

УДК 678.66:678.01:53

**ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА,
ЖЕСТКОСТЬ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ
В РАСТВОРАХ**

*В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев,
Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин,
Р. И. Дрягилева*

Возможность полимеризации [1—3] и сополимеризации [4, 5] моноизоцианатов была показана сравнительно недавно.

Вскоре после этого были обнаружены необычайные свойства растворов алифатических полиизоцианатов, проявляющиеся как в большом значении их характеристической вязкости [1, 6, 7], так и в огромной величине дипольного момента их молекул [8]. Анализ гидродинамических [6—8] и диэлектрических [8] характеристик приводит к выводу о большой вытянутости и жесткости молекулярных цепей полдиалкилизацианатов и к заключению, что конформация их молекул в растворе близка к форме прямого стержня.

Учитывая эти исключительные конформационные свойства, можно ожидать, что молекулы полиизоцианатов характеризуются высокой степенью регулярности и ориентационной упорядоченности их внутренней структуры.

Одним из наиболее эффективных методов обнаружения и количественного изучения внутримолекулярной упорядоченности жесткоцепных полимеров является совместное исследование динамооптических и электрооптических свойств их растворов [9]. В настоящей работе этот метод используется в применении к образцам полимеров *n*-бутил- и *n*-толилизоцианатов. На основании полученных экспериментальных данных делаются количественные выводы об оптической анизотропии, дипольных моментах, жесткости и вероятной конформации изучаемых молекул.

Образцы и используемая методика

Мономер *n*-толилизоцианата был получен обычным методом фосгенирования. Для получения *n*-бутилизоцианата проводилась обменная реакция при смешении шестикратного избытка 2,4-толуилендиизоцианата с бутиламином с последующей отгонкой из смеси бутилизацианата. Полученные изоцианаты обрабатывались молекулярными ситами марки 5А и перегонялись на ректификационной колонке.

Полимеризация мономеров проводилась в растворе при -80° с использованием диметилформамида в качестве растворителя и литийбутила в качестве катализатора.

Были получены два образца поли-*n*-бутилизоцианата (ПБИЦ) — Б₁ и Б₂ и один поли-*n*-толилизоцианата (ПТИЦ). Основные молекулярные характеристики образцов были получены из вискозиметрических и седиментационно-диффузионных исследований их растворов с применением поляризационной интерферометрии [10]. Средние молекулярные веса *M* определены по константам седиментации и диффузии в тетрагхлорметане, а для образца Б₂ также по характеристической вязкости $[\eta]$ в бензоле [6]. Соответствующие данные приведены в табл. 1. Все исследованные образцы имели широкое молекулярновесовое распределение.

Двойное лучепреломление в потоке исследуемых растворов изучалось визуальным методом с использованием динамооптиметров как с внутренним, так и с внешним ротором [10]. Двойное лучепреломление растворов в электрическом поле осуществлялось с применением постоянного, импульсного и синусоидального напряжений

Таблица 1
Характеристические вязкости и молекулярные веса образцов
ПБИЦ и ПТИЦ

Полимер	Растворитель	Образец	$[\eta] \cdot 10^2$	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$M[\eta] \cdot 10^{-6}$
Поли- <i>n</i> -бутилизоцианат	Тетрахлорметан	Б ₁	7,65	1,6	—
		Б ₂	3,30	0,66	0,70
Политолилизотиоцианат	Диметилформамид	ПТИЦ	0,3	2,8	—

различной частоты. Измерения возникающей анизотропии производились как визуальным, так и фотоэлектрическим методами [9]. Все измерения проведены при температуре 20°.

Результаты измерений

Полимер *n*-толилизотиоцианата оказался растворимым в ряде органических растворителей, однако в некоторых неполярных растворителях (диоксан) была обнаружена большая склонность к ассоциации его молекул и гелеобразованию. Поэтому количественные исследования и приводимые данные относятся к растворам в бромформе,

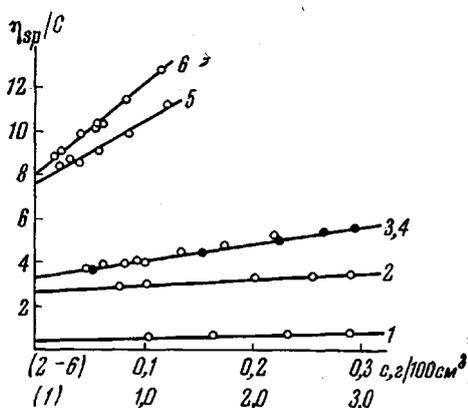


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины η_{sp}/c от концентрации c для растворов ПБИЦ и ПТИЦ: 1 — ПТИЦ в бромформе; 2 — ПБИЦ Б₂ в бензоле; 3 — ПБИЦ Б₂ в толуоле; 4 — ПБИЦ Б₂ в тетрачлорметане; 5 — ПБИЦ Б₁ в тетрачлорметане; 6 — ПБИЦ Б₁ в толуоле

