

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 11

УДК 541.64:539.199:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИ-Н-БУТИЛИЗОЦИАНАТА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

B. Z. Волчек, A. B. Пуркина, B. N. Никитин

Проведено спектроскопическое исследование полибутилизоцианата (ПБИЦ) в растворе и блочном состоянии. Оценена химическая однородность этого полимера. На основании данных, полученных в ИК-поляризованном излучении, рассчитана наиболее вероятная молекулярная структура ПБИЦ. Проведено исследование влияния состава смешанного растворителя на конформационное строение ПБИЦ. Показано, что уменьшение жесткости ПБИЦ в смешанном растворителе (CCl_4 +пентафторфенол) связано с изменением конформационного строения ПБИЦ – образованием «полярной» конформации.

Жесткость молекулярных цепей алифатических полизоцианатов обнаружена и количественно оценена в ряде работ [1–3]. Однако конформационное строение, а также возможность и механизм конформационных изменений в этом классе полимеров исследован недостаточно. Настоящая работа посвящена исследованию конформационного строения поли-Н-бутилизоцианата (ПБИЦ) методом ИК-спектроскопии.

Образцы ПБИЦ были синтезированы в Институте химии полимеров АН УССР. Использованные растворители: пентафторфенол (ПФФ), CCl_4 , дихлорметан, перегнанные непосредственно перед измерениями. ИК-спектры растворов и пленок регистрировали на спектрофотометрах Perkin – Elmer-180, UR-20, DS-301; спектры ЯМР регистрировали на спектрометре C-60HL. Для разделения контуров ИК-полос поглощения использовали синтезатор кривых (Институт белка). Ориентацию образцов проводили в парах хлороформа на подложке из ПЭ.

Полимеризация N-бутилизоцианата ($\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{C}=\text{O}$) может идти либо путем раскрытия $\text{C}=\text{N}$, либо $\text{C}=\text{O}$ двойных связей. В первом случае об-

разуется полимер типа $(-\text{C}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-)_n$ (I), во втором $(-\text{C}-\overset{\text{||}}{\underset{\text{N}-\text{R}}{\text{O}}}-)_n$ (II).

В общем случае полимер может содержать структуры типов I и II в различных соотношениях. В настоящее время как химическими методами, так и методом ИК-спектроскопии [4] показано, что основным в процессе полимеризации является механизм, приводящий к образованию структуры типа I. Заключение о полном отсутствии в полимере структуры типа II [4] сделано на основании изучения ИК-спектров растворов ПБИЦ в области 1700 cm^{-1} . Однако близость в ИК-спектре частот валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ требует независимого метода определения химической однородности полимера. В качестве такого метода нами был использован метод ЯМР, по данным которого с точностью до $\sim 5\%$ молекулярные цепи ПБИЦ химически однородны.

Рентгенографические данные по кристаллической структуре ПБИЦ [5], а также расчеты конформационной энергии цепи ПБИЦ [6] показа-

ли, что наиболее вероятной структурой ПБИЦ является спираль типа $^{8/3}$ (8 мономерных звеньев на 3 витка). Нами была предпринята попытка определения молекулярной конформации ПБИЦ с использованием ИК-поляризованного излучения.

Так как исследованные нами образцы ПБИЦ не кристаллизовались, метод ИК-спектроскопии, в отличие от метода рентгеноструктурного ана-

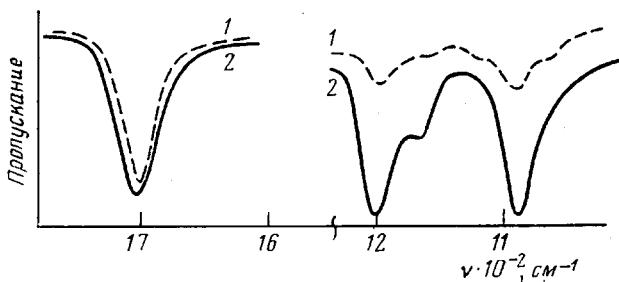


Рис. 1. ИК-спектр ориентированного ПБИЦ в поляризованном излучении: 1 – электрический вектор параллелен, 2 – перпендикулярен направлению вытяжки

