

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

1975

№ 9

УДК 541.64:539.107

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИХЛОРГЕКСИЛИЗОЦИАНАТА

*М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штениникова,
А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева,
Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков*

Методами вискозиметрии и седиментационно-диффузионного анализа изучены гидродинамические свойства разбавленных растворов фракций полихлоргексилизоцианата в тетрахлорметане в интервале молекулярных масс $1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$. Совокупность полученных молекулярных характеристик свидетельствует о значительной термодинамической жесткости молекул полихлоргексилизоцианата, которая хотя и уступает жесткости макромолекул полибутилизоцианата, но остается намного выше жесткости молекул политолилизоцианата.

Изучение конформационных свойств молекул полизоцианатов представляет интерес с точки зрения природы жесткости цепных молекул. Наиболее подробно различными методами были исследованы молекулярные свойства полибутилизоцианата (ПБИЦ) [1-8]. Количественно доказана весьма высокая жесткость и упорядоченность строения молекулярных цепей ПБИЦ, сравнимая с жесткостью и упорядоченностью молекул синтетических полипептидов, имеющих вторичную α -спиральную структуру молекул. Высокая степень внутримолекулярного порядка позволяет рассматривать молекулы ПБИЦ как кристаллоподобные [9]. Аналогичные свойства были обнаружены у полигексилизоцианата [10].

В то же время оказалось, что политолилизоцианат (ПТИЦ) с ароматическими привесками при атомах азота по своим конформационным [11] и оптическим [3, 9] свойствам является обычным гибкоцепным полимером. Причиной столь резкого падения жесткости в цепях ПТИЦ по сравнению с полиалкилизоцианатами, по-видимому, является ослабление резонансного взаимодействия между карбонильными группами и атомами азота в цепи с соответствующим нарушением компланарности валентных связей в амидной группе [3, 12]. Таким образом, жесткость полизоцианатов может существенно изменяться при изменении структуры бокового радикала.

В связи с изложенным в данной работе, изучено влияние строения боковых групп на конформацию и жесткость молекулярных цепей полизоцианатов. Объектом изучения служил гомологический ряд полихлоргексилизоцианата (ПХГИЦ). Боковыми радикалами ПХГИЦ являются линейные алифатические цепочки из шести атомов углерода, содержащие на концах анизотропную и полярную связи C—Cl. Исследованы характеристические вязкости [η], коэффициенты поступательной диффузии D и флотации S_0 фракций ПХГИЦ в тетрахлорметане (TXM). Данные эксперимента (в зависимости от молекулярной массы) использованы для получения количественных сведений о равновесной жесткости и конформациях молекул ПХГИЦ.

Мономер 6-ХГИЦ был получен по методике, описанной в [13], с использованием 4,4'-дифенилметандизоцианата. Содержание основного вещества по титрованию изоцианатных групп и по газохроматографическому анализу составляло 99,99 и 99,98%. Полимеризацию проводили в растворе ДМФ под действием NaCN и по методике [10].

Полимер дважды переосаждали, и выход его составлял 82%. Исходный образец расфракционировали методом дробного осаждения из раствора в бензole метанолом. Молекулярные массы фракций M_{SD} определяли седиментационно-диффузионным анализом в ТХМ с использованием парциального удельного объема $v=0,795 \text{ см}^3/\text{г}$. Коэффициенты диффузии измеряли на поляризационном диффузометре [14] при концентрации растворов $c=0,07 \text{ г}/\text{дл}$, инкремент показателя преломления $\partial n/\partial c = 0,061 \pm 0,002 \text{ см}^3/\text{г}$. Опыты по флотации фракций ПХГИЦ в ТХМ ($\rho_{\text{полимера}} < \rho_{\text{растворителя}}$) проведены на ультрацентрифуге G-120 (Будапешт), оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [15, 16]. Процесс флотации изучали при скорости вращения ротора $40 \cdot 10^3 \text{ об}/\text{мин}$. Для формирования границы использовали насыщающую кювету капиллярного типа с двухсекторным полиамидным вкладышем высотой 1,2 см. Коэффициенты флотации рассчитывали по максимуму диаграмм.