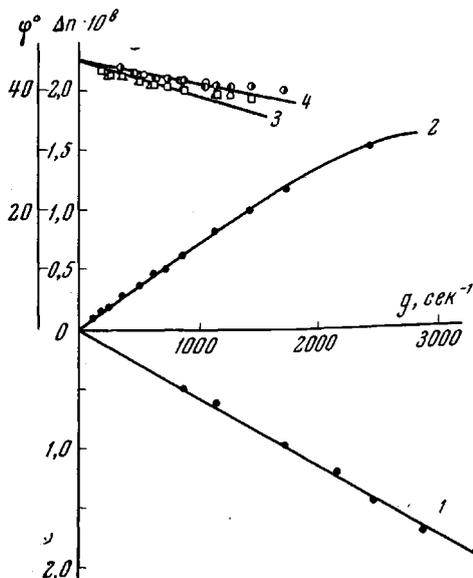


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления Δn (кривые 1 и 2) и угла ориентации φ (кривые 3, 4) от градиента скорости потока:

1 — ПТИЦ в бромформе; 2 — ПБИЦ в тетрачлорметане; 3, 4 — ПБИЦ Б₁ в тетрачлорметане и толуоле; $c = 2$ (1); $0,4 \cdot 10^{-2}$ (2) г/100 см³

где явления ассоциации отсутствовали. Последнее иллюстрируется нормальной концентрационной зависимостью вязкости растворов, представленной кривой 1 на рис. 1.

В ламинарном потоке в тех же растворах инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,017$ было обнаружено незначительное по величине, отрицательное по знаку двойное лучепреломление Δn , возрастающее, как

обычно, пропорционально градиенту скорости ∂ (рис. 2). Концентрационная зависимость удельной анизотропии раствора (рис. 3, кривая 3) также обычна — величина $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ практически не меняется с изменением концентрации c (η и η_0 — вязкости раствора и растворителя, соответствен-

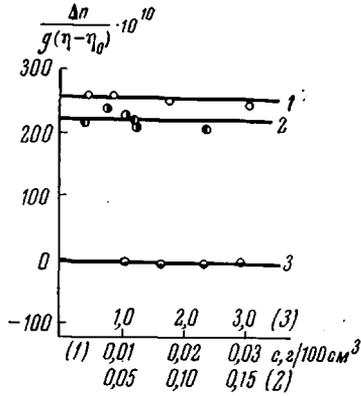


Рис. 3. Зависимость удельной анизотропии $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$ растворов ПВИЦ (1 — в тетрахлорметане, 2 — в толуоле, бензоле) и ПТИЦ (3 — в бромформе) от концентрации

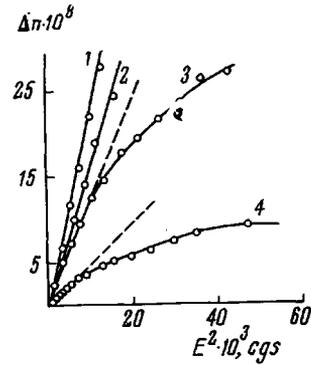


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления Δn в электрическом поле от E^2 :

1 — бромформ; 2 — ПТИЦ в бромформе; 3 — ПВИЦ B_1 в тетрахлорметане; 4 — ПВИЦ B_2 в тетрахлорметане $c = 1,77$ (2); $0,6 \cdot 10^{-3}$ (3); $0,7 \cdot 10^{-3}$ (4) $z/100 \text{ см}^3$

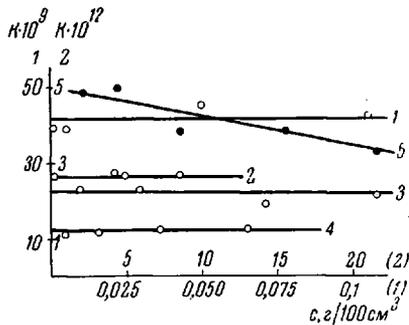


Рис. 5. Зависимость константы Керра K растворов ПВИЦ и мономера бутилизощаната от концентрации:

1 — ПВИЦ B_1 в тетрахлорметане; 2 — ПВИЦ B_2 в тетрахлорметане; 3 — ПВИЦ B_1 в толуоле; 4 — ПВИЦ B_2 в толуоле; 5 — мономер бутилизощаната в тетра-хлорметане

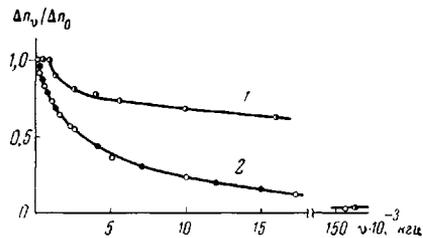


Рис. 6. Зависимость относительной величины электрического двойного лучепреломления $\Delta n_v/\Delta n_0$ для растворов образцов ПВИЦ в тетрахлорметане:

1 — образец B_2 ; 2 — образец B_1

но). Полученное значение $[n]/[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \Delta n/g(\eta - \eta_0)$ приведено в табл. 2.

Двойное лучепреломление Δn растворов ПТИЦ в постоянном электрическом поле пропорционально квадрату напряженности приложенного поля E^2 и лишь незначительно отличается от двойного лучепреломления растворителя (рис. 4).

По этим данным вычислены значения постоянной Керра K_0

$$K_0 \equiv K_{c \rightarrow 0} \equiv \left(\frac{\Delta n}{cE_0^2} \right)_{\substack{E \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \frac{2n_s}{3(n_s^2 + 2)^2} \quad (1)$$

где действующее на молекулу поле E_0 принято по Лоренцу

$$E_0 = -\frac{\epsilon + 2}{3} E, \quad (2)$$

где n_s и ϵ — показатель преломления и диэлектрическая постоянная растворителя.