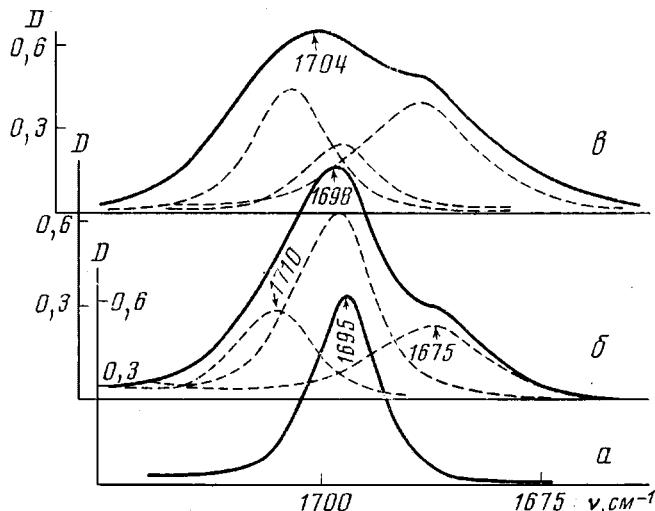


Рис. 2. ИК-спектры растворов ПБИЦ в CCl_4 (a), в смеси CCl_4 – ПФФ = 10 : 1 ($б$) и 40 : 1 ($в$) (пунктир – разделение контура на составляющие)

лиза, позволяет получить сведения о конформации ПБИЦ, не осложненными явлением кристаллизации полимера. На рис. 1 приведен ИК-спектр ориентированного образца ПБИЦ в поляризованном излучении. Тот факт, что даже при небольших степенях ориентации ($L_0/L \sim 150-200\%$) дихроичные отношения $R=D_{\parallel}/D_{\perp}$ некоторых полос поглощения достигают высоких значений (например, на полосе $1200 \text{ см}^{-1} R=7,1(\parallel)$) и не меняются при дальнейшей ориентации образца, свидетельствует о значительной конформационной однородности полимера. Это заключение подтверждается также наблюдаемым расщеплением полосы поглощения 1695 см^{-1} ($\nu_{C=O}$) в спектрах ориентированных образцов на две составляющие (рис. 1): $1695 (\perp)$ и $1697 \text{ см}^{-1} (\parallel)$, которое в отсутствие кристаллизации образца может быть связано с резонансным взаимодействием колебаний групп $C=O$ в упорядоченной внутримолекулярной структуре [7].

Для молекулярной цепи ПБИЦ в принципе возможны три типа структур: плоская транс-(I), плоская цис-(II) [8] и неплоская структура –

спираль $\frac{8}{3}$ (III) [5]. В указанных структурах связь C=O должна составлять с осью цепи углы 75 (I), 54 (II) и 58° (III) соответственно. Используя метод Фразера для полностью или частично ориентированных полимеров [9], из дихроичных отношений на полосах 1695 и 1200 см^{-1} были определены пределы угла θ между направлением колебательного момента перехода связи C=O и осью молекулы ПБИЦ. Оказалось, что интервал

Рис. 3. ИК-спектры ПТИЦ в хлороформе (a) и ДМСО (б)

Рис. 4. Зависимость отношения оптических плотностей полос 1695 и 1710 см^{-1} (1), отношения суммы оптических плотностей полос 1695, 1675 и 1710 см^{-1} (2), удельной вязкости из работы [12] (3) от относительного содержания ПФФ в растворе

