

УДК 541.64 67801:54 538.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ю. ШАУЛОВ, М. А. ЯНЬКОВА, А. М. ВАССЕРМАН, А. Б. ШАПИРО,
член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

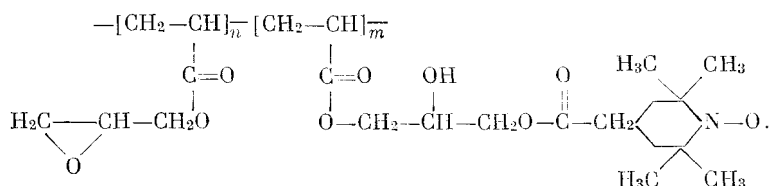
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА МЕТОДОМ СПИНОВЫХ МЕТОК

Исследованию структуры растворов полимеров различными методами посвящено большое число работ и интерес к этому вопросу объясняется многими причинами. Так, например, кинетика полимеризации, а также других реакций в растворе в значительной степени определяется его молекулярной организацией и динамикой. Последние предопределяют также надструктуру и механические свойства полимеров, получаемых из растворов. Отсутствие принятых представлений о макромолекулярной структуре полимерных растворов делает полезным исследование такого рода.

В качестве метода исследования микроструктуры и динамики полимерного раствора использован метод спиновых меток (¹, ²). Суть метода состоит в том, что вращательная и трансляционная подвижность ковалентно связанных с макромолекулой стабильных нитроксильных радикалов (спиновых меток) зависит от микровязкости среды вблизи основной цепи макромолекулы, а также молекулярной подвижности фрагментов полимера, с которыми метка ковалентно связана. Микровязкость полимерного раствора, в свою очередь, определяется его концентрацией, температурой и свойствами растворителя. Поэтому, исследуя, например, зависимость времени корреляции вращательной диффузии метки τ_c от этих параметров, можно судить о динамике молекулярных движений цепей и эффекте появления вблизи меченого полимера участков цепей макромолекул.

Спин-меченый полиглицидилметакрилат с различным количеством меток получен радикальной полимеризацией по $C=C$ -связи глицидилметакри-

лата (ГМА, $H_2C=C(\overset{\overset{O}{||}}{C}-O-CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2)$) с последующим присоединением по эпокси-группе кислоты-радикала.



Полимеризация мономера, подвергнутого вакуумной дистилляции, проводилась в ацетоне марки «для у.-ф. спектроскопии». В качестве инициатора использовался свежеперекристаллизованный азо-изобутиронитрил (АИБН). Концентрация мономера в растворе составляла 30 вес.%, концентрация АИБН — 2 вес.%, температура реакционной смеси 50° С.

Выбор инициатора и условий реакции определялся тем, что при этих условиях радикальная полимеризация по эпокси-группе не происходит (³). Отметим, что радикальная полимеризация по эпокси-кольцу по данным, приведенным в обзорах (⁴, ⁵) вообще не протекает, либо протекает в жестких условиях. Молекулярный вес полимера составлял около 100 000.

