

УДК 541.64:539.199.532.77

## ПЕРЕХОД КЛУБОК-ГЛОБУЛА В МАКРОМОЛЕКУЛАХ (СО)ПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В СМЕСЯХ РАСТВОРИТЕЛЬ–ОСАДИТЕЛЬ

© 2000 г. Е. В. Ануфриева\*, А. Б. Кирпач\*, М. Г. Krakovjak\*, В. Б. Лущик\*,  
I. Soutar\*\*, L. Swanson\*\*

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

\*\*School of Physics and Materials, Lancaster University  
Lancaster LA1 4YA, U.K.

Поступила в редакцию 11.10.1999 г.  
Принята в печать 15.03.2000 г.

Изучена наносекундная подвижность макромолекул ПММА и сополимеров MMA с метилакрилатом (5–20 мол. %) и с метакриловой кислотой (6 мол. %) в смеси толуол–октан. Наносекундные времена релаксации определены методом поляризованной люминесценции при импульсном возбуждении свечения синхротронным источником радиации на установке в Daresbury, UK. Измерения проведены при низком содержании полимера в растворе (0.01%). Использованы полимеры с ковалентно присоединенными антраценсодержащими люминесцирующими метками (1 метка на 1000 мономерных звеньев). Обнаружено, что при содержании октана в растворителе, равном 22 мас. %, в макромолекулах ПММА формируется компактная структура типа глобулярной. Установлено влияние метилакрилатных звеньев на формирование глобулярной структуры в макромолекулах сополимеров MMA.

Добавление осадителя в полимерный раствор вызывает фазовое разделение системы. Исследование данной системы на молекулярном уровне может дать информацию, важную для понимания и направленного изменения макроскопического поведения полимерных материалов [1]. Такое исследование позволяет установить связь внутримакромолекулярных структурных переходов, происходящих при добавлении осадителя, с особенностями химического строения полимерных цепей.

Задача настоящей работы состоит в том, чтобы установить, каким образом вариация изменения химического строения сомономерных звеньев в сополимерах MMA влияет на структурную организацию макромолекул, формирующуюся при увеличении в полимерном растворе содержания осадителя.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сополимеры MMA с метакриловой кислотой (МАК) (6 мол. %) и сополимеры MMA с метилакрилатом

(МА) (5–20 мол. %). Включение звеньев МАK может привести к усилению межзвенных взаимодействий из-за образования водородных связей между группами COOH и C=O сополимера. Включение звеньев MA, напротив, вызывает ослабление внутримолекулярных взаимодействий из-за уменьшения стерического фактора (замена атомом H массивных групп  $\alpha$ -CH<sub>3</sub> в MA-звеньях). Ослабление стерических взаимодействий в макромолекулах проявляется в уменьшении времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность полимерных цепей [1]. MA-звенья, включенные в макромолекулы сомономеров, могут играть роль “шарниров” при структурообразовании. Отметим, что включение MA-звеньев не уменьшает содержание полярных групп CO, взаимодействие которых, усиливающееся при добавлении неполярного осадителя, способствует структурообразованию в полимерных цепях.

В качестве растворителя и осадителя для сополимеров MMA с метилакрилатом и метакриловой кислотой использовали соответственно толу-

ол и октан. При содержании октана, превышающем 35%, каждый из сополимеров осаждается, даже если его концентрация составляет всего 0.02%. Структурообразование в растворах сополимеров в смесях толуол–октан исследовали при концентрации сополимера 0.01%.

Ранее на многих примерах было показано [1], что чувствительным индикатором структурообразования является наносекундная внутримолекулярная подвижность полимерной цепи, характеризуемая наносекундными временами релаксации. В связи с этим за структурными превращениями макромолекул под действием осадителя в очень разбавленных растворах наблюдали, изучая изменения в наносекундной динамике полимерных цепей с помощью высокочувствительного метода поляризованной люминесценции. Наносекундные времена релаксации определяли при импульсном возбуждении люминесценции. Для сопоставления результатов, получаемых с помощью данного метода при различных способах возбуждения люминесценции, и определения времен релаксации MMA–МА в толуоле использовали также стационарное возбуждение люминесценции.