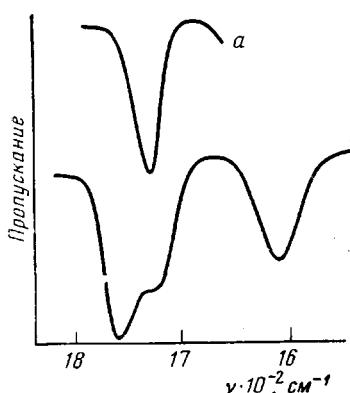


Рис. 3

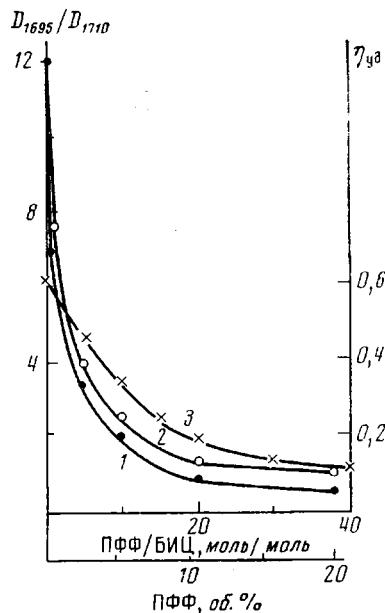


Рис. 4

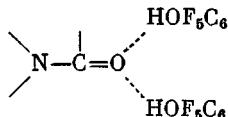
углов θ весьма невелик — $57,5^\circ \leq \theta \leq 56,5^\circ$. Вопрос об ориентации самой связи C=O по отношению к оси цепи ПБИЦ не может быть решен однозначно на основании дихроичных измерений, так как неизвестна форма колебания $v_{C=O}$, а следовательно, и угол между моментом перехода колебания C=O и связью C=O. Этот угол зависит от степени характеристичности колебания $v_{C=O}$, но не должен превышать 20° * (такое отклонение наблюдали в амидах [10], которые являются наиболее близкими химическими моделями мономерного звена ПБИЦ). Это означает, что связь C=O в ПБИЦ составляет с осью молекулы угол не более $57,5^\circ$, т. е. средняя конформация молекулярных цепей в ПБИЦ близка к плоской цис-структуре или спирали $\frac{8}{3}$.

Необычайно большая жесткость молекулярных цепей ПБИЦ, с одной стороны, может объясняться наличием сопряжения между связями C=O и C=N в полимерной цепи, с другой — стерическими взаимодействиями между группами C=O и бутильными радикалами, в результате которых значительно повышаются барьеры внутреннего вращения [6]. В отличие от ПБИЦ в случае гибкоцепного полимера — поли-(толилизоцианата) (ПТИЦ) ИК-спектр меняется уже при переходе от раствора к блоку за счет изменения набора поворотных изомеров [11]. В недавней работе по измерению вязкости ПБИЦ в смешанных растворителях, содержащих CCl_4 (или хлороформ) и ПФФ, было высказано предположение о возможном обратимом конформационном переходе в ПБИЦ по мере увели-

* Направление отсчета против часовой стрелки.

чения содержания ПФФ в растворе [12]. Данные, полученные при измерении двойного лучепреломления в потоке и эффекта Керра в растворах ПБИЦ в том же смешанном растворителе, показали, что уменьшение вязкости растворов ПБИЦ при увеличении концентрации ПФФ приводит в пределе к пятикратному уменьшению величины сегмента Куна [13].

В связи с изложенным выше нами была предпринята попытка методом ИК-спектроскопии исследовать молекулярный механизм наблюдаемых конформационных изменений. На рис. 2 приведены ИК-спектры растворов ПБИЦ в смешанном растворителе при различных концентрациях ПФФ. Видно, что по мере увеличения содержания ПФФ происходит расширение полосы $\nu_{C=O}$ как в низкочастотную, так и в высокочастотную области спектра ($\Delta\nu_{1/2}$ в спектре раствора в CCl_4 19 cm^{-1} , а в спектре раствора с максимальным содержанием ПФФ — 60 cm^{-1}) и смещение максимума полосы $\nu_{C=O}$ в сторону больших частот. Это означает, что в спектрах растворов ПБИЦ в смешанном растворителе полоса $\nu_{C=O}$ не является одиночной, а состоит из нескольких полос. Для интерпретации полученных данных нами были исследованы в тех же условиях спектры соединений, моделирующих мономерную единицу ПБИЦ — дизамещенных амидов: диметиламидат (ДМА) и ДМФ. Присутствие ПФФ приводит к образованию водородной связи между $C=O$ амидной группы и OH-группами ПФФ. При больших концентрациях ПФФ (~3 моля ПФФ/1 моль амида) наблюдается образование комплекса типа



