

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 5

УДК 541.64:539.107

## КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЖЕСТКОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИТОЛИЛИЗОЦИАНАТА

*М. Г. Витовская, И. Н. Штеникова, Э. П. Астапенко,  
Т. В. Пекер*

Показано, что гидродинамические свойства (характеристическая вязкость, поступательная диффузия и седиментация), конформация и равновесная жесткость макромолекул полигиалилизоцианата (ПТИЦ) резко отличаются от свойств полигиалилизоцианатов и являются типичными для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях. Длина сегмента Куна для ПТИЦ, определенная из вискозиметрических и диффузионных данных, равна 13–16 Å. Причиной различия может быть ослабление резонансного взаимодействия атомов и карбонилов соседних пептидных групп в цепях ПТИЦ вследствие наличия в них ароматических циклов.

В работах [1–3] было показано, что для полигиалилизоцианатов характерна большая равновесная жесткость и кристаллоподобная упорядоченность макромолекулярной структуры. В зависимости от длины макромолекулярные цепочки полигиалилизоцианатов имеют конформацию слабоизогнутого стержня либо червеобразного клубка.

В то же время предварительные исследования [1, 2], проведенные с нефракционированным образцом полигиалилизоцианата (ПТИЦ) с ароматическим циклом в боковой группе, показали, что его динамо- и электрооптические свойства не соответствуют жесткоцепным полимерам, а типичны для гибкоцепных молекул.

В данной работе изучали гидродинамические свойства (характеристическую вязкость, поступательную диффузию и седиментацию) макромолекул ПТИЦ в зависимости от их макромолекулярного веса. Экспериментальные данные использовали для количественной оценки равновесной жесткости и конформации цепей ПТИЦ.

Исходный образец ПТИЦ был синтезирован в ИХВС АН УССР по методу, описанному в работах [4, 5].

Образец ПТИЦ  $M_{sp}=5,7 \cdot 10^4$  фракционировали на шесть фракций из 0,3%-ного раствора в ацетоне дробным осаждением метанолом. Исследования проводили в ацетоне при 24°. Диффузию и седиментацию исследовали с использованием поляризационно-интерферометрической оптики [6–8]. Инкремент показателя преломления ПТИЦ в ацетоне  $\delta n/\delta c=0,24$ . Молекулярные веса фракций рассчитывали по формуле Сведберга из значений коэффициентов диффузии  $D_0$  и седиментации  $S_0$  с учетом экстраполяции к условиям бесконечного разбавления (таблица).

Из таблицы видно, что интервал молекулярных весов фракций ПТИЦ невелик ( $3,2 \cdot 10^4 < M \leq 1,5 \cdot 10^5$ ). В случае полибутилизоцианата (ПБИЦ) в этой области  $M$  наблюдалось [3] отступление гидродинамических характеристик (особенно  $[\eta]$ ) от свойств гауссовых цепей.

Логарифмические графики зависимостей  $[\eta]$ ,  $D_0$  и  $S_0$  от  $M$  (рис. 1) описываются уравнениями:  $[\eta]=1,7 \cdot 10^{-3} M^{0,81}$ ;  $D_0=1,8 \cdot 10^{-3} M^{-0,63}$ ;  $S_0=-2,2 \cdot 10^{-14} M^{0,37}$ .

Значения экспонент в этих условиях, а также абсолютные значения  $[\eta]$  (при одинаковом  $M$ ) для ПТИЦ существенно меньше, чем для ПБИЦ [3].

и характерны для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях. Об этом также может свидетельствовать близость гидродинамического параметра  $A_0 = D_0 \eta_0 T^{-1} (M[\eta])^{1/2} = (3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$  эрг/град к теоретическому [9] значению  $A_0 = K P_0^{-1} \Phi_0^{1/2} = 3,7 \cdot 10^{-10}$  эрг/град (при гидродинамическом параметре  $P_0 = 5,1$ ;  $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{21}$  моль<sup>-1</sup> и  $K = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/град). Полученные результаты находятся в соответствии с малой величиной сегментной анизотропии и постоянной Керра  $K$  для нефрак-

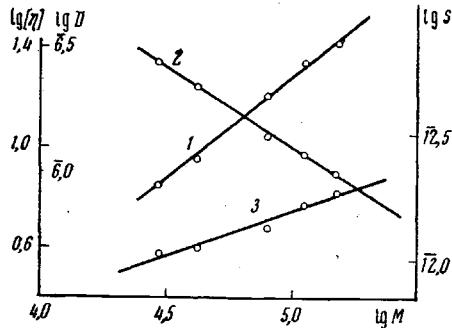


Рис. 1. Зависимость  $\lg [\eta]$  (1);  $\lg D_0$  (2) и  $\lg S_0$  (3) от  $\lg M$  для ПТИЦ в ацетоне

