМР [14], соответствовало степени синдиотактичности исходных ПМАК, определенных люминесцентным методом [10].

Люминесцентно-меченный изотактический ПММА (содержание изо-триад 91%, одна люминесцентная метка на 2500 полимерных звеньев) получали анионной сополимеризацией MMA и 9-антрилметилметакрилата [15] в традиционных условиях получения изо-ПММА (инициатор фенилмагнийбромид, растворитель толуол) [16]. Для получения соответствующего люминесцентно-меченному "темновому" изо-ПММА полимерные звенья 9-антрилацилоксиметановой структуры в процессе избирательного сольволиза [17] были превращены в звенья МАК, которые затем метилировались с помощью диазометана.

Времена релаксации  $\tau$  определяли методом поляризованной люминесценции [4, 5]. Полученные величины  $\tau$  приведены к одному значению

вязкости растворителя  $\eta = 0.38$  сП с помощью соотношения:  $\tau = \tau_s \eta / \eta_s$ , где  $\tau_s$  – значение времени релаксации в исследуемом растворителе с вязкостью  $\eta_s$ . Поляризацию и длительность люминесценции измеряли на установках, описанных ранее [4, 5]. Общая концентрация ПММА в растворе 0.9 мг/мл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице представлены данные по ВМП индивидуальных полимерных цепей изо- и синдио-ПММА в различных растворителях. Высокая чувствительность внутримолекулярной подвижности ПММА к изменению природы растворителя и корреляция значений  $\tau$  (времен релаксации, характеризующих ВМП изо- и синдио-ПММА) с изменением  $1/[\eta]$  ( $[\eta]$  – характеристическая вязкость полимера), ранее обнаруженная для всех исследуемых полимеров, позволяют заключить, что растворители, способствующие образованию стереополикомплексов ПММА [1], относятся к термодинамически плохим растворителям (бутилацетат), а растворители, препятствующие этому структурообразованию (хлороформ) – к термодинамически хорошим растворителям. Так как в формировании стереополикомплексов ПММА определяющую роль играют диполь-дипольные взаимодействия групп C=O полимера, естественно, при ослаблении контактов этих групп с молекулой растворителя группа C=O изо-ПММА будет взаимодействовать с группой C=O синдио-ПММА. Образование этого контакта способствуют также особенности стереохимического строения ПММА. Если C=O-группа ПММА связана с молекулой растворителя водородной связью, как это имеет место, например, в хлороформе, то, очевидно, такой контакт предпочтительнее, чем взаимодействие групп C=O изо- и синдио-ПММА, и хлороформ будет разрушать стереополикомплекс ПММА [1, 3].