Для изучения наносекундной динамики макромолекул синтезировали полимеры с ковалентно присоединенными метками антраценовой структуры, люминесценция которых характеризуется наносекундной длительностью. Содержание люминесцирующих меток не превышает одной–двух меток на макромолекулу, т.е. 0.1–0.2 мол. %. Исследование полимеров с низким содержанием меток при низкой концентрации полимера в растворе возможно, если в качестве меток используются интенсивно люминесцирующие антраценсодержащие группы. Такие группы вследствие массивности антраценового ядра отражают подвижность макромолекул даже если они находятся на конце основной или боковой цепи. При этом, правда, боковая цепь, несущая антраценовое ядро, должна содержать не более пяти–семи связей. Наносекундную динамику ПММА с люминесцентными метками антраценовой структуры изучали в различных растворителях при импульсном [2–4] и стационарном [1, 5] возбуждении люминесценции.

#### *Синтез полимеров и сополимеров. Характеристика образцов*

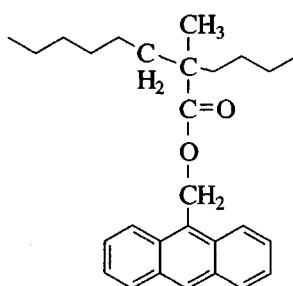
Гомополимеры MMA, содержащие 0.1–0.2 мол. % люминесцирующих меток 9-антрилметилкарбоксилатной структуры, получали radicalной сополимеризацией MMA с 9-антрилметилметакрилатом (AMMA) [1].

Сополимер MMA с МАК синтезировали radicalной сополимеризацией соответствующих мономеров ДМФА; инициатор ДАК. Содержание карбоксильных групп в сополимере определяли методом потенциометрического титрования. Антраценовые группы в количестве ~0.1 мол. % присоединялись к полученному сополимеру при реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами макромолекул [1].

Показано [1], что растущие макрорадикалы акрилового ряда (в отличие от макрорадикалов метакриловой структуры) способны вступать в гомолитические реакции с антраценовым ядром. Поэтому для получения сополимеров MMA–МА с антраценсодержащими люминесцирующими метками также использовали двухстадийный метод. Сначала radicalной сополимеризацией MMA, МА и МАК (0.2 мол. % по отношению к смеси основных мономеров) получали сополимеры MMA–МА заданного состава, содержащие меточное количество карбоксильных групп. Условия сополимеризации (ДАК – 0.8 мас. % по отношению к мономерной смеси, температура 60°C, продолжительность 60–90 мин) подбирали таким образом, что выход сополимеров не превышал 10% от теоретического. Соотношение звеньев MMA и МА в сополимерах определяли методом ПМР на приборе "Bruker 200". На второй стадии синтеза при реакции 9-антрилдиазометана с карбоксильными группами макромолекул получали сополимеры MMA–МА, содержащие ~0.1% люминесцирующих меток антраценовой структуры.

Содержание люминесцирующих меток в гомо- и сополимерах MMA различного строения определяли спектрофотометрически.

Таким образом, во всех люминесцентно меченных (ко)полимерах, исследованных в настоящей работе, независимо от метода их получения и строения, структура люминесцирующих меток была одинакова:



ММ (со)полимеров оценивали из вискозиметрических данных по уравнению Марка–Куна–Хаувинка; она составляла  $(6–60) \times 10^4$ .

### Измерения

Для количественного определения наносекундных времен релаксации при низком содержании полимера в растворе возбуждение люминесценции осуществляли синхротронным источником радиации в Daresbury, UK. Возбуждающее излучение с длиной волны 365 нм вырезали монохроматором среднего разрешения системы Czerny–Turner. Люминесцентное свечение с длиной волны 420 нм выделяли интерференционными фильтрами (ширина полосы пропускания 10 нм). Синхротронный источник радиации, работающий в режиме “одиночного пучка”, поставлял импульсы радиации, разделенные во времени орбитальным периодом 320 нс. Данные, характеризующие спад во времени интенсивности люминесценции, получали методом коррелированного во времени счета фотонов. Использование фотоумножителя марки “Philips XP2020Q” в системе регистрации обеспечивало функцию инструментального отклика с полушириной 600 пс, полуширина импульса, поставляемого синхротроном, составляла 200 пс.