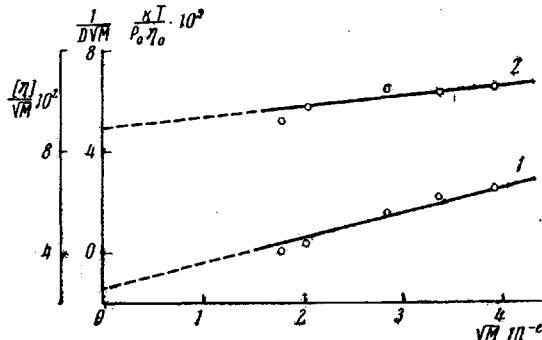


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]/M^{1/2}$  (1) и  $1/D_0 M^{1/2} kT/P_0 \eta_0$  (2) от  $M^{1/2}$  для ПТИЦ в ацетоне

ционированного ПТИЦ [2]. Поэтому к молекулярной интерпретации гидродинамических данных и определению на их основе скелетной жесткости цепей ПТИЦ следует подходить с точки зрения свойств гибких цепных молекул, конформационные характеристики которых описываются, как известно, моделью гауссова клубка. Количественное определение жесткости таких макромолекул проводили с использованием процедур [10, 11], позволяющих исключить влияние объемных эффектов на величину  $[\eta]$  и поступательное трение  $D_0$  экстраполяцией результатов на область пре-

#### Гидродинамические характеристики молекул ПТИЦ в ацетоне

$M_{SD} \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_0 \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$S_0 \cdot 10^{13}$	$A_0 \cdot 10^{10}, \text{ эрг/град}$
1,52	0,26	10	18,7	3,98
1,12	0,21	12	16,5	3,96
0,80	0,16	14	13,4	3,75
0,42	0,09	22	11,0	3,88
0,32	0,07	28	10,6	4,06
$A_0 = (3,9 \pm 0,1)$				

дельно низких молекулярных весов. На рис. 2 приведены построения величин  $1/D_0 M^{\eta_1} kT/P_0 \eta$  (прямая 2) и  $\eta/M^{\eta_1}$  (прямая 1) от  $M^{\eta_1}$ . Экспериментальные точки соответствуют линейным зависимостям, определяемым выражениями [10, 11]

$$\frac{1}{D_0 M^{\eta_1}} \frac{kT}{P_0 \eta_0} = \left( \frac{\lambda}{M_0} A \right)^{\eta_1} + 2B_1 M^{\eta_1}$$

$$\frac{[\eta]}{M^{\eta_1}} = \Phi_0 \left( \frac{\lambda}{M_0} A \right)^{\eta_1} + 0,51 \Phi_0 B_2 M^{\eta_1},$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $\Phi_0 = 2,8 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>,  $P_0 = 5,1$ ;  $B_1$  и  $B_2$  — параметры термодинамического взаимодействия,  $M_0$  — молекулярный вес мономерного звена,  $\lambda$  — проекция длины звена на направление основной цепи,  $A$  — длина сегмента Куна.

Используя эти уравнения, получаем значения  $A$  (характеризующие жесткость цепи), равные  $A_\eta = (13 \pm 1)$  Å — из вискозиметрии и  $A_D = (16 \pm 1)$  Å из поступательного трения. Число мономерных звеньев в сегменте  $S_\eta = 6,5$  и  $S_D = 8$ . При вычислении  $A$  было использовано значение  $\lambda = 2$  Å, рассчитанное в предположении от плоской цис-конфигурации звеньев в цепи и подтвержденное экспериментально для ПБИЦ [3].

Полученные значения  $A$  и  $S$  для ПТИЦ почти на два порядка меньше соответствующих величин для ПБИЦ [3] ( $A \approx 1000$  Å и  $S \approx 500$ ) и количественно совпадают с жесткостью обычных гибкоцепных полимеров типа полистирола ( $A = 20$ ,  $S = 8$ ) или полиметилметакрилата ( $A = 15$ ,  $S = 6$ ) [9].

Таким образом, несмотря на общность химического строения основной цепи, конформационные характеристики и жесткость молекулярных цепей ПБИЦ и ПТИЦ резко различаются. Причиной этого различия может быть ослабление резонансного взаимодействия атомов азота и карбонилов соседних пептидных групп (обусловливающего высокую жесткость цепей ПБИЦ) в молекулах ПТИЦ из-за наличия в них ароматических циклов, что было подтверждено для этих полимеров данными ИК-спектроскопии [12].

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Д. Спирин, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
2. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., A15, 566, 1974.
4. V. E. Shashoua, W. Sweeny, R. F. Tietz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 866, 1960.
5. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Драгилева, Сб. Химия и физико-химия полиуретанов, «Наукова думка», 1968, стр. 84.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
7. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 1249, 1967.
8. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A13, 255, 1971.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
10. J. W. G. Cowie, S. Bywater, Polymer, 6, 197, 1965.
11. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955; 36, 3123, 1962.
12. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.