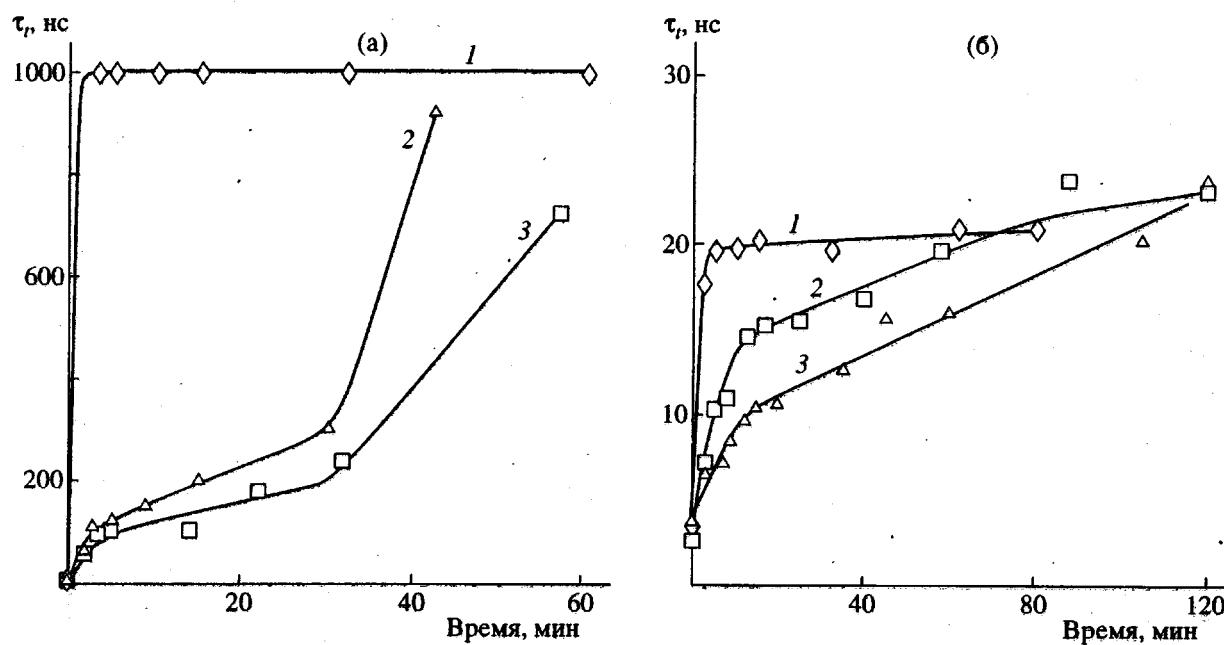


Рис. 1. Зависимость времен релаксации  $\tau_r$ , характеризующих ВМП полимерных цепей в условиях образования СПК, от продолжительности реакции при  $[ПММА] = 0.9 \text{ мг/мл}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ . а:  $\beta = [\text{изо-91-ПММА}] : [\text{синдио-75-ПММА}^*] = 1.3$  в бутилацетате (1), в ацетонитриле (2),  $\beta = [\text{синдио-77-ПММА}] : [\text{изо-91-ПММА}^*] = 1.7$  в ацетонитриле (3). б:  $\beta = [\text{синдио-77-ПММА}] : [\text{изо-91-ПММА}^*] = 0.85$  в бутилацетате (1), 1.7 в ДМФА (2),  $\beta = [\text{изо-91-ПММА}] : [\text{синдио-75-ПММА}^*] = 1.3$  в ДМФА (3).

Эти рассуждения относятся к данным для всех исследованных растворов как изо-, так и синдио-ПММА. Для заключения о структурообразующей эффективности растворителя в растворах ПММА различного стереохимического строения достаточно определить значение времен релаксации  $\tau_r$ , характеризующих ВМП индивидуальных цепей ПММА в соответствующем растворителе. Анализируя значения  $\tau_r$ , приведенные в таблице, можно предсказать роль растворителя в формировании СПК.

Структурообразующее влияние растворителя проявляется как на стадии формирования межмолекулярных контактов в первый момент взаимодействия полимерных цепей, так и на последующих стадиях формирования третичной структуры СПК.

Эффективность образования СПК характеризуется величинами  $\theta - \theta_{\text{изо}}$  и  $\theta_{\text{синдио}}$  – долями изо- и синдио-последовательностей, которые включают в СПК. Величины  $\theta_{\text{изо}}$  и  $\theta_{\text{синдио}}$  определяются с помощью соотношения

$$\frac{1}{\tau_r} = (1 - \theta)/\tau_0 + \theta/\tau_{\text{СПК}},$$

в котором  $\tau_r$  – наблюдаемое время релаксации, характеризующее ВМП полимерных цепей исследуемого компонента в момент времени  $t$  изучаемой реакции.  $\tau_0$  характеризует ВМП свободных полимерных цепей исследуемого ПММА в растворе, и  $\tau_{\text{СПК}}$  – значение времени релаксации, характеризующее ВМП полимерных цепей в

СПК с третичной структурой. Величины  $\tau_{\text{СПК}}$  как для изо-, так и для синдио-ПММА в СПК с третичной структурой характеризуются значениями 100 - 1000 нс, поэтому  $\theta/\tau_{\text{СПК}} \sim 0$ , и величина  $\theta$  может определяться с помощью выражения

$$\theta = 1 - \tau_0/\tau_r$$

Величины  $\tau_r$  найдены для изо- и синдио-ПММА на всех стадиях образования СПК (рис. 1). Временные зависимости  $\tau_r$  (рис. 1) представлены начальным участком резкого увеличения  $\tau_r$  и протяженным пологим линейным участком (через 20 мин после смешения). Начальный участок зависимости  $\tau_r$  связан с формированием межмолекулярных контактов изо- и синдио-ПММА, пологий протяженный участок – с формированием третичной структуры СПК. В формировании третичной структуры СПК участвуют не только контакты изо- и синдио-последовательностей ПММА, но и контакты любых сближенных звеньев ПММА (после образования контактов изо- и синдио-ПММА на начальной стадии их взаимодействия). Именно поэтому мы характеризуем эффективность образования СПК значением  $\theta$ , определенным на начальной стадии образования СПК. В качестве начальной стадии выбран временной интервал, равный 4 мин до момента изменения наклона начального участка.