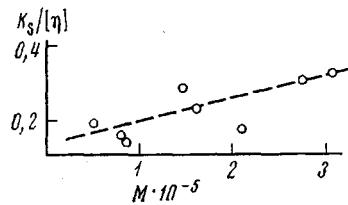


Рис. 1

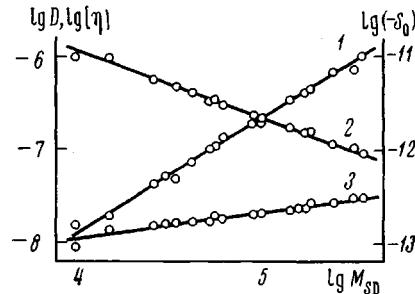


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость параметра $K_s/[\eta]$ от молекулярной массы

Рис. 2. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg D$ (2) и $\lg (-S_0)$ (3) от $\lg M_{SD}$

Исследование концентрационной зависимости коэффициентов флотации проводили для восьми фракций ПХГИЦ. Концентрационная зависимость коэффициентов флотации описывается уравнением $1/S = (1/S_0) \cdot (1 + K_s c)$, $K_s = \gamma[\eta]$, где γ – параметр концентрационной зависимости, который, возможно, несколько уменьшается с понижением молекулярной массы (рис. 1). Среднее значение параметра $\gamma_{\text{ср}} = 0,22$ оказывается весьма низким и согласуется с высокой протекаемостью молекул ПХГИЦ вследствие повышенной скелетной жесткости этих макромолекул.

Для остальных фракций значения S_0 определяли по вышеупомянутой формуле с использованием $\gamma_{\text{ср}}$ и вискозиметрических данных. Значения коэффициентов диффузии D и флотации S_0 , экстраполированные на бесконечное разбавление ($c \rightarrow 0$), и вычисленные M_{SD} , а также характеристические вязкости $[\eta]$, измеренные в вискозиметре Остwalda (время течения растворителя $\tau_0 = 53,4$ сек.), приведены в таблице.

Исследованный полимер-гомологический ряд ПХГИЦ охватывает интервал $M = 1 \cdot 10^4 - 3,1 \cdot 10^5$. На рис. 2 в логарифмическом масштабе даны зависимости $[\eta]$, D и S_0 от M_{SD} фракций. В исследованном интервале молекулярных масс эти зависимости являются линейными и описываются уравнениями: $[\eta] = 1,29 \cdot 10^{-4} M^{1,26}$; $D = 9,2 \cdot 10^{-4} M^{-0,73}$; $-S_0 = 9,8 \cdot 10^{-15} M^{0,2}$.

Значения экспонент a и b в уравнениях для $[\eta]$ и D соответственно (столь же большие, как и для ПБИЦ [8]) свидетельствуют о высокой скелетной жесткости и упорядоченности молекулярных цепей ПХГИЦ и слабом их гидродинамическом взаимодействии. Среднее значение гидродинамического параметра $A_0 = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ эрг}/\text{град}$ (таблица) несколько выше обычно наблюдаемого значения $3,4 \cdot 10^{-10}$. Аналогичная ситуация наблюдалась и в других изоцианатах: ПБИЦ – $A_0 = (4,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$, ПТИЦ – $A_0 = (3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$, а также при изучении поли- γ -бензилглютамата [17].

Поскольку верхний предел молекулярных масс фракций ПХГИЦ недостаточно высок ($M_{\text{макс}} = 3 \cdot 10^5$), в зависимости $[\eta]$, D и $-S_0$ от M не наблюдается отклонения от линейности в сторону уменьшения a и b , как это имело место для ПБИЦ [8] в области $M > 5 \cdot 10^5$, что указывало на приближение конформаций цепей к червеобразному статистическому клубку с заметным гидродинамическим взаимодействием. В рассматриваемой области молекулярных масс конформация молекул ПХГИЦ должна быть, таким образом, отлична от клубкообразной и соответствовать более вытянутой

форме — эллипсоидальной или палочкообразной. В какой мере этот факт имеет место, будет видно, если к обработке гидродинамических данных для ПХГИЦ применить модель эквивалентного эллипса с соотношением осей $p=H/Q$ (H — наибольшая, Q — наименьшая ось). При этом очевидно, что принятая модель должна быть тем более адекватной, чем ниже молекулярная масса макромолекулы и чем менее она свернута в силу своей жесткости. Если исключить возможность сольватации молекул растворителя полимером и считать, что объем и масса эквивалентного эллипса соответствуют объему и массе макромолекулы, то для вытянутых эллипсоидальных частиц должно выполняться соотношение $H=(6p^2\bar{v}M/\pi N_A)^{1/3}$. Степень асимметрии p может быть найдена из значений

Гидродинамические характеристики фракций ПХГИЦ в зависимости от молекулярной массы