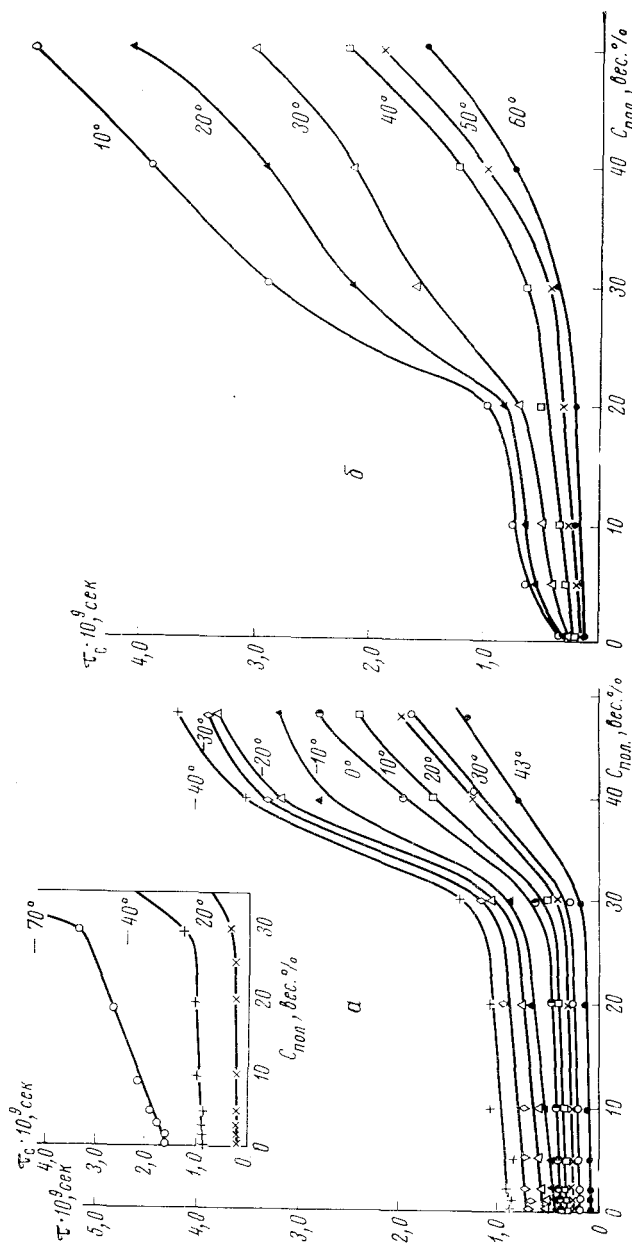


Рис. 1. Зависимость времени корреляции вращения спиновой метки от концентрации полимеров ($C_{\text{пол}}$) при разных температурах: а — в ацетоне, б — в диоксане.

Взаимодействие ПГМА с кислотой-радикалом $\left(\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{O}^\bullet \right)$

проводили в растворе хлорбензола марки хроматографически чистый при температуре 100° и концентрации полимера 10 вес.%. Полученный спин-меченый полимер многократно пересаждали из горячего гептана и пропускали через сефадекс марки LH-20 до полного отсутствия в маточнике сигнала э.п.р. радикалов, не вступивших в реакцию.

Вязкость 0,5 вес.% раствора спин-меченого ПГМА с содержанием меток 1 на 25 звеньев и немеченого полимера в ацетоне совпадают в преде-

лах $\pm 20\%$. Это показывает, что в процессе модификации заметного спивания макромолекул не происходит. В зависимости от времени протекания реакции получены полимеры с содержанием меток 1 на 70, 1 на 25, 1 на 4 мономерных звена.

Спин-меченый полимер был получен также при реакции ПГМА с амин-радикалом.

Нами использован полимер с содержанием меток 1 на 25, синтезированный при реакции ПГМА с кислотой-радикалом. Времена корреляции вращения радикала рассчитывали аналогично ⁽⁶⁾. При измерениях не отмечено обменного уширения линий э.п.р. Измерения проводили на радиоспектрометре э.п.р. фирмы «Брукер».

Структура полимерного раствора зависит от того, какое из взаимодействий полимер — полимер или полимер — растворитель преобладает в системе, поэтому варьируя температуру, растворитель и концентрацию полимера можно существенно изменять молекулярную организацию раствора.

Рассмотрим влияние концентрации полимера, природы растворителя и температуры на вращательную подвижность метки (рис. 1).

В ацетоне при концентрации полимера ~ 30 вес. % в интервале температур $43^\circ \div -50^\circ$ т. почти не зависит

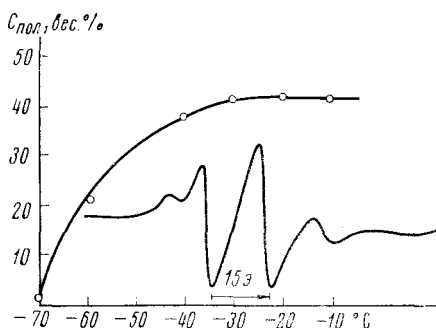


Рис. 2. Зависимость концентрации полимера, при которой наблюдаются «сложные» спектры, от температуры. На графике пример «сложного» спектра (30% раствор в диоксане при 20°C)

от $C_{\text{пол}}$, тогда как при дальнейшем увеличении $C_{\text{пол}}$ наблюдается резкий рост τ_c .

При температурах $-60^\circ \div -70^\circ$ имеет место такая же закономерность, однако резкий рост τ_c наблюдается в области концентраций до 30 вес. %.

Качественно аналогичные результаты получены при исследовании зависимости τ_c от концентрации полимера для растворов в диоксане (рис. 1).

Слабая концентрационная зависимость τ_c означает, что полимерные цепи незначительно взаимодействуют друг с другом, трение участков цепи макромолекул при столь сильном концентрировании раствора меняется несущественно и в таких растворах отсутствуют жесткие «зацепления».

Можно предложить две модели взаимодействия макромолекул в растворе, объясняющие отмеченные закономерности. Согласно первой модели, торможение вращения метки происходит от взаимодействия с полимерными цепями «чужих» макромолекул (модель взаимно проникающих клубков ⁽⁷⁾). Согласно другой — торможение происходит от взаимодействия с собственной цепью, так как при увеличении концентрации полимера клубки становятся существенно более компактными и плотность сегментов в них увеличивается (модель автономных клубков ⁽⁸⁾). В настоящее время трудно отдать предпочтение одной из этих моделей. Можно, однако, предположить, что для «хороших» растворителей при концентрациях до $\sim 20\text{--}30\%$ реализуется первая модель, а для более концентрированных растворов и «плохих» растворителей — вторая.