Анализ значений  $\theta$ , характеризующих эффективность образования СПК в растворителях различной природы в первые минуты после смеше-

ния изо- и синдио-ПММА до образования третичной структуры СПК, показывает высокую чувствительность  $\theta$  ( $\theta_{изо}$  и  $\theta_{синдио}$ ) к изменениям термодинамического качества растворителей. Это наблюдается как в ряду растворителей близкого химического строения (алкилацетаты), так и в растворителях, не содержащих ацетатной группировки (толуол, ДМФА, ацетонитрил).

Из приведенных данных следует, что изменение интенсивности взаимодействия CO-групп ПММА с молекулами растворителя, проявляющееся в изменении  $[\eta]$  раствора индивидуального ПММА и значений  $\tau_0$ , является фактором, определяющим эффективность образования стереополикомплекса ПММА в ряду растворителей различной природы, в том числе в смешанных растворителях (толуол-октан) (рис. 2).

Из сопоставления значений  $\theta_{изо}$  и  $\theta_{синдио}$ , характеризующих включение изо- и синдио-ПММА в СПК следует также, что в разбавленных растворах на начальной стадии образования СПК (до образования третичной структуры) полимерные цепи изо- и синдио-ПММА включаются в СПК в соотношении 1.7 : 1 (ДМФА) или 1.6 : 1 (толуол). В бутилацетате при соотношении взаимодействующих последовательностей изо- и синдио-ПММА, равном 1.3 : 1, при 75%-ном содержании синдио-триад происходит полное включение синдио-последовательностей в СПК уже через 1 мин после смешения. При этом полимерные цепи теряют внутримолекулярную подвижность, а времена релаксации  $\tau$  возрастают до 1000 нс. В ацетонитриле происходят аналогичные изменения лишь через 40 мин после смешения компонентов.

Анализ значений  $\tau$ , показывает, что в термодинамически плохих растворителях структура СПК может описываться моделью двойной спирали, предложенной в работе [18]. Из полученных в настоящей работе высоких значений  $\tau$  следует дополнение к описанию модели: двойная спираль, свернутая в компактную третичную структуру. При улучшении термодинамического качества растворителя при переходе к этилацетату, ДМФА или толуолу структура СПК может быть представлена сетчатой моделью, аналогичной представленной в работах [1, 18]. В сетчатой структуре СПК на поздних стадиях их формирования также возникают дополнительные межмолекулярные контакты между звеньями ПММА, примыкающими к узлам сетки. При этом значения  $\tau$  возрастают всего лишь от 12 нс до 17 - 20 нс (толуол, ДМФА), т.е. до значений, характеризующих подвижность линейных фрагментов сетчатой структуры в разбавленных растворах [19]. Изучение наносекундной динамики полимерных цепей ПММА в СПК в разбавленных растворах в условиях гелеобразования может оказаться так-