Таким образом, единственным механизмом взаимодействия ПФФ с амидами является образование комплекса с водородной связью. При этом частота водородосвязанных $C=O$ -групп смещается в длинноволновую область спектра. Коэффициент поглощения рассматриваемой полосы в максимуме в ~1,3 раза больше, чем соответствующий коэффициент для полосы свободных групп $C=O$; полуширина полосы $\nu_{C=O}$ водородосвязанных ~ 30 cm^{-1} . Учитывая характер взаимодействия ПФФ с амидами, можно предположить, что и для ПБИЦ наиболее вероятным механизмом взаимодействия с ПФФ является образование комплекса с водородной связью. Образованием такого комплекса можно объяснить низкочастотное расширение полосы $\nu_{C=O}$ в спектрах растворов ПБИЦ в смешанном растворителе. Действительно, контур полосы $\nu_{C=O}$ в ИК-спектре ПБИЦ в смешанном растворителе при всех исследованных концентрациях ПФФ хорошо описывается тремя полосами с максимумами 1710 , 1695 и 1675 cm^{-1} (рис. 2) *.

При этом самая низкочастотная составляющая (1675 cm^{-1}) по своему расположению в спектре и полуширине может быть отнесена к $\nu_{C=O}$ ПБИЦ в комплексе с OH-группами ПФФ. Полоса 1695 cm^{-1} соответствует поглощению свободных $C=O$ -групп ПБИЦ. Происхождение же высокочастотной полосы поглощения 1710 cm^{-1} требует специального рассмотрения. Появление указанной полосы в принципе может быть объяснено перераспределением электронной плотности в амидной группе в сторону уменьшения степени двоесвязанности $C-N$ при образовании водородной связи. С целью выяснения влияния такого комплекса на характер связи $C-N$ были ис-

* Разделение кривых на составляющие проводили на синтезаторе кривых. В качестве аналитической функции использовали функцию вида $F(v)=f_G \cdot F_G(v) + (1-f_G)F_L(v)$, где F_G — функция Гаусса; F_L — функция Лоренца; f_G — доля гауссово контура.

следованы температурные зависимости величины расщепления сигналов метильных протонов в спектрах ЯМР растворов ДМА в CCl_4 и смеси CCl_4 — ПФФ. Полученные результаты свидетельствуют о том, что участие $\text{C}=\text{O}$ -группы амида в водородной связи с ПФФ приводит к увеличению барьера внутреннего вращения вокруг $\text{C}-\text{N}$ -связи, т. е. к увеличению степени ее двоесвязанности. Аналогичные результаты были получены в работе [14] при исследовании ДМФ в смеси CCl_4 — фенол и CCl_4 — трифторуксусная кислота (ТФУК).