Длительность люминесценции определяли из временной зависимости интенсивности люминесценции, которая представляет собой сумму интенсивностей люминесцентных свечений [ $I_{\parallel}(t)$  и  $I_{\perp}(t)$ ], поляризованных параллельно и перпендикулярно по отношению к вектору вертикально поляризованного возбуждающего излучения. Измерение наблюданной анизотропии люминесценции  $R(t)$  включало в себя накопление  $I_{\parallel}(t)$  и  $I_{\perp}(t)$  с использованием процедуры переключения, в которой оптический анализатор поворачивается последовательно через  $90^\circ$  с одновременным включением соответствующей части памяти многоканального счетчика фотонов (Inotech 5400). Наблюдаемая анизотропия  $R(t)$  задается соотношением

$$R(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (1)$$

### Обработка данных

Зависимости истинной анизотропии люминесценции от времени  $r(t)$  позволили определить времена корреляции  $\tau_c$  или  $\tau_c^i$  (для нескольких

релаксационных процессов) с помощью выражений

$$r(t) = r_0 \exp(-t/\tau_c) \quad (2)$$

$$r(t) = \sum_i A_i \exp(-t/\tau_c^i) \quad (3)$$

Время корреляции  $\tau_c$  связано со временем вращательной релаксации  $\tau_r$  соотношением [1]

$$\tau_r = 3\tau_c \quad (4)$$

При определении  $\tau_c$  главной проблемой является корректное восстановление реальной функции спада анизотропии люминесценции. В частности, важно, чтобы при этом учитывались или компенсировались возмущения люминесценции, вносимые инструментальным откликом и конечной длительностью импульса возбуждения.

В работах [4, 6, 7] был проведен сравнительный анализ различных подходов к восстановлению истинной формы функции анизотропии люминесценции  $r(t)$  из наблюдаемого спада  $R(t)$ . Авторы [6] считают, что метод импульсной повторной свертки (Impulse Reconstruction) дает наиболее удовлетворительные результаты. В настоящей работе для восстановления истинного профиля  $r(t)$  применяли как этот метод, так и прямой анализ (Direct Analysis) наблюдаемого спада  $R(t)$ , так как оба метода обладают своими достоинствами и недостатками. Оказалось, что эти два метода дают достаточно близкие результаты, расхождение между которыми, как правило, находится в пределах их погрешности.

Кривые отклика были восстановлены при помощи удобных компьютерных программ (IBH Consultance, Ltd., Glasgow, UK. и Microcal<sup>TM</sup> Origin<sup>TM</sup>, Version 4.10, 5.0, 16Bit, Microcal Software Inc.), использующих итеративную нелинейную процедуру повторной свертки методом наименьших квадратов. Достоверность анализа оценивали при помощи различных статистических критериев, таких как приведенное значение  $\chi^2$ , равномерность распределения отклонений, сериальный коэффициент корреляции и автокорреляционная функция отклонений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Времена релаксации  $\tau$ , характеризующие наносекундную подвижность макромолекул, были определены для ПММА и сополимеров MMA-МА в толуоле при импульсном и стационарном возбуждении люминесценции. Обнаружено, что способ возбуждения люминесценции не влияет на закономерности наносекундной динамики макромолекул, проявляющиеся в поляризованной люминесценции.

Для анализа спада анизотропии люминесценции при импульсном возбуждении было применено двухэкспоненциальное разложение в соответствии с формулой (3). При этом считалось, что медленный компонент релаксационного спектра отражает подвижность основной цепи. Чтобы учесть влияние вязкости смешанного растворителя  $\eta$  на время релаксации  $\tau$ , все значения  $\tau$  приводили к вязкости чистого толуола ( $\eta^{red} = 0.511$  сП) с помощью соотношения

$$\tau^{red} = \tau \eta^{red} / \eta \quad (5)$$

В макромолекулах сополимера MMA-МАК звенья MAK усиливают внутримолекулярные взаимодействия, в результате чего время релаксации  $\tau$ , характеризующее внутримолекулярную подвижность, растет от 10 до 33 нс. В макромолекулах MA-MMA звенья MA ослабляют внутримолекулярные взаимодействия, и  $\tau$  уменьшается от 10 до 7 нс. Для решения поставленной задачи были определены времена релаксации, характеризующие наносекундные релаксационные процессы в макромолекулах, для ПММА и сополимеров на основе MMA в смесях толуол-октан с разным содержанием октана  $c_{окт}$ .

