

УДК 541.64:539.199:535.5

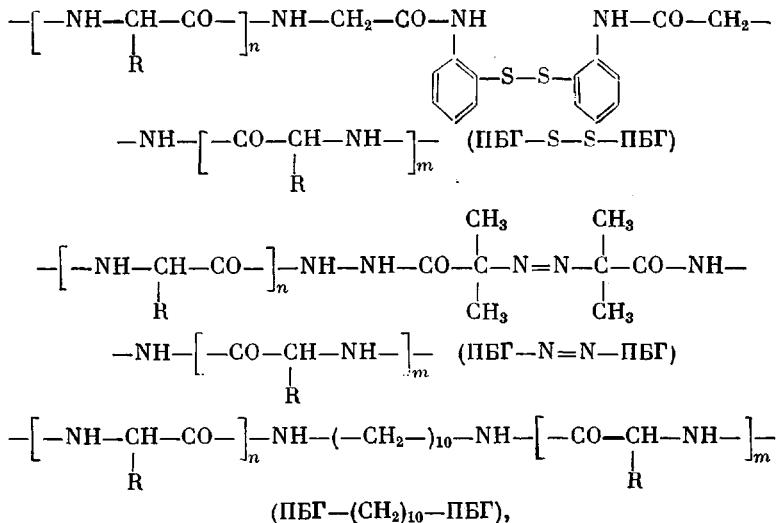
СИНТЕЗ МАКРОМОЛЕКУЛ, ИМЕЮЩИХ СТРУКТУРУ СТЕРЖНЯ С ОДНИМ ИЗЛОМOM, И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОПТИКИ

Рудковская Г. Д., Шабельс Б. М., Баановская И. А.,
Ульянова Н. Н., Любина С. Я., Безрукова М. А.,
Власов Г. П., Эскин В. Е.

Синтезированы образцы поли- γ -бензил-L-глутамата, содержащие в молекулярной цепи один из следующих фрагментов: о-диглициламино-дифенилдисульфидный, азо-бис-изобутирилгидразидный, декаметилендиаминовый. Синтезированные макромолекулы рассматривали как стержень с одним изломом. Методами светорассеяния, двойного лучепреломления в потоке и вискозиметрии исследованы растворы полученных полимеров в ДМФА при 25°. Получены уравнения, связывающие характеристическую вязкость с молекулярным весом для всех исследованных структур. Определены среднеквадратичные размеры макромолекул, вторые вириальные коэффициенты, оптические коэффициенты сдвига. Из характеристической вязкости и ДЛП вычислено значение персистентной длины для всех структур. Показано, что только введение декаметиленового фрагмента в макромолекулярную цепь поли- γ -бензил-L-глутамата уменьшает равновесную жесткость на 25–30%.

Цель настоящей работы — исследование влияния на конформационные характеристики макромолекул поли- γ -бензил-*L*-глутамата (ПБГ) групп различной химической природы, введенных в молекулярную цепь. Введение развязки позволяет рассматривать макромолекулу ПБГ как стержень с одним изломом.

Были получены и расфракционированы образцы ПБГ, содержащие *o*-диглициламинодифенилдисульфидный (I), азо-*bis*-изобутирилгидразидный (II) или декаметилендиаминовый фрагменты



где R = $(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Для сравнительного исследования были синтезированы [1] и рас-

фракционированы образцы ПБГ. Методами светорассеяния, ДЛП и вискозиметрии исследовали растворы полученных образцов и фракций в ДМФА при 25°.

N-Карбоксиангидрид (N-КА) γ-бензил-L-глутамата получали по методу Фуллера [2]. Инициаторы, соединения I и II, синтезировали по методикам [3] и [4] соответственно. Декаметилендиамин сушили в вакууме над KOH, а затем перегоняли в вакууме ($T_{\text{кип}}=140^\circ/1,6 \text{ кПа}$).

Полимеризация. 3%-ный раствор N-КА в диоксане полимеризовали с соединением I или II при соотношении ангидрида: инициатор (A:I) от 40 до 300. 2%-ный раствор N-КА в диоксане полимеризовали с декаметилендиамином при A:I=100, 500 и 1000. Все полимеры переосаждали из диоксана в метанол. Конверсия 75–99%. Некоторые образцы фракционировали осаждением из хлороформа в метанол.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ образцов измеряли в вискозиметре Оствальда. Значения констант Хаггинаса $k'=0,4-0,6$.