Постоянная K_0 (рис. 5, табл. 2) для полимера ПТИЦ положительна по знаку, а по величине весьма незначительна и близка к значению, соответствующему мономеру бутилизацианата. Подобные электрооптические свой-

Таблица 2

Динамооптические и электрооптические характеристики ПТИЦ и мономера бутилизацианата

Образец	Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$[n]/[\eta] \cdot 10^{16}$	$K_0 \cdot 10^{12}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{24}$
ПТИЦ Мономер бутилизацианата	Бромформ Тетрахлорметан	0,4	-3,5	2,25	-39
		—	—	4,95	—

ства типичны для большинства полимеров с гибкими цепными молекулами.

Полимеры *n*-бутилизоцианата в неполярных растворителях (бензол, тетрахлорметан, толуол) давали устойчивые растворы, имеющие большую характеристическую вязкость (см. рис. 1).

В их ламинарном потоке было обнаружено весьма большое по величине и положительное по знаку двойное лучепреломление Δn , возрастающее с градиентом скорости по кривой, имеющей тенденцию к насыщению (рис. 2, кривая 2). На том же рис. 2 представлена зависимость угла ориентации ϕ от g . В исследованной области g углы ϕ заметно отличаются от 45° , хотя молекулярный вес полимера сравнительно невелик ($M = 1,6 \cdot 10^5$).

Концентрационная зависимость анизотропии растворов, вычисленной по начальному наклону кривых рис. 2, и представленная на рис. 3, имеет обычный вид и позволяет определить значения $[n]/[\eta]$, приведенные в табл. 3.

Результаты измерений двойного лучепреломления в постоянном электрическом поле для растворов мономера и полимеров бутилизацианата представлены на рис. 4 и 5. Как для мономера, так и для полимеров электрооптический эффект положителен и для полимеров B_1 и B_2 весьма велик.

Двойное лучепреломление в растворах мономера пропорционально квадрату напряженности поля E^2 (рис. 4), напротив, для полимеров кривая зависимости Δn от E^2 вогнута к оси абсцисс. Последнее обстоятельство указывает на большую величину частиц (кинетических единиц), ориентируемых электрическим полем. Концентрационная зависимость величин K (см. формулу 1), полученных по начальным наклонам кривых рис. 4, представлена на рис. 5. Значения постоянной Керра, найденные экстраполяцией к нулевой концентрации, приведены в табл. 3. В отличие от ПТИЦ, постоянные Керра для полимеров бутилизацианата на четыре порядка превосходят значения этой величины, полученные для соответствующего мономера.

На рис. 6 представлены результаты исследования дисперсии эффекта Керра в растворах полимеров B_1 и B_2 , проведенного в синусоидальных полях в области частот ν от 0 до $2 \cdot 10^5$ *гц*. Обнаруженная частотная зависимость Δn_ν свидетельствует о наличии релаксационных явлений и о дипольном характере наблюдаемой ориентации молекул.

Динамооптические и электрооптические характеристики образцов ПВИЦ в растворах

А. В толуоле $n_D = 1,495$

Образец	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$\frac{[\eta]}{[\eta]} \cdot 10^{10}$	$(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot 10^{23}, \text{ см}^2$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{23}, \text{ см}^2$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{23}, \text{ см}^2$	$K_0 \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^{18} \text{ cgs}$ (по (6) и (11))	$\frac{\mu \cdot M_0 \cdot 10^{18}}{M}$	$\mu_0 \cdot 10^{18} \text{ cgs}$ (по (6) и (11))
Б ₁	8,1	220	4500	8500	6,6	22	830	0,5	0,7
Б ₂	3,3	220	3500	9900	7,6	11,5	440	0,7	0,8

Б. В тетрагорметане $n_D = 1,46$

Образец	$\frac{[\eta]}{\eta} \cdot 10^{10}$	x	S	A, Å	$(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot 10^{23}, \text{ см}^2$	$K_0 \cdot 10^6$	$\mu \cdot 10^{18} \text{ cgs}$ (по (13))	$\frac{\mu \cdot M_0 \cdot 10^{18}}{M}$ (по (6) и (11))	$\mu_0 \cdot 10^{18}$ (по (6) и (11))
Б ₁	260	2,48	1300	2600	5400	42	500	0,3	0,4
Б ₂	260	1,07	1315	2600	4100	25	370	0,5	0,6

Обсуждение

экспериментальных данных

Приведенные экспериментальные данные показывают, что гидродинамические, оптические и электрооптические свойства молекул политолилизацианата в бромформе вполне типичны для гибких цепных молекул полимеров без упорядоченной вторичной структуры [10]. Соответствующей им конформацией является конформация статистически свернутого гибкого клубка, в котором кинетической единицей, ответственной за ориентацию в электрическом поле, является мономерное звено, а размеры сегмента, определяющего наблюдаемую анизотропию, лежат в пределах 5—10 мономерных звеньев.

Сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ полимера ПТИЦ, вычисленная по экспериментальным данным $[n]/[\eta]$ по формуле Куна [11]

$$[n]/[\eta] = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

весьма незначительна по величине даже для гибкоцепного полимера (см. табл. 2) и отрицательна по знаку. Последний факт представляется вполне естественным, если принять во внимание наличие ароматического цикла в боковой группе молекулярной цепи (см. [10]). Причинами малости значения $\alpha_1 - \alpha_2$ могут являться как специфика вращения толильного цикла вокруг валентной связи, так и большая вероятность *цис*-конфигурации по сравнению с *транс*-формой (рис. 7).