Анализ зависимости  $\tau$  от  $c_{окт}$  для гомополимера ПММА (рис. 1) показывает, что при вариации состава смеси толуол-октан имеет место кооперативный структурный переход, происходящий в узком интервале изменения  $c_{окт}$ . Кооперативный рост  $\tau$  указывает на увеличение внутримолекулярной заторможенности, которая может быть связана с компактизацией макромолекулярного клубка. Повышение прекращается при содержании октана 22 мас. %, и зависимость  $\tau(c_{окт})$  выходит на плато. Это указывает на появление нового релаксационного процесса со временем, соизмеримым с  $\tau$ . Таким процессом становится врачающаяся подвижность макромолекулы как цело-

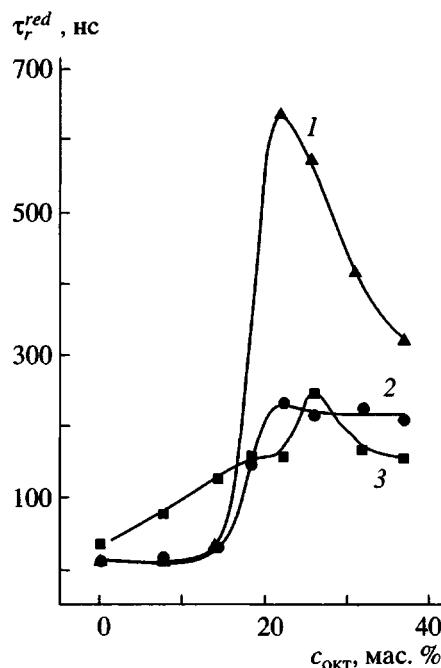


Рис. 1. Зависимости  $\tau_r^{red}$  от содержания октана в толуольном растворе полимеров для ПММА (1, 2) и сополимера MMA, содержащего 6 мол. % MAK (3).  $M \times 10^{-5} = 4.8$  (1), 1.6 (2) и 1.0 (3).  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{пол} = 0.1$  мг/мл.

го, характеризуемая временем  $\tau_{цел}$ , значение которого уменьшается до значения  $\tau$  по мере компактизации макромолекулярного клубка под действием октана.

Из величин  $\tau_{цел}$  при содержании октана 35 мас. % были рассчитаны значения характеристической вязкости  $[\eta]$ , подтверждающие, что при добавлении октана формируется компактная структурная организация макромолекул ПММА. Расчеты выполнены с помощью соотношения [8, 9]

$$\tau_{цел}^{\text{теор}} = k \frac{[\eta] \eta M}{RT}, \quad (6)$$

в котором  $\eta$  – вязкость растворителя,  $M$  – молекулярная масса полимера,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – коэффициент, равный 2 и 1,2 для гауссова клубка и глобулы соответственно. Для всех исследованных образцов ПММА, имеющих  $M = (1.6, 2.3 \text{ и } 4.8) \times 10^5$ , значения  $[\eta]$  при  $c_{окт} = 35$  мас. % составляют 3–5 см<sup>3</sup>/г. Такие значения  $[\eta]$  действительно свидетельствуют о формировании компактной струк-

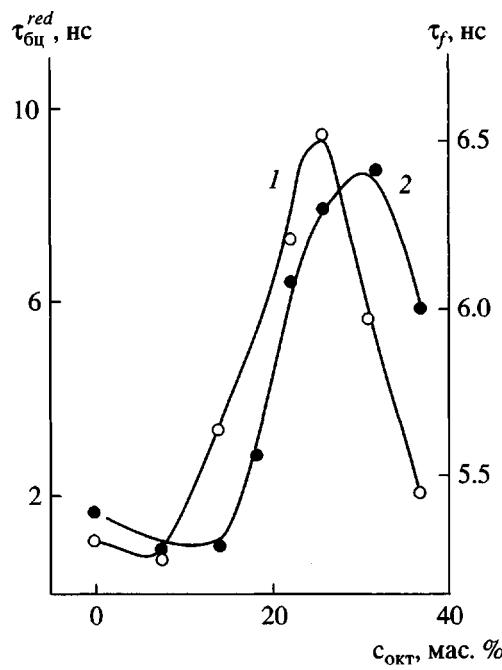


Рис. 2. Зависимости  $\tau_r^{red}$  (1) и  $\tau_f$  (2) от содержания октана в толуольном растворе ПММА.  $M = 4.8 \times 10^5$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{пол}} = 0.1$  мг/мл.