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$D \cdot 10^7$, см ² /сек	$-S_0 \cdot 10^{10}$, сек.	$A_0 \cdot 10^{10}$, эр/град	p
1	30,6	10,1	0,9	3,0	3,96	153
2	27,4	7,5	1,07	3,2	4,14	132
3	21,0	7,2	1,18	2,7	4,11	131
4	16,2	4,6	1,5	2,65	4,12	98
5	14,8	4,1	1,5	2,4	3,84	92
6	12,5	3,5	1,7	2,3	3,90	83
7	8,75	2,06	2,2	2,1	3,75	63
8	7,9	2,0	2,35	2,0	3,84	62
9	5,5	1,4	3,0	1,8	3,87	50
10	5,06	1,07	3,4	1,9	3,95	42
11	4,7	1,04	3,3	1,7	3,66	43
12	3,7	0,72	3,9	1,6	3,60	34
13	3,1	0,46	4,7	1,6	3,46	26
14*	2,7	0,51	—	1,6	—	
15	2,3	0,42	5,9	$1,5 \pm 0,1$	4,0	24
16	1,4	0,19	$9,5 \pm 0,7$	$1,4 \pm 0,1$	3,78	15
17*	1,2	0,16	$9,6 \pm 0,5$	—	3,52	13

$$\bar{A}_0 = (3,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ эрг/град}$$

* Молекулярная масса определена из зависимостей $\lg[\eta]=f(\lg M)$ и $\lg D=f(\lg M)$.

$[\eta]$ по формуле $[\eta]=\bar{v}v(p)$ с использованием таблиц Симха для функций $v(p)$ [18]. Вычисленные таким образом значения p также даны в таблице. Применение модели эквивалентного эллипса к данным по диффузии в области $p>10$ дает [19] $H=(kT/3\pi\eta_0) \cdot (\ln 2p/D)$.

На рис. 3, а представлена зависимость отношения H/z от числа зономерных звеньев в цепи (степени полимеризации). Результаты, полученные из вискозиметрических и диффузионных данных, находятся в удовлетворительном соответствии и приводят к единому выводу. В области $z<400$ отношение H/z практически не зависит от z , что соответствует близкой к палочкообразной конформации макромолекул ПХГИЦ. Забегая вперед, укажем, что длина молекулярных цепей ПХГИЦ в этой области z не превышает двух сегментов. Убывание H/z с ростом длины цепи ($z>400$) указывает на появление некоторой гибкости в цепной молекуле и отклонение ее формы от палочкообразной. Предельное значение $(H/z)_{z \rightarrow 0}=\lambda$ в области малых z , очевидно, совпадает с длиной λ мономерного звена в направлении молекулярной цепи. Для молекул ПХГИЦ, как следует из рис. 3, а, $\lambda=(2,1 \pm 0,2)$ Å. Величина λ является весьма важным параметром молекулярной цепи, определяемым и конфигурационными свойствами; знание λ необходимо при количественном расчете жесткости цепи. В пределах погрешности значение λ для ПХГИЦ совпадает с λ , определенной для ПБИЦ [8] и соответствует плоской *цис*-конфигурации звеньев в цепи. Используя модель жесткого эллипса, можно также получить количественные сведения о поперечных размерах макромолекул, которые, очевидно, являются

ся пределом экстраполяции зависимости диаметра эквивалентного эллипсоида $d=H/p=f(z)$ к условиям $z \rightarrow 0$ (рис. 3, б). Полученная величина поперечника цепи $d_0=(12,5 \pm 0,5) \text{ \AA}$ соответствует ее геометрическим поперечным размерам, вычисленным в предположении о полной выпянутости алифатического бокового радикала ($d_{\text{выч}}=11 \text{ \AA}$).

Таким образом, использование модели эквивалентного эллипсоида для обработки гидродинамических данных позволяет сделать вывод, что в области молекулярных масс $M < 6 \cdot 10^4$ молекулы ПХГИЦ имеют практические палочкообразную конформацию, а увеличение молекулярной массы цепи приводит к появлению у молекулы заметной гибкости.

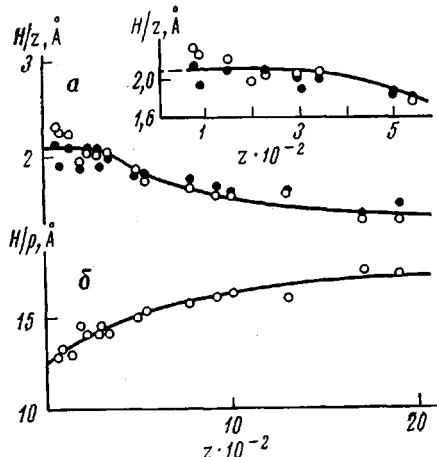


Рис. 3

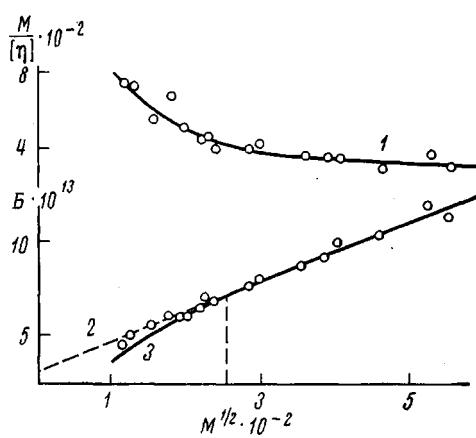


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость параметров H/z (а) и H/p (б) от z ; (светлые точки – получено из вискозиметрических данных, темные – из данных по поступательному трению)