Различие в знаках двойного лучепреломления в электрическом и механическом полях указывает на существенно различную природу ориентации молекулярных звеньев в этих двух случаях. Это различие характерно для многих гибкоцепных полимеров.

Напротив, оптические и электрические свойства растворов ПВИЦ в неполярных растворителях весьма резко отличаются от соответствующих свойств гибких цепных полимеров. Огромная величина анизотропии, наблюдаемая как в потоке, так и в электрическом поле, указывает на большую жесткость молекулярной цепи и высокую степень ориентационного порядка составляющих ее звеньев. Эти данные близки к результатам, полученным при изучении соответствующих свойств молекул синтетических полипептидов, и поэтому при их обсуждении мы воспользуемся методом интерпретации, примененным нами ранее [9].

Прежде всего, данные вискозиметрии как наши, так и полученные Бурхардом [6], могут быть использованы для решения вопроса о том, в какой мере конформация молекул ПВИЦ соответствует форме прямого стержня (или вытянутого эллипсоида вращения).

С этой целью, так же как в работе [17], применяются основные формулы теории вязкости растворов эллипсоидальных частиц:

$$[\eta] = \bar{v} \cdot \nu(P), \quad (4)$$

$$H^3 = 6P^2 \bar{v} M / \pi N_A, \quad (5)$$

где $P = H/d$; H и d , соответственно, длинная и короткая оси эллипсоида, моделирующего молекулу; \bar{v} — парциальный удельный объем растворенного полимера; M — молекулярный вес; $\nu(P)$ — функция асимметрии частицы, табулированная Симха [10, 12].

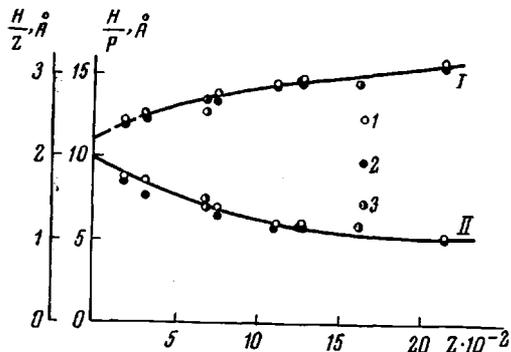


Рис. 8. Зависимость величины H/Z (II) и H/P (I) от степени полимеризации Z для фракций ПВИЦ в разных растворителях:

1 — бензол [6]; 2 — тетрагидрофуран [6]; 3 — бензол

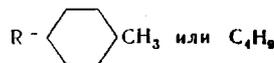
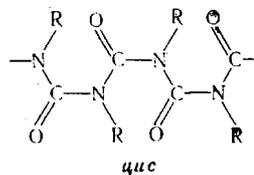
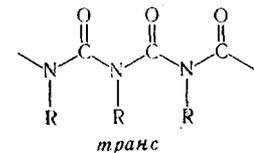


Рис. 7. Возможные конфигурации молекул полиизоцианатов

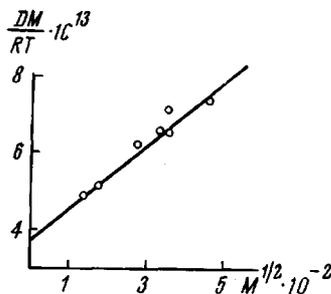


Рис. 9. Зависимость величины DM/RT от $M^{1/2}$ для растворов ПВИЦ в тетрагидрофуране

Используя экспериментальные значения M , $[\eta]$ и $\bar{v} = 0,8$ [6], можно определить H , P и d .

На рис. 8 представлены величины d и H/Z , в зависимости от степени полимеризации $Z = M/M_0$ ($M = 99$ — молекулярный вес мономерного звена).

Величина H/Z , характеризующая возрастание длины эквивалентного эллипсоида на одно мономерное звено цепи, убывает с возрастанием Z , что

указывает на заметную гибкость цепи и отклонение (с ростом Z) ее формы от палочкообразной. О том же свидетельствует возрастание d с ростом Z . В то же время предельные значения $(H/Z)_{Z \rightarrow 0} = 2 \cdot 10^{-8}$ см и $d_{Z \rightarrow 0} = 11 \cdot 10^{-8}$ см хорошо согласуются с длиной и предполагаемым поперечником мономерного звена молекулярной цепи ПБИЦ (рис. 7). Таким образом, в области малых M , конформация молекул близка к форме прямого стержня.

Для количественной оценки гибкости молекулярной цепи, появляющейся при возрастании молекулярного веса, могут быть использованы данные [6] по поступательному трению седиментации и диффузии молекул с использованием теории гидродинамических свойств червеобразных цепей [13].

Откладывая величины MD/RT (где D — коэффициент диффузии) как функцию $M^{1/2}$, получаем прямую, имеющую наклон [13]

$$\frac{1.843}{3\pi\eta_0 N_A} \cdot \left(\frac{M/L}{A}\right)^{1/2}$$

Здесь L — контурная длина молекулярной цепи, A — длина статистического сегмента Куна. Подобное построение по данным работы [6] выполнено на рис. 9. Использование наклона прямой приводит к значениям $A = 3000$ Å. Полученное значение A весьма велико и соответствует числу мономерных звеньев в сегменте цепи $S = A/2 \cdot 10^{-8} = 1500$. Величина A близка к значению, полученному ранее для молекул поли- γ -бензил- L -глутамата в спиральной конформации [9].

