

**К ВОПРОСУ О СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ  
И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ ПОЛИБУТИЛИЗОЦИАНАТА  
В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

***И. Н. Штениникова, Т. В. Дякина, Ю. П. Гетманчук***

Изучение гидродинамических [1], электрооптических и оптических [2—5] свойств растворов полибутилизоцианата (ПБИЦ) показало, что молекулы этого полимера обладают большой скелетной жесткостью и высокой степенью ориентационного порядка в расположении мономерных звеньев.

Указывалось также [4], что в сильно полярном растворителе — дихлоруксусной кислоты (ДХУК) — ПБИЦ легко растворяется, но при растворении уникальная высокоупорядоченная структура молекул ПБИЦ исчезает.

Для выяснения вопроса, происходит ли при этом разрушение внутримолекулярной упорядоченности молекул или деструкция полимера с сохранением конформационных особенностей молекул, была выполнена настоящая работа.

Проведены измерения двойного лучепреломления в потоке и характеристических вязкостей образца ПБИЦ в дихлоруксусной кислоте, тетрахлорметане и ряде смешанных растворителей. Измеряемая при этом оптическая анизотропия раствора отражает степень упорядоченности в молекуле (ориентационный порядок в расположении ее структурных элементов).

Таблица 1

**Зависимость оптических и гидродинамических свойств растворов ПБИЦ от состава смешанного растворителя тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота**

Растворитель	Концентрация раствора $c \cdot 10^2$ , $\text{г}/\text{см}^3$	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{12}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$
Тетрахлорметан	0,2	6 250	250	26
Бензол	—	—	212	20
Циклогексан	—	—	280	22,2
ДХУК	0,2	1,0—0,6	8—14	0,1
Тетрахлорметан и ДХУК (1 : 1) (из ДХУК)	0,1	0	—	—
Тетрахлорметан и ДХУК (1 : 1) (из $\text{CCl}_4$ )	0,1	5,8	25,5	—
Тетрахлорметан и ДХУК (8 : 2) (из ДХУК)	0,05	0	0	—

В работе использовали нефракционированный образец ПБИЦ, полученный по описанной ранее методике [4]. Его молекулярный вес  $M = 2,46 \cdot 10^5$  определен по коэффициентам поступательной диффузии и седиментации в двух растворителях: в циклогексане и тетрахлорметане — с использованием значения плотности полимера  $\rho = 1,113 \text{ г}/\text{см}^3$ . При этом вязкости растворов определяли в капиллярных вискозиметрах с временами истечения растворителей  $\tau_{\text{дхук}} = 219$  сек.,  $\tau_{\text{CCl}_4} = 53,4$  сек. при  $21^\circ$ .

Двойное лучепреломление в потоке всех растворов измерено в титановом динамооптиметре [6] с внутренним ротором, высота ротора 3 см, величина зазора между ротором и статором — 0,054 см. Измерения были выполнены для растворов полимера при концентрациях  $0,2 \cdot 10^{-2}$ ,  $0,1 \cdot 10^{-2}$  и  $0,05 \cdot 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ . При этом для измерения двойного лучепреломления в тетрахлорметане был использован слайдный компенсатор с разностью хода  $0,125 \lambda$ , а для растворов в дихлоруксусной кислоте —  $0,033 \lambda$ .

Двойное лучепреломление  $\Delta n$  ПБИЦ во всех использованных растворителях положительно и в области градиентов скорости потока  $g \leq 1000 \text{ сек}^{-1}$  линейно зависит от  $g$ . Полученные для конечных концентраций полимера в различных растворителях значения приведенного двойного лучепреломления  $\Delta n/g(\eta_{\text{отн}} - 1)\eta_0$  и относительных вязкостей  $\eta_{\text{отн}} (\eta_0 — \text{вязкость используемых растворителей})$  приведены в табл. 1 и 2. Как и для

Таблица 2

Зависимость оптических и гидродинамических характеристик растворов ПБИЦ от состава смешанного растворителя и времени с момента приготовления раствора