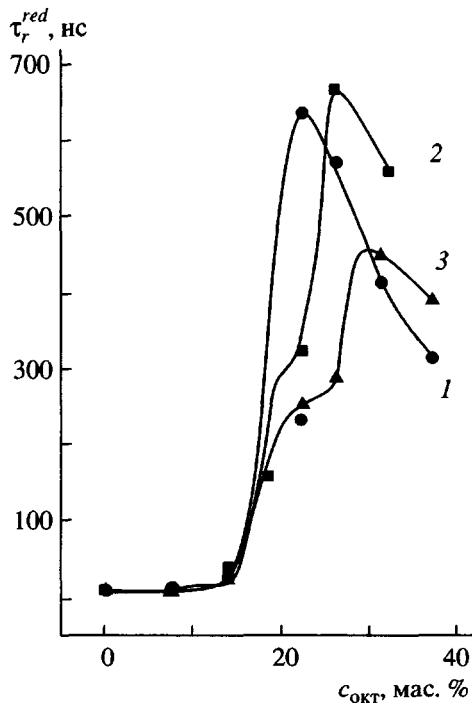


Рис. 3. Зависимости  $\tau_r^{red}$  от содержания октана в толуольном растворе полимеров для ПММА (1) и сополимеров MMA–МА с содержанием МА-звеньев 8.7 (2) и 13% (3).  $M \times 10^{-5} = 4.8$  (1), 9.2 (2) и 6.9 (3).  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{пол}} = 0.1$  мг/мл.

туры типа глобулярной [10]. Однако отсутствие зависимости параметров интервала перехода от молекулярной массы ПММА указывает на то, что данная компактная структура состоит из локальных структурированных участков, образование которых обусловлено взаимодействием соседних по цепи звеньев.

Интересно отметить, что кооперативный рост внутримолекулярной заторможенности в макромолекулах ПММА при повышении доли октана в растворителе сопровождается увеличением и последующим уменьшением длительности люминесценции  $\tau_f$  (рис. 2). Данный результат может означать, что формирование структуры типа глобуллярной происходит лишь с участием MMA-звеньев, а звенья иной структуры (содержащие антраценовые группы) из глобулы исключаются. Наиболее ярко этот результат проявляется в изменении подвижности боковых цепей с антраценовыми группами (рис. 2). Изменения  $\tau_{\text{бц}}$ , характеризующие подвижность боковых цепей, и  $\tau_f$  происходят в одном и том же интервале изменения содержания октана.

В макромолекулах сополимера MMA–МАК рост внутримолекулярной заторможенности из-за образования межзвенных водородных связей происходит при небольших добавках октана в толуольный раствор (рис. 1). Зависимость  $\tau(c_{\text{окт}})$  оказывается пологой. Однако эта зависимость, как и аналогичная зависимость для гомо-ПММА, выходит на плато. Величина  $[\eta]$ , найденная из значения  $\tau_{\text{цел}}$  в области плато при  $c_{\text{окт}} = 35$  мас. %, также указывает на формирование компактной структуры типа глобуллярной.

В макромолекулах сополимеров MMA–МА, в отличие от макромолекул гомо-ПММА, наблюдается двустадийный структурный переход (рис. 3). На первой стадии, интервале концентраций октана (17–22 мас. %), совпадающем с интервалом структурного перехода в макромолекулах гомо-ПММА, формируются локальные структурированные участки, видимо, состоящие из звеньев MMA. Значения  $\tau$  возрастают от 30 до 240 нс. Включение “шарнирных” МА-звеньев не препятствует и не способствует взаимодействию MMA-звеньев. При увеличении содержания октана свыше 22 мас. % рост  $\tau$ , а значит и рост внутримолекулярной заторможенности продолжается. Видимо, при  $c_{\text{окт}} > 22$  мас. % усиливаются взаимодействия МА-звеньев, соединяющих локальные структурированные участки MMA звеньев, что приводит к появлению максимума на зависимости  $\tau(c_{\text{окт}})$  при

$c_{окт}$  = 30% и к последующей компактизации макромолекулы. При дальнейшем повышении содержания октана в растворе значения  $\tau$  уменьшаются до значений  $\tau_{цел}$ , что указывает на образование структуры типа глобуллярной.

Двустадийное формирование внутримолекулярной компактной структуры наблюдается в макромолекулах MMA-МА с различным содержанием МА-звеньев (5, 10, 13, 17, 21%). MMA-структуры – “домены” формируются в макромолекулах всех сополимеров MMA-МА, при одном и том же содержании октана, которое не зависит от содержания “шарнирных” МА-звеньев. Напротив, содержание октана, при котором происходит формирование глобуллярной структуры с участием МА-звеньев, тем больше, чем выше содержание МА-звеньев (рис. 3). Структурный переход для сополимеров MMA-МА, как и для гомо-ПММА, является внутримолекулярным. Это следует из значений  $\tau_{цел}$ , определяемых из значений  $\tau$  при содержании октана более 35 мас. %. Для макромолекулы с  $M = 6.9 \times 10^5$  значение  $\tau_{цел}$  совпадает с  $\tau^{теор}$ , рассчитанным с помощью выражения (6) при значении  $[\eta] = 5 \text{ см}^3/\text{г}$ , характерной для растворов макромолекулярных глобул.