Жесткость молекулярной цепи (т. е. величина A или S) может быть оценена также другим, независимым методом — из динамооптических данных.

Для персистентной, достаточно короткой ($x < 2,5$) цепи двойное лучепреломление в потоке связано с разностью главных поляризуемостей молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ соотношением [14]

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s^2 + 2)^2}{45kTn_s} \cdot F(x) \cdot (\gamma_1 - \gamma_2), \quad (6)$$

где $F(x)$ — табулированная [14] функция параметра $x = L/a$ ($a = A/2$ — персистентная длина цепи [15]), а $\gamma_1 - \gamma_2$ определяется выражением:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5}(a_1 - a_2) \cdot (1 - e^{-5x/6}). \quad (7)$$

Здесь так же, как в формуле (2), $a_1 - a_2$ есть анизотропия статистического сегмента цепи (длиною A).

Различия в величинах $[n]/[\eta]$ для одного и того же образца в толуоле ($n_s = n_k = 1,50$) и в тетрахлорметане ($n_s = 1,46$) (см. табл. 2) вызваны сегментной анизотропией формы [10], которая в полную разность поляризуемостей сегмента вносит величину:

$$(a_1 - a_2)f_s = \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s}\right)^2 \cdot \frac{2\pi}{\rho N_A} \cdot M_0 S. \quad (8)$$

Здесь n_k и n_s — показатели преломления полимера и растворителя, соответственно, $\rho = 1,25$ — плотность полимера.

Сопоставляя (6) — (8) и учитывая, что $S = 2M/M_0 \cdot x$ для разности величин $[n]/[\eta]$, найденных в тетрахлорметане и толуоле, получим:

$$\Delta \left(\frac{[n]}{[\eta]}\right) = \frac{(n_s^2 + 2)^2}{75kT} \cdot \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{n_s}\right)^2 \cdot \frac{M}{\rho N_A} \cdot \frac{F(x)}{(x)} (1 - e^{-5x/6}), \quad (9)$$

где $n_s = 1,46$ — показатель преломления тетрахлорметана. С использованием экспериментальных данных табл. 3, для двух образцов ПБИЦ фор-

мула (8) приводит к значениям x , S и A , приведенным в табл. 3. Эти значения удовлетворительно согласуются с величинами, полученными из данных по диффузии.

Используя данные по двойному лучепреломлению растворов в толуоле (где отсутствует эффект формы) и найденные значения x по (6) и (7), можно определить собственную анизотропию молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ и сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$. Полученные таким методом величины приведены в табл. 3.

Молекулярная и сегментная анизотропия полимеров ПБИЦ весьма велики. Они на два порядка превосходят анизотропию молекул большинства гибких ценных полимеров и по порядку величины близки к анизотропии молекул синтетических полипептидов в спиральной конформации [9].

В то же время анизотропия мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S}$ (см.

табл. 3) так же, как и для поли- γ -бензил- L -глутамата по порядку величины соответствует анизотропии многих карбоцепных полимеров. Этот факт иллюстрирует высокую степень ориентационного порядка структурных элементов молекулы полибутилизотиоцианата в используемых здесь растворителях.

К столь же поучительным выводам приводят результаты исследования двойного лучепреломления в электрическом поле. Частотная зависимость эффекта Керра, представленная на рис. 6, может быть использована для оценки времени ориентационной релаксации τ дипольных молекул ПБИЦ.

Значения τ , вычисленные по экспериментальным кривым рис. 6 и формуле

$$\frac{\Delta n_{\nu}}{\Delta n_0} = 1 / (1 + 4\pi^2 \nu^2 \tau^2), \quad (10)$$

представлены на рис. 10 в зависимости от частоты $\nu = \omega / 2\pi$. Полученные значения τ весьма велики и соответствуют частицам, линейные размеры которых составляют тысячи ангстрем. То обстоятельство, что τ убывает с увеличением ν , указывает на значительную полидисперсность образцов (широкий набор времен релаксации) и делает мало перспективным количественное определение размеров молекул по релаксационным кривым.

Если эффект Керра определяется дипольной ориентацией молекул, то постоянная Керра K_0 , определяемая формулой (4), связана с электрическими параметрами молекулы при наличии осевой симметрии оптических свойств соотношением [16]:

$$K_0 = \frac{2\pi}{9M} \cdot \frac{N_A}{45} (\gamma_1 - \gamma_2) \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 (3 \cos^2 \alpha - 1), \quad (11)$$

где μ — величина дипольного момента молекулы, составляющего угол α с оптической осью молекулы.