Светорассеяние измеряли по стандартной методике [5] на фотогониодиффузометре «Sofica» при длине волнны 546 нм в интервале концентраций $c=(0,05-1,5)\cdot10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$, калибровка по бензолу $R_v=2,32\cdot10^{-5} \text{ см}^{-1}$. Растворы обесспыливали центрифугированием при 15 000 об/мин в течение 1 ч. Результаты обрабатывали по методу Дебая (по асимметрии рассеяния $[z]$) [5]. Для образца 12б (табл. 1) получили также диаграмму Зимма (рис. 1). Различие в значениях M_w при обработке результатов по Дебаю и по Зимму составило 15%. Инкременты показателя преломления измеряли на рефрактометре ИРФ-23 с дифференциальной кюветой, усредненное для всех образцов значение $dn/dc=0,110$.

ДЛП измеряли визуально по стандартной методике [6] в титановом динамооптическом зондометре с шириной зазора 0,03 см и высотой ротора 3 см. Интервал градиентов скорости g составлял 50–3000 с^{-1} . Величина ДЛП Δn положительна по знаку и изменялась пропорционально g . Величину характеристического угла ориентации $[\chi/g]$ получали экстраполяцией угла ориентации к нулевому градиенту скорости и нулевой концентрации. Величину оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t=-\Delta n/g(\eta-\eta_0)$ (η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно) не зависит от концентрации полимера (рис. 2). Полученные значения $(\Delta n/\Delta t)_{c \rightarrow 0}$ приведены в табл. 1 и 2. Для высокомолекулярных образцов ПБГ (7–12) величина η для исследованных концентраций c мало отличается от η_0 , поэтому для них определяли величину характеристического ДЛП $[\eta]$ экстраполяцией экспериментальных значений $\Delta n/g c \eta_0$ к нулевому значению градиента и нулевой концентрации (рис. 3). В этом случае оптический коэффициент сдвига находили по отношению $[\eta]/[\eta]$.

$g \rightarrow 0$

дены в табл. 1 и 2. Для высокомолекулярных образцов ПБГ (7–12) величина η для исследованных концентраций c мало отличается от η_0 , поэтому для них определяли величину характеристического ДЛП $[\eta]$ экстраполяцией экспериментальных значений $\Delta n/g c \eta_0$ к нулевому значению градиента и нулевой концентрации (рис. 3). В этом случае оптический коэффициент сдвига находили по отношению $[\eta]/[\eta]$.

Светорассеяние и вязкость. В табл. 1, 2 приведены полученные значения M_w , $[\eta]$, вторых вироальных коэффициентов A_2 , среднеквадратичных расстояний между концами цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ и $\langle h^2 \rangle/M_w$.

Для ПБГ зависимость $[\eta]$ от M_w (рис. 4, а, кривая I), обработанная методом наименьших квадратов, описывается уравнением Марка – Куна – Хаувинка $[\eta]=6,7\cdot10^{-8}\cdot M^{1,42}$, параметры которого K_η и α хорошо согласуются с соответствующими значениями для ПБГ в ДМФА [6–8]. Для образцов ПБГ, содержащих группы $-S-S-$ и $-N=N-$, значения $[\eta]$ при

Таблица 1
Молекулярные характеристики образцов ПБГ в ДМФА при 25°

Образец, №	$[\eta]\cdot10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$M_w\cdot10^{-3}$	$A_2\cdot10^4$, $\text{см}^3/\text{г}^2$, моль	$\langle h^2 \rangle^{1/2}\cdot10^8$, см	$\langle\langle h^2 \rangle/M\rangle\cdot10^{16}$, см^2	$(\Delta n/\Delta t)\cdot10^{10}$, $\text{см}\cdot\text{с}^2/\text{г}$
1	0,37	55	3,3	—	—	320
2	0,53	80	2,7	—	—	400
3 фр	0,65	80	2,9	—	—	370
4 фр	1,70	170	1,8	1100	7,1	600
5 фр	2,20	210	2,3	1200	6,9	700
6 фр	4,00	360 *	—	—	—	850
7	6,00	350	2,8	1900	10,3	1000
8 фр	8,50	500 *	—	—	—	950
9 фр	10,80	600 *	—	—	—	1000
10 фр	12,80	630	2,5	2600	10,7	1200
11 фр	16,60	790	1,8	2900	10,7	1200
12а ** фр	22,50	1100	1,7	3500	11,1	1500
12б фр	22,50	1100	1,1	3500	11,1	1500