При исследовании температурной зависимости τ_c в растворах различной концентрации наблюдали, что резкий рост τ_c часто сопровождается возникновением «сложных» спектров э.п.р., которые можно рассматривать как суперпозицию спектров, характерных для радикалов с различными временами корреляции ⁽⁶⁾, причем при уменьшении $C_{\text{пол}}$ область их появления смещается в сторону низких температур (рис. 2). Характерно, что «сложный» спектр наблюдается, например, в 30% растворе в диоксане при 20° , в то время как в ацетоне лишь при -50° . В условиях, когда наблю-

даются эти спектры, проявляется преобладающее взаимодействие полимер — полимер, что приводит к увеличению времени жизни флуктуационной сетки и возникновению структурной микрон неоднородности раствора. Из анализа «сложных» спектров э.п.р. следует, что $\tau_c \approx 1 \cdot 10^{-8}$ сек. в «плотных» участках раствора и $\tau_c \approx 2 \cdot 10^{-9}$ сек. в более подвижных участках.

Появление «сложных» спектров не связано с расслаиванием системы, так как при исследовании температурной зависимости τ_c в растворе полимера при тех же температурах, при которых наблюдаются «сложные» спектры, не обнаружено аномального роста τ_c с понижением температуры (известно, что в точке расслаивания радикал-зонд вытесняется в более подвижную область раствора, что приводит к сложному ходу кривой $\tau_c - T$ ⁽⁹⁾).

Наблюдение сильной зависимости $\tau_c - C_{\text{пол}}$ для растворов различных растворителей при существенно разных температурах можно объяснить различным качеством растворителей по отношению к исследуемому полимеру.

Из температурной зависимости τ_c спиновой метки следует, что энергия активации вращения ($E_{\text{вр}}$) зависит от температуры. Так, в интервале температур 20–50° для 1% раствора ПГМА в ацетоне $\tau_c = 10^{14,5} e^{6660/RT}$, тогда как при более низких температурах –40 ÷ –70° $\tau_c = 10^{11,9} e^{2200/RT}$, т. е. с уменьшением температуры уменьшается $E_{\text{вр}}$ и предэкспоненциальный множитель. При этом уменьшение происходит от величины, существенно превышающей энергию активации вязкости растворителя, до величины близкой к ней (1,5 ккал/моль). Энергии активации определены для $\Delta T = 30^\circ$ с шагом 1° С. Аналогичная зависимость имеет место и для растворов спин-меченого ПГМА в диоксане. Причины такого изменения $E_{\text{вр}}$ требуют дополнительных исследований. Важно отметить, что $E_{\text{вр}}$ практически не зависит от концентрации полимера при одинаковой температуре в интервале от 0,05 до 50 вес. %.

Сопоставление температурных зависимостей τ_c меток, связанных с цепью макромолекулы через связи С—О (синтез с кислотой-радикалом) и С—N (синтез с амин-радикалом) показало, что энергии активации вращения этих меток близки.

Интересно сравнить времена корреляции спиновой метки и стабильного радикала-зонда, не связанного ковалентно с макромолекулой. Так, например, при температуре –60° в разбавленном растворе в ацетоне τ_c (метки) = $1,4 \cdot 10^{-9}$ сек., τ_c (зонда) = $1,3 \cdot 10^{-10}$ сек. (кислоты-радикала), т. е. τ_c (метки) приблизительно в 10 раз выше, чем τ_c (зонда). Близкие соотношения наблюдались при исследовании растворов полистирола в бензоле методом я.м.р. в работе ⁽¹⁰⁾, в которой было показано, что времена корреляции вращения фенильных колец в молекуле полистирола в 40–50 раз выше, чем τ_c молекул растворителя.

Авторы признательны М. Ф. Сорокину, Э. Л. Гершановой и Л. Г. Шодэ за полезные советы по синтезу спин-меченого полимера, а также доктору Т. Иошида за предоставление глицидилметакрилата.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Лихтенштейн, Метод спиновых меток в молекулярной биологии, М., «Наука» 1974. ² A. T. Bullock, G. G. Cameron, P. M. Smith, J. Chem. Soc. Farad. Trans., II, v. 70, № 7, 1202 (1974). ³ A. Oki, M. Okano, K. Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, v. 37, 570 (1964). ⁴ Г. Хонф, Г. Цаннер, Химия и технология полимеров, Сб. пер., № 1, 145 (1960). ⁵ А. П. Мелешевич, Усп. хим. т. 39, 444 (1970). ⁶ А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб. Усп. физико-химии полимеров, М., 1973, стр. 30. ⁷ А. Ю. Шаулов, А. Б. Шапиро и др., Высокомолек. соед., А16, № 12, 2680 (1974). ⁸ S. M. Akaroni, J. Macromol. Sci., Ser. B7, № 1, 73 (1973). ⁹ А. М. Вассерман, Г. В. Королев и др., Изв. АН СССР, сер. химич. 1973, 322. ¹⁰ И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, М., «Химия», 1966, стр. 259.