Большое положительное значение K_0 , полученное для растворов полибутилизотиоцианата, означает, что угол α близок к нулю и ось диполя близка к оси наибольшей поляризуемости молекулы. С другой стороны, положительная величина двойного лучепреломления в потоке означает, что направление наибольшей поляризуемости близко к продольной геометрической оси молекулы. Отсюда следует, что ось молекулярного диполя, ответственного за наблюдаемый эффект Керра, направлена вдоль геометрической оси молекулы ($\alpha \approx 0$). Если приписывать молекуле конформацию плоской цепи без вторичной структуры, то указанное направление диполя соответствует ее *цис*-конфигурации (см. рис. 7), поскольку в этом случае попеременно составляющие диполей $C=O$ оказываются взаимно компенсированными. Величина дипольного момента μ может быть определена по отклонению зависимости $\Delta n = f(E^2)$ от линейной, наблюдаемому при больших значениях E (см. рис. 4). Поскольку ориентация в электрическом поле имеет чисто дипольный характер, теоретическая зависимость Δn от

E^2 может быть получена разложением функции Ланжевена [16] в ряд [17]:

$$\frac{\Delta n}{cE^2} = \left(\frac{\Delta n}{cE^2} \right)_{E \rightarrow 0} \left(1 - \frac{2\mu^2 E_0^2}{21k^2 T^2} \right), \quad (12)$$

где E_0 — напряженность поля, действующего на молекулу.

Откладывая на рис. 11 экспериментальные значения $\Delta n / cE^2$ как функцию E^2 , получаем прямую, относительный наклон которой, согласно (11), дает величину:

$$y = \frac{2}{21} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2 \left(\frac{E_0}{E} \right)^2. \quad (13)$$

Отношение E_0 / E зависит от выбора модельной теории и в теории Лоренца определяется формулой (2). Впрочем, для неполярного тетрахлор-

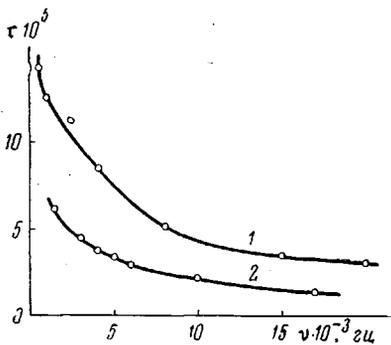


Рис. 10. Зависимость времени релаксации τ для растворов ПБИЦ в тетрахлорметане от частоты:

1 — образец Б; 2 — образец Б₂

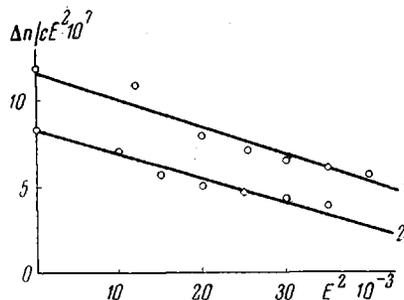


Рис. 11. Зависимость величины $\Delta n / cE^2$ от E^2 для растворов ПБИЦ в тетрахлорметане:

1 — образец Б; 2 — образец Б₂

метана, применяемого нами в качестве растворителя ($\epsilon = 2,3$), различия в величинах E_0 / E , получаемых в разных теориях [18], невелики и практически не имеют значения.

Величины дипольных моментов μ , вычисленные по наклонам прямых рис. 11 с использованием (13) и (2), приведены в столбце 8 табл. 3Б. По порядку величины они близки к значениям μ , полученным для образцов соответствующего молекулярного веса методом диэлектрических измерений [8].

Дипольные моменты молекул ПБИЦ могут быть оценены также сопоставлением данных по двойному лучепреломлению в механическом и электрическом полях. Подставляя значения $\gamma_1 - \gamma_2$, полученные по двойному лучепреломлению в потоке (см. табл. 3), в формулу (11), полагая в ней $\alpha = 0$ и используя экспериментальные значения K_0 (см. табл. 3), находим значения μ , также приведенные в 8 столбце табл. 3А и 9 столбце табл. 3Б. Эти значения несколько превосходят величины, вычисленные по данным рис. 11, однако имеют с ними один порядок.

Существенно, что дипольные моменты молекул, отнесенные к мономерному звену $\mu M_0 / M$, убывают с увеличением молекулярного веса (столбец 9 табл. 3А и столбцы 10 и 11 табл. 3Б). Этот факт уже отмечался в работе [8] и был объяснен ее авторами гипотезой о статистическом наборе присоединений мономеров «голова к голове» и «голова к хвосту».

С учетом всех изложенных выше данных о гидродинамических и оптических свойствах молекул исследуемых полимеров, нам представляется более правильным рассматривать уменьшение $\mu M_0 / M$ с ростом M как проявление гибкости молекулярной цепи, т. е. как следствие отклонения ее формы от палочкообразной.

В соответствии с этим, так же как в работе [9], моделируя молекулу персистентной цепью [15], имеем:

$$\mu^2 = (\mu_0 S)^2 (x - 1 + e^{-x}) / 2, \quad (14)$$

где μ_0 — составляющая дипольного момента мономерного звена вдоль оси молекулы.

Используя полученные выше значения μ , а также величины M (см. табл. 1) и $S = 1300$, по формуле (14) находим дипольный момент μ_0 (столбец 10 табл. 3А и столбцы 12 и 13 табл. 3Б). Среднее значение $\mu_0 = 0,7 D$ по порядку величины соответствует связи $C=O$.

Заметим также, что зависимость μ от M , экспериментально найденная в работе [8], может быть использована для независимого определения персистентной длины молекулы a и, соответственно, S . Обработка экспериментальных данных работы [8] по формуле (13) приводит к значению $S = 900$, что качественно согласуется с величиной, полученной нами и приведенной в табл. 3Б.