Можно полагать, что появление высокочастотной полосы 1710 cm^{-1} обусловлено конформационным переходом, происходящим в ПБИЦ в присутствии ПФФ в растворе. Такой переход может быть вызван увеличением полярности растворителя (ПФФ — CCl_4) за счет увеличения содержания ПФФ в растворе. Влияние полярности растворителя на конформационное строение как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных соединений, содержащих полярные группы, изучено в ряде работ: для растворов непрерывных имидов при переходе от CCl_4 к ДМСО [15], вторичных $\text{N}-\text{Cl}$ замещенных амидов в растворителях различной полярности [16] и, наконец, в поли-(N -метил-*L*-аланине) [17]. В последнем случае наблюдалась *транс*-*цик*-изомеризация в пептидной группе в присутствии ТФУК в растворе. Во всех перечисленных системах увеличение полярности среды приводило к возникновению или увеличению доли более полярной конформации по сравнению с конформационным набором, наблюдавшимся в неполярных или слабополярных растворителях. В исследованной нами системе ПБИЦ — смесь CCl_4 — ПФФ, несмотря на довольно низкое содержание ПФФ в растворе (не >20 об. %), а следовательно, и довольно слабое среднее изменение полярности раствора, локальная диэлектрическая постоянная вблизи молекулы может повышаться значительно [18] вследствие предпочтительной сорбции молекул ПФФ на ПБИЦ. К сожалению, изучение ПБИЦ в чистых растворителях, имеющих большую диэлектрическую проницаемость, невозможно из-за плохой растворимости в них полимера.

Влияние полярности среды на конформационное строение полизициантов можно проиллюстрировать на другом полимере этого класса — ПТИЦ, который растворяется как в хлороформе ($\epsilon=4,7$), так и в ДМСО ($\epsilon=45$) [4]. Очевидно, что вследствие большой гибкости молекулярных цепей этого полимера, предполагаемое влияние полярности растворителя на конформационное строение ПТИЦ должно проявляться значительно сильнее, чем в случае ПБИЦ. Конформационные изменения, обусловленные изменением полярности среды, и в этом случае должны проявляться в изменении спектра в области $\nu_{\text{C}=0}$, подобно изменениям, наблюдаемым в спектре ПБИЦ в смешанном растворителе. Действительно, при замене хлороформа на ДМСО в спектре ПТИЦ вместо одной полосы $\nu_{\text{C}=0} = 1737 \text{ cm}^{-1}$ появляется вторая — 1770 cm^{-1} (рис. 3). Эти данные подтверждают предположение о конформационных изменениях в ПБИЦ под влиянием изменения полярности растворителя и отнесение полосы 1710 cm^{-1} в спектре ПБИЦ к $\nu_{\text{C}=0}$ полярной конформации.

Если принять, что наиболее устойчивой конформацией ПБИЦ в растворе в CCl_4 является спираль $\frac{8}{3}$, то более полярной конформации (в растворе ПФФ — CCl_4) должна отвечать такая, в которой амидная группа еще более некомплана, чем в спирали $\frac{8}{3}$. В таблице приведены значения оптических плотностей полос 1710 cm^{-1} (полярная конформация), 1695 cm^{-1} (спираль $\frac{8}{3}$) и 1675 cm^{-1} , отвечающие комплексу с водородной связью, и относительные (на мономерное звено ПБИЦ) содержания ПФФ в растворе. Наиболее удобно характеризовать изменение конформационного состава ПБИЦ в зависимости от содержания ПФФ в растворе отношением оптических плотностей полос 1695 и 1710 cm^{-1} , характеризующим относительное содержание соответствующих конформаций при данном составе растворителя. Как видно из рис. 4, ход этой зависимости подобен

ходу изменения вязкости раствора ПБИЦ, изученному в работе [12]. Таким образом, изменение гидродинамических и электрооптических свойств молекулы ПБИЦ в смешанном растворителе, содержащем ПФФ, может быть объяснено конформационными изменениями в ПБИЦ под действием ПФФ в сторону увеличения доли изомера, соответствующего более полярной конформации цепи полимера. По оптическим плотностям полос 1710, 1695 и 1675 см^{-1} можно определить поворотно-изомерный состав ПБИЦ в рассматриваемых условиях. При этом были сделаны следующие допущения. 1. Так как суммарный дифференциальный коэффициент поглощения, состоящий из коэффициентов полос 1710, 1695 и 1675 см^{-1}