Зависимость параметров интервала формирования глобуллярной структуры от содержания МА-звеньев в макромолекулах MMA-МА может быть связана с увеличением длины последовательностей из МА-звеньев. Это значит, что для усиления взаимодействия МА-звеньев требуется большая доля октана в толуольном растворе, чем для усиления межзвенных взаимодействий в MMA-последовательностях. Усиление межзвенных взаимодействий MMA-последовательностей при ухудшении термодинамического качества растворителя может быть также связано с особенностями стереохимического строения MMA-последовательностей и с особенностями взаимодействия изо- и синдио-последовательностей в термодинамически плохих растворителях [5].

Анализ полученных данных показывает, что переход клубок-глобула происходит при содержании октана в растворителе, равном 22 мас. %. Переход от ПММА к сополимерам MMA-МА, т.е. включение метилакрилатных звеньев в полимерную цепь, приводит к двустадийному структурному переходу и к сдвигу интервала перехода клубок-глобула к более высокому содержанию октана.

Таким образом, в данной работе впервые получена информация о тонких особенностях структурных изменений в макромолекулах для ряда гомо- и сополимеров широко варьируемого строения в условиях фазового разделения, в которых очень

трудно проводить исследования из-за формирования надмолекулярных структур. Это стало возможным благодаря тому, что использование синхротронного источника возбуждения люминесценции позволяет перейти к изучению очень разбавленных растворов полимеров, т.е. исключить надмолекулярное структурообразование. Решение главной методической проблемы, которой является восстановление реальной функции спада анизотропии люминесценции при импульсном возбуждении, позволило определить наносекундные времена релаксации с высокой степенью достоверности и точности. Полученные данные демонстрируют широчайшие возможности метода поляризованной люминесценции для изучения наносекундной динамики макромолекул с люминесцирующими антраценсодержащими метками. Они показывают также перспективность изучения наносекундной динамики макромолекул для установления молекулярных механизмов структурообразования и структурной организации макромолекул.

Авторы выражают благодарность Central Laboratory of The Research Councils за предоставление времени в режиме “одиночного пучка” на синхротронном источнике радиации (Daresbury, UK).

Авторы благодарны The Royal Society за финансовую поддержку работы в форме Research Fellowship (для А.Б. Кирпача).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
2. Sasaki T., Yamamoto M., Nishijima Ya. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 3. P. 610.
3. Ono K., Sasaki T., Yamamoto M., Yamasaki Yu., Ute K., Hatada K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 14. P. 5012.
4. Soutar I., Swanson L., Christensen R.L., Drake R.C., Phillips D. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 14. P. 4931.
5. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 310.
6. Soutar I., Swanson L., Imhof R.E., Rumbles G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. P. 4399.
7. Soutar I., Swanson L. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 15. P. 4304.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 1.
9. Птицын О.Б., Эйзнер Ю.Е. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. С. 1117.
10. Tanford Ch. Physical Chemistry of Macromolecules. New York; London: Wiley, 1961. P. 394.

## A Coil-to-Globule Transition in Methyl Methacrylate (Co)polymer Macromolecules in Solvent-Precipitating Agent Mixtures

E. V. Anufrieva\*, A. B. Kirpach\*, M. G. Krakovyak\*,  
V. B. Lushchik\*, I. Soutar\*\*, and L. Swanson\*\*

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

\*\*School of Physics and Materials, Lancaster University,  
Lancaster LA1 4YA, U.K.

**Abstract**—The nanosecond mobility of PMMA macromolecules and MMA copolymers with methyl acrylate (5–20 mol %) and methacrylic acid (6 mol %) was studied in a toluene–octane mixture. The polarized luminescence excited by a pulsed synchrotron radiation facility in Daresbury, UK was used to determine the relaxation times on a nanosecond time scale. The measurements were performed at a low polymer content in solution (0.01%). The polymers with covalently bound anthracene-bearing luminescent labels (a label per 1000 monomeric units) were used. When the solvent contained 22 wt % octane, a compact globular structure was formed in PMMA macromolecules. The effect of methacrylic units on the formation of globular structure in the MMA copolymer macromolecules was revealed.