Рис. 4. Зависимости $M/[\eta]$ (1) и $S_0/(1 - \bar{\nu}_0) = D_0 M_{SD}/RT$ (2, 3) от M_{SD} . Пунктирная линия соответствует условию $L/A=2,2$, где L – контурная длина молекулы

Количественная оценка скелетной жесткости макромолекул ПХГИЦ проводилась с использованием современных гидродинамических теорий, учитывающих фактор протекаемости [20, 21].

Обработка данных по поступательному трению в соответствии с теорией [20] приводит к построению зависимости $DM/RT=f(M^{1/2})$, приведенной на рис. 4 (прямая 2, соответствующая линейной аппроксимации в области больших молекулярных масс). Линейный ход этой функции свидетельствует о возможности описания конформационных свойств молекул ПХГИЦ моделью червеобразного клубка [20] в данном интервале молекулярных масс. Длина A статистического сегмента (пропорциональная жесткости цепи), определенная из наклона прямой $DM/RT=f(M^{1/2})$, равного $3,25 \cdot 10^{-25} \cdot 1/\eta_0 (M_0/\lambda A)^{1/2}$, оказывается равной $A_0=(420 \pm 50) \text{ \AA}$ и состоит из $S=200$ мономерных единиц. Размер гидродинамического диаметра цепи, определенный из отрезка, отсекаемого прямой $DM/RT=f(M^{1/2})$ на оси ординат, оказывается равным $13 \pm 1 \text{ \AA}$, что количественно согласуется с величиной поперечника цепи, определенной выше из модели эквивалентного эллипсоида.

Согласно теории [20], в области молекулярных масс, где контурная длина молекулы не превышает 2,2 сегмента, конформационные свойства макромолекул должны описываться моделью слабоизогнутого тонкого стержня, для которого изменение величины DM/RT с $M^{1/2}$ должно происходить по кривой 3. Наблюдаемое отклонение экспериментальных точек от этой зависимости лежит в пределах погрешности.

Скелетная жесткость молекулярных цепей ПХГИЦ в 2,5 раза меньше, чем у ПБИЦ [8], однако она достаточно высока по сравнению с многими жесткоцепными полимерами, в частности с лестничными полисилоксанами [22].

На примере ПХГИЦ еще раз может быть продемонстрирована неадекватность теории [21] характеристической вязкости жесткоцепных молекул. Повышенная жесткость молекул ПХГИЦ приводит к резкому отступлению их [η] от свойств червеобразных клубков даже в области значительных молекулярных масс. Действительно, приведенное на рис. 4 (кривая 1) построение экспериментальных величин $M/[\eta]$ как функции $M^{\frac{1}{n}}$ дает кривую, загибающуюся вверх при уменьшении M , к которой в принципе не могут быть применены теоретические представления работ [21, 23]. Таким образом, в случае ПХГИЦ, так же как и ПБИЦ, невозможно использовать вискозиметрические результаты для количественной оценки равновесной жесткости молекулярной цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
2. H. Yu, A. I. Bur, L. J. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2568, 1966.
3. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. А. Спирин, Р. И. Дрягилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
4. A. M. Bur, D. E. Roberts, J. Chem. Phys., 51, 406, 1969.
5. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
6. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, F. M. Aliev, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 10, 55, 1974.
7. B. R. Jennings, B. L. Brown, Европ. Polymer J., 7, 805, 1971.
8. 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., A16, 566, 1974.
9. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., A13, 506, 1971.
10. N. S. Schneider, S. Furusaki, J. Polymer Sci., A3, 933, 1965.
11. И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., A17, 1166, 1975.
12. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 621, 1972.
13. Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирин, Р. И. Дрягилева, Сб. Химия и физикохимия уретанов, «Наукова думка», 1968, стр. 84.
14. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
15. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A9, 1249, 1967.
16. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A13, 225, 1971.
17. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глушенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
18. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940; J. Chem. Phys., 13, 188, 1945.
19. F. Perrin, J. Phys. Rad., 7, 1, 1936.
20. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425, 1962.
21. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
22. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Н. А. Курашева, Высокомолек. соед., A15, 400, 1973.
23. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1953.