Таким образом, совокупность всех рассмотренных экспериментальных данных показывает, что конформация молекул ПБИЦ в слабополярных растворителях соответствует модели червеобразной цепи, жесткость и упорядоченность структуры которой, определенные различными методами, оказываются близкими к жесткости и упорядоченности молекул синтетических полипептидов, имеющих вторичную структуру α -спирали.

Приведенные выше экспериментальные данные и их анализ показывают, что выводы ряда авторов [1, 2, 6—8] о палочкообразной форме молекул ПБИЦ справедливы для образцов достаточно низкого молекулярного веса, растворенных в слабополярных растворителях. С увеличением молекулярного веса полимера проявляется гибкость молекулярных цепей и наилучшей моделью для описания их конформационных свойств является червеобразная цепь с большой персистентной длиной.

Для всех известных полимеров с жесткими цепными молекулами характерно наличие вторичных внутримолекулярных структур. В этих структурах конформация основной цепи укрепляется дополнительными взаимодействиями, возникающими между отдельными атомами молекулы и их группами. Для производных целлюлозы [10], нуклеиновых кислот [19] и полипептидов [20, 9] такие взаимодействия осуществляются водородными связями. В случае лестничных полифенилсилоксанов [21] эту роль выполняют истинные химические связи $Si-O$, соединяющие две параллельные силоксановые цепи поперечными мостиками.

Химическое строение исследуемых здесь молекул полиизоцианатов сходно со строением полипептидных молекул, однако отличается от последних наличием бокового радикала при азоте, замещающего атом водорода, и отсутствием $-CHR$ -групп в основной цепи молекулы. Первая особенность (т. е. отсутствие связи $N-H$) исключает возможность существенного влияния внутримолекулярных водородных связей на конформацию молекул полиизоцианата.

Зато вторая может иметь решающее значение в стабилизации жесткости молекулярной цепи. Действительно, поскольку пептидные связи в молекуле полиизоцианата не разделены метиленовыми группами, хорошо известное правило компланарности всех связей внутри одной пептидной

группы $-C-NR-$ может распространяться на каждую соседнюю пару пептидных групп, обеспечивая жесткую плоскую конформацию всей цепи. При этом резонансное взаимодействие каждого атома N распространяется на обе смежные с ним карбонильные группы, придавая связям $C-N$ жесткость сопряженных связей [7].

Таким образом, полиизоцианаты представляют уникальный случай, когда исключительно большая жесткость формы и высокая степень внутри-

молекулярной упорядоченности цепной молекулы обусловлены не вторичной структурой, а истинной скелетной жесткостью ее одноэтажной цепи.

Вместе с тем, в формировании указанных свойств существенную роль играет и строение бокового радикала при атоме азота. Замена алкильного радикала на ароматический, как мы видели, приводит к резкой потере жесткости цепи и к полному ее сворачиванию. Причину этого можно искать как в ослаблении резонансного взаимодействия в системе азот — карбонил за счет влияния фенильного цикла, так и в стерическом отталкивании соседних толильных радикалов, приводящем к отклонению от компланарной структуры основной цепи. Более основательное выяснение этого весьма существенного факта требует дальнейшего изучения конформационных свойств молекул ряда полиизоцианатов, отличающихся структурой боковых групп.

Некоторого отклонения от идеально плоской конформации цепи можно ожидать и в случае алкилизоцианатов за счет стерических помех боковых алифатических радикалов. При этом возможно образование правильной спиральной структуры, сохраняющей высокую степень упорядоченности структурных элементов и осевую симметрию молекулярных свойств.

Из двух возможных плоских конфигураций, представленных на рис. 7, как уже указывалось, наблюдаемому положительному знаку эффекта Керра соответствует *цис*-форма. Эта же структура хорошо согласуется с найденными экспериментально проекциями длины (2Å) и дипольного момента ($\mu_0 = 0,7 D$) мономерного звена на ось молекулы.

Если исходить из конформации спирали, то при надлежащем выборе ее геометрических параметров указанным выше экспериментальным данным может удовлетворить и *цис*-структура цепи.

Весьма существенным и мало исследованным представляется вопрос о роли растворителя в наблюдаемых уникальных свойствах растворов полиизоцианатов.

Как уже указывалось, при растворении в неполярном диоксане ПТИЦ при достаточно больших концентрациях образовывал молекулярные агрегаты с упорядоченной структурой, которые полностью разрушались в полярном бромформе при тех же концентрациях полимера.

ПБИЦ растворим лишь в неполярных и слабополярных растворителях, где обладает описанными выше свойствами. Хотя растворы были устойчивыми и их свойства изучались при весьма низких концентрациях, возможность образования упорядоченных молекулярных агрегатов и в этом случае нельзя считать исключенной.

В столь сильном растворителе, как дихлоруксусная кислота, ПБИЦ легко растворяется, однако это растворение сопровождается не только исчезновением уникальной молекулярной структуры, но приводит также к сильной деструкции и разложению полимера.

Представляется очевидным, что для более полного решения поставленных вопросов необходимо дальнейшее исследование конформационных свойств молекул полиизоцианатов с применением тщательно фракционированных образцов и с широкой вариацией условий их взаимодействия с растворителем.