* Определяли по формуле $M=[\chi/g]\cdot RT/G\cdot\eta_0$ $[\eta]$ [6], где $[\chi/g]$ – экспериментальное значение характеристического угла ориентации двойного лучепреломления в потоке, параметр $G=0,6$.

** Для образца 12 приведены характеристики двух фракций. Полное совпадение значений молекулярных параметров свидетельствует о монодисперсности данного образца.

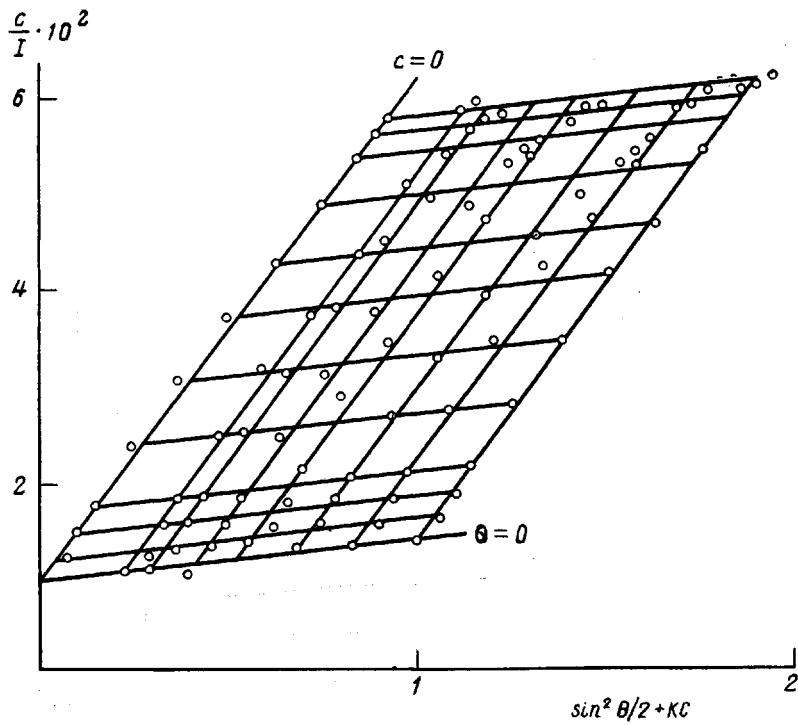


Рис. 1. Диаграмма Зимма для образца 12б в ДМФА (табл. 1)

равных M_w совпадают в пределах погрешности (10%) с соответствующими значениями для ПБГ.

Для ПБГ-(CH₂)₁₀-ПБГ зависимость $[\eta]$ от M_w (рис. 4, а, кривая II) описывается уравнением $[\eta] = 4,9 \cdot 10^{-8} \cdot M^{1,42}$. Отличие параметра K_η для

Таблица 2

Молекулярные характеристики образцов ПБГ, содержащих группы различной природы, в ДМФА при 25°

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	$M_w \cdot 10^{-8}$	$A_2 \cdot 10^4$, см ³ /г ² ·моль	$\langle h^2 \rangle^{1/2} \cdot 10^8$, см	$\langle \langle h^2 \rangle / M \rangle \cdot 10^{16}$, см ²	$(\Delta n / \Delta \tau) \cdot 10^{10}$, см·с ² /г
ПБГ—S—S—ПБГ						
13	0,05	4	13,7	—	—	—
14	0,15	30	4,6	—	—	120
15	0,20	40	3,1	—	—	160
16	0,28	50	3,4	—	—	230
17	0,28	55	3,8	—	—	300
18	0,38	60	3,0	—	—	250
19	0,85	130	2,3	800	4,9	370
20	1,04	100	2,4	700	4,9	500
21	1,25	130	1,8	800	4,9	600
22	1,40	160	2,8	1100	7,6	530
23	1,68	160	2,4	1100	7,6	620
ПБГ—N=