Растворитель	$c \cdot 10^2, \text{г}/\text{см}^3$	Время с момента приготовления, часы	$\eta_{\text{отн}}$	$\frac{\Delta n}{g} \cdot 10^{12}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$
Тетрахлорметан	0,1 0,1	— —	6,626 6,741	2140 2140	390 380
Тетрахлорметан и ДХУК (99 : 1)	0,1 0,1 0,1 0,1 0,1 0,1	2 24 65 113 312 2880	6,011 6,033 6,033 6,250 6,250 2,673	1560 1560 1300 1300 1450 400	317 317 263 263 285 246
Тетрахлорметан * и ДХУК (99,5 : 0,5)	0,05	2904	1,67	158	200

\* Раствор в тетрахлорметане и ДХУК (99 : 1), разбавленный тетрахлорметаном.

ранее исследованного полимера ПБИЦ [4], двойное лучепреломление в тетрахлорметане образца ПБИЦ положительно и по абсолютной величине сравнимо с двойным лучепреломлением синтетического полипептида соответствующего молекулярного веса в спиральной конформации — полиг- $\gamma$ -бензилглутамата (П- $\gamma$ -БГ). Аналогичный результат получается и в других

Таблица 3

Зависимость гидродинамических и оптических свойств растворов ПБИЦ от состава смешанного растворителя тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота

Растворитель	$\Delta n/g \cdot 10^{12}$	$\eta_{\text{отн}}$	$\frac{\Delta n}{g(\eta - \eta_0)} \cdot 10^{10}$
Тетрахлорметан	6 250	27,4	244
Тетрахлорметан и ДХУК (99,5 : 0,5)	5 700	23,4	263

растворителях: в циклогексане и в бензоле (табл. 1). Большая величина анизотропии, наблюдаемой в потоке растворов ПБИЦ, указывает на высокую степень ориентационного порядка составляющих макромолекулу звеньев [4, 6, 7].

В ДХУК, в растворе такой же концентрации полимера, величина двойного лучепреломления уменьшалась в десятки раз (табл. 1). Это уменьшение оптической анизотропии раствора сопровождается понижением приведенной вязкости раствора  $\eta_{\text{уд}}/c$  с изменением состава смешанного растворителя, причем растворы были получены при соединении двух исходных растворов одинаковой концентрации полимера в чистом тетрахлорметане и дихлоруксусной кислоте (рис. 1, a). Аналогичное уменьшение оптической анизотропии раствора и приведенной вязкости при добавлении полярного растворителя — ДХУК — наблюдалось [8] для

растворов синтетического полипептида — П- $\gamma$ -БГ. В последнем случае изменение оптических и гидродинамических свойств вызвано конформационным переходом макромолекул П- $\gamma$ -БГ из спиральной конформации в ковалентную статистическую клубку.

Было высказано предположение [5], что уменьшение вязкости раствора ПБИЦ в тетрахлорметане при добавке малого количества трифторуксусной кислоты происходит также вследствие конформационного пре-

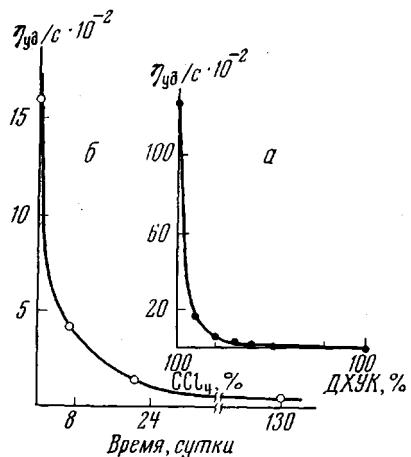


Рис. 1. Зависимость  $\eta_{ud} / c$  раствора ПБИЦ от состава смешанного растворителя тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота (а) и от времени в смешанном растворителе тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота (90 : 10) (б);  $c = 0,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$

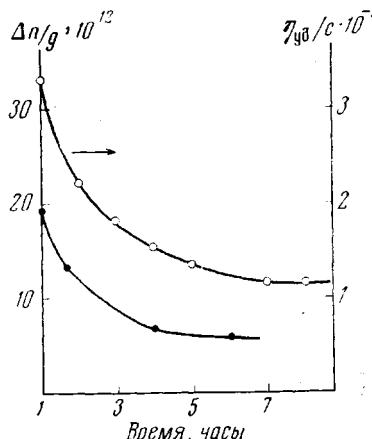


Рис. 2. Зависимость  $\Delta n / g$  и  $\eta_{ud} / c$  раствора ПБИЦ в смешанном растворителе тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота (1 : 1) от времени;  $c = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$

вращения макромолекул, как и для полипептидов. Однако полученные нами экспериментальные данные показывают, что уменьшение оптической анизотропии и вязкости растворов ПБИЦ при добавлении ДХУК является необратимым изменением оптических и гидродинамических свойств растворов.