Выводы

1. Произведены вискозиметрические, седиментационно-диффузионные, динамооптические и электрооптические исследования растворов политолилизацианата (ПТИЦ) и полибутилизоцианата (ПБИЦ).

2. Полученные данные показывают, что гидродинамические и электрооптические свойства молекул ПТИЦ в бромформе типичны для гибких цепных молекул полимеров без упорядоченной вторичной структуры. Соответствующей им конформацией является конформация статистически свернутого клубка, для которого размеры сегмента Куна лежат в пределах 5—10 мономерных звеньев.

3. Оптические и электрические свойства растворов ПБИЦ в неполярных растворителях весьма резко отличаются от соответствующих свойств гибких цепных полимеров. Огромная величина анизотропии, наблюдаемая как в потоке, так и в электрическом поле, а также дисперсия эффекта Керра в низкочастотной области указывают на большую жесткость молекулярной цепи и высокую степень ориентационного порядка составляющих ее звеньев.

4. Используя экспериментальные данные по гидродинамическим свойствам растворов ПБИЦ, можно показать, что при молекулярном весе в несколько десятков тысяч и ниже форма молекул в растворе практически подобна прямолинейному стержню, длина которого составляет 2Å на одно мономерное звено. Такой форме соответствует плоская *цис*-структура молекулярной цепи ПБИЦ.

5. С возрастанием молекулярного веса проявляется некоторая гибкость молекулярной цепи. Она может быть оценена количественно по гидродинамическим данным, а также по эффекту формы в двойном лучепреломлении. Полученное при этом значение персистентной длины молекулы ПБИЦ $a = 1300 \text{Å}$ соответствует жесткости молекул синтетических полипептидов в спиральной конформации.

6. Большая положительная величина постоянной Керра, с учетом положительного по знаку эффекта Максвелла, означает, что направление молекулярного диполя совпадает с продольной осью молекулы. Эти свойства вполне соответствуют плоской *цис*-конформации цепи и исключают возможность плоской *транс*-структуры.

7. Оптическая анизотропия молекул и их дипольные моменты, вычисленные из экспериментальных данных, весьма велики и по порядку величины соответствуют значениям, полученным для синтетических полипептидов в конформации α -спирали.

8. Величины дипольных моментов молекул с применением теории электрооптических свойств персистентных цепей позволяют определить μ_0 — проекцию дипольного момента мономерного звена на ось молекулы. Полученное среднее значение $\mu_0 = 0,7 \cdot 10^{-18} \text{ cgs}$ соответствует плоской *цис*-конформации молекулярной цепи ПБИЦ.

9. В отличие от других известных полужестких цепных молекул исключительные конформационные свойства молекул ПБИЦ вызваны не вторичной структурой, а истинной скелетной жесткостью цепи, связанной с резонансным взаимодействием ее соседних пептидных групп. Замена алкильного радикала на ароматический приводит к нарушению уникальной структуры молекулы.

Физический институт Ленинградского университета Поступила в редакцию
Институт высокомолекулярных соединений 5 X 1967
АН СССР
Институт химии
высокомолекулярных соединений АН УССР

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Shashoua, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3156, 1959.
2. V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 886, 1960.
3. G. Natta, J. Di Pietro, M. Cambini, Makromolek. Chem., 56, 200, 1962.
4. J. Furukawa, S. Yamashita, Makromolek. Chem., 85, 80, 1965.
5. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спириин, Р. И. Дрягилева, Докл. АН СССР, 171, 1105, 1966.
6. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
7. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A3, 933, 1965.
8. H. Yu, A. J. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
9. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1093, 1104, 1965; 8, 662, 1466, 1966.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
11. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 26, 1394, 1943.
12. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940.

13. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
14. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.
15. O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., **68**, 1106, 1949.
16. П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, М., ОНТИ, 1936.
17. С. Т. О'Конски, К. Yoshioka, W. H. Orttung, J. Phys. Chem., **63**, 1558, 1959.
18. L. Onsager, J. Chem. Phys., **58**, 1486, 1936.
19. F. H. Crick, J. D. Watson, Proc. Roy. Soc., **A233**, 80, 1954.
20. L. Pauling, R. Corey, H. Branson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **37**, 205, 235, 1951.
21. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A9**, 3, 1967.

**DYNAMOOPTIC AND ELECTROOPTIC BEHAVIOR, RIGIDITY
AND CONFORMATION OF POLYISOCYANATE MOLECULES IN SOLUTIONS**

*V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rumtsev,
L. N. Andreeva, Yu. P. Getmanchuk, Yu. L. Spirin, R. I. Dryagileva*

Summary

Hydrodynamic, dynamooptic and electrooptic behavior of poly-*p*-tolylisocyanate (PTIC) and poly-*p*-butylisocyanate (PBIC) in solutions has been studied. PTIC molecules have random coil conformation, their chain flexibility corresponds to typical synthetic polymers. Optical behavior of PBIC solutions in nonpolar solvents shows that its chain conformation is close to weakly bended rod and the chain is characterized with high orientation order of monomer units. Using model of persistent chains optical anisotropy, dipole moments and persistent length of PBIC molecule, projection of monomer unit dipole moment on macromolecular axis have been calculated. The obtained values close to ones for synthetic polypeptides in α -helix conformation. The most probable conformation of PBIC molecule in nonpolar medium is flat *cis*-chain which rigidity is due to resonance interaction of adjacent peptide groups.