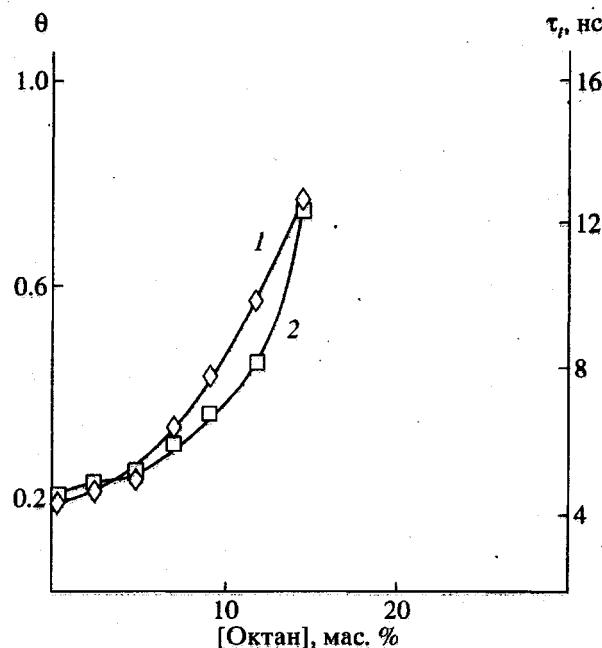


Рис. 2. Зависимость эффективности образования СПК  $\theta$  при взаимодействии изо-91-ПММА и синдио-46-ПММА\* в смеси толуол-октан (1) и временем релаксации  $\tau$ , характеризующим подвижность индивидуальных цепей изо-46-ПММА\*, (2) от содержания октана (осадителя) в смеси, [ПММА] = 0.9 мг/мл,  $T = 25^\circ\text{C}$ .

же информативным для развития представлений о молекулярном механизме гелеобразования при формировании СПК в растворах ПММА различного стереохимического строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 94-03-08235c (300)).

Авторы признательны В.Н. Згойнику за помощь при синтезе изотактических ПММА и В.М. Денисову за работу по определению стереотактичности ПММА методом ЯМР.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spevacek J., Schneider B. // Adv. Colloid Sci. 1987, V. 27. P. 81.
2. Webster G.R., Wunde S.L., Buege M.A. // Polym. Prepr. 1992, V. 33, № 2. P. 355.
3. Некрасова Т.Н., Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Луцк В.Б., Коршун А.М. // Высокомолек. соед. А. 1983, Т. 25, № 1. С. 133.
4. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987, Т. 29, № 2. С. 211.
5. Anufrieva E.V., Golib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981, V. 40, P. 1.
6. Ануфриева Е.В., Волькенштейн М.В., Краковяк М.Г., Шевелева Т.В. // Докл. АН СССР. 1971, Т. 200, № 2. С. 358.

7. Ануфриева Е.В., Krakovyak M.G., Некрасова Т.Н., Паутов В.Д., Шевелева Т.В. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л.: Наука, 1989. С. 172.
8. Krakovyak M.G., Сычева Е.А., Шевелева Т.В., Денисов В.М., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 117.
9. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Sycheva E.A., Shevel'eva T.V. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 26. P. 7375.
10. Krakovyak M.G., Сычева Е.А., Шевелева Т.В., Денисов В.М., Ануфриева Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2449.
11. Krakovyak M.G., Anufrieva E.V., Lushchik V.B., Shelechov N.S., Skorochodov S.S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1978. V. 12. № 6. P. 789.
12. Katchalsky A., Eisenberg H. // J. Polym. Sci. 1951. № 6. P. 145.
13. Лущик В.Б., Krakovyak M.G., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1904.
14. Bovey F.A. // J. Polym. Sci. A. 1963. № 1. P. 843.
15. Krakovyak M.G., Ananieva T.D., Skorochodov S.S. // Synth. Commun. 1977. V. 7. № 64. P. 397.
16. Goode W.E., Owens F.H., Fellmann R.P., Snyder W.H., Moore J.E. // J. Polym. Sci. 1960. V. 46. № 148. P. 317.
17. Krakovyak M.G., Ананьева Т.Д., Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Лущик В.Б., Шелехов Н.С., Скороходов С.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 352.
18. Spevacek J., Schneider B. // Colloid Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 621.
19. Krakovyak M.G., Ananieva T.D., Anufrieva E.V. // J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. and Phys. 1993. V. 33. № 2. P. 1814.

## Effect of Solvent on the Formation of Stereocomplexes in Poly(methyl methacrylate) Solutions

**E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. N. Nekrasova, and R. Yu. Smyslov**

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

**Abstract**—It was established that the thermodynamic quality of solvent plays a decisive role both in the kinetics of intermolecular contact formation between *iso* and *syndio* configurations of PMMA at the first moment upon mixing of the dilute solutions, and in the subsequent structure formation. The latter process may lead to either a tertiary structure with mobile linear fragments between network junctions (with improvement of the thermodynamic quality of solvent) or a two-strand structure (when thermodynamic quality of solvent become poorer). The solvent molecules form hydrogen bonds with carbonyl groups of PMMA, thus hindering the formation of stereopoly complexes and even leading to their breakdown in thermodynamically poor solvents.