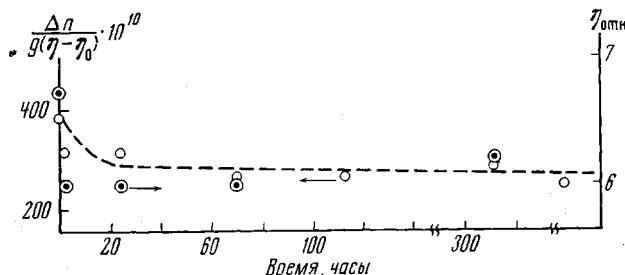


Рис. 3. Зависимость  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  и  $\eta_{отн}$  раствора ПБИЦ в смешанном растворителе тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота (99 : 1) от времени;  $c = 0,1 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$ . Точки на оси ординат соответствуют параметрам в чистом  $CCl_4$

В работе использовали растворы ПБИЦ разного способа приготовления: в раствор в ДХУК добавляли тетрахлорметан и наоборот — в раствор в тетрахлорметане добавляли ДХУК. При этом свойства растворов в смешанном растворителе одного и того же состава не были одинаковы. В первом случае (табл. 1) величины  $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$  и  $\eta_{отн}$  оставались такими же, как и в ДХУК, во втором — двойное лучепреломление и вязкость

раствора в первый момент были значительно выше, чем в растворе в чистой ДХУК, а затем убывали во времени (рис. 1, б и 2).

При добавлении в раствор ПБИЦ в тетрахлорметане 0,5 вес.% ДХУК величина  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  остается практически неизмененной (табл. 3). ДХУК, добавленная в количестве 1%, также вызывает изменения свойств раствора ПБИЦ, как и при добавлении 20, 50% ДХУК, но в меньшей степени (рис. 3) (величина  $\Delta n/g(\eta - \eta_0)$  убывает на 20—40% (табл. 2)).

Разбавление раствора ПБИЦ в смешанном растворителе чистым тетрахлорметаном и доведение содержания ДХУК в растворе снова до 0,5% не восстанавливает оптические и гидродинамические характеристики растворов (табл. 2).

Таким образом, добавление более чем 1% ДХУК в растворы ПБИЦ в тетрахлорметане вызывает необратимое уменьшение приведенного двойного лучепреломления и приведенной вязкости.

Тот факт, что начальная степень упорядоченности в молекуле и ее размеры не восстанавливаются при добавлении тетрахлорметана, означает, что в молекулах ПБИЦ происходит не конформационный переход при неизменном молекулярном весе, а разрушение молекул.

Авторы выражают глубокую благодарность В. Н. Цветкову за обсуждение результатов настоящей работы.

### Выводы

1. Проведены измерения двойного лучепреломления и характеристических вязкостей образца полибутилизоцианата (ПБИЦ) в дихлоруксусной кислоте, тетрахлорметане и в ряде смешанных растворителей (тетрахлорметан — дихлоруксусная кислота) для выяснения вопроса о стабильности структуры молекул ПБИЦ.

2. Показано, что при добавлении в раствор ПБИЦ в тетрахлорметане дихлоруксусной кислоты происходит необратимое уменьшение оптической анизотропии и вязкости раствора. Начальная степень упорядоченности в молекуле и ее размеры не восстанавливаются, если молекулы ПБИЦ переводятся в раствор в тетрахлорметане.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VII 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
2. N. S. Schneider, S. Furusaki, R. W. Lenz, J. Polymer Sci., A3, 933, 1965.
3. H. Yu, A. J. Berg, L. I. Fetter, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., А10, 2432, 1968.
5. A. J. Berg, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
6. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Фрейнель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., А9, 1583, 1967.