Значения оптических плотностей полос поглощения, отвечающих комплексу с водородной связью и двум конформациям ПБИЦ

| ПФФ : БИЦ | D_{1695} | D_{1710} | D_{1675} | $(D_{1695} + D_{1710} + D_{1675}^*)$ |
|-----------|------------|------------|------------|--------------------------------------|
| 0 | 0,62 | 0,045 | — | 0,66 |
| 1:1 | 0,55 | 0,078 | 0,060 | 0,69 |
| 5:1 | 0,48 | 0,13 | 0,11 | 0,72 |
| 10:1 | 0,39 | 0,18 | 0,12 | 0,69 |
| 20:1 | 0,22 | 0,19 | 0,15 | 0,56 |
| 38:1 | 0,13 | 0,25 | 0,17 | 0,55 |

* Оптическая плотность полосы 1675 см^{-1} приведена с учетом того, что коэффициент поглощения C=O водородосвязанной полосы в 1,3 раза больше, чем свободной C=O . Все измерения проведены в кювете толщиной 0,191 мм. Концентрация полимера в каждом случае 0,05 моль/л.

(для последней полосы по аналогии с амидами предполагается, что коэффициент поглощения водородосвязанной полосы в 1,3 раза больше, чем для свободной), в пределах ошибки измерений остается постоянным при различных концентрациях ПФФ в растворе, принимали, что коэффициенты поглощения полос 1695 и 1710 см^{-1} практически одинаковы. 2. Менее определен вопрос о том, С=О-группы какой конформации ПБИЦ участвуют в образовании водородной связи с ПФФ. Поэтому рассматривались два возможных случая связывания ПФФ с ПБИЦ: равновероятное связывание с группами полярной конформации и спиралей $\frac{8}{3}$ и предпочтительное связывание с С=О-группами спиралей $\frac{8}{3}$. Как видно из рис. 4, ход кривых, отражающих изменение конформационного набора в макромолекуле ПБИЦ от содержания ПФФ, практически не зависит от выбора механизма связывания. Доля полярной конформации по мере увеличения содержания ПФФ меняется от 12 до 65% в предположении одинакового связывания ПФФ с группами С=О обеих конформаций и от 11,5 до 45% при предпочтительном связывании с ПФФ групп С=О спиралей $\frac{8}{3}$.

Следует отметить, что уже в растворе ПБИЦ в CCl_4 ~5% участков полимерной цепи находятся в более полярной, чем спираль $\frac{8}{3}$, конформации. Это, вероятно, может служить одной из причин отличия экспериментальных значений персистентной длины макромолекулы ПБИЦ от предполагаемых для идеально жесткой структуры.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Ю. П. Гетманчук, Ю. Л. Спирина, Р. И. Драгилева, Высокомолек. соед., A10, 2132, 1968.
2. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
3. W. Burchard, Makromolek. Chem., 67, 182, 1963.
4. Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1087, 1968.

5. U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheek, J. Polymer Sci., 7, A-2, 515, 1969.
 6. T. M. Бирштейн, И. С. Милевская, В. А. Зубков, Высокомолек. соед., A16, 2787, 1974.
 7. T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 32, 1647, 1960.
 8. H. Yu, A. Bur, L. Fetters, J. Chem. Phys., 44, 2588, 1966.
 9. R. Fraser, J. Chem. Phys., 29, 1428, 1958; J. Chem. Phys., 24, 89, 1956.
 10. J. Sandeman, Proc. Roy. Soc., A232, 105, 1955.
 11. Б. З. Волчек, В. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 205, 622, 1972.
 12. L. Fetters, J. Polymer Sci., B10, 577, 1973.
 13. Е. И. Рюмчев, И. Н. Штеникова, Н. В. Погодина, Т. В. Пекер, Высокомолек. соед., A18, 743, 1976.
 14. T. S. Pang, N. G. Soon, Spectroscopy Letters, 6, 771, 1973.
 15. Ю. М. Боярчук, Высокомолек. соед., A11, 2161, 1969.
 16. W. Klein, Spectrochim. acta, A28, 687, 1972.
 17. M. Goodman, F. Prince, Biopolymers, 12, 2549, 1973.
 18. Н. Г. Бахшиев, Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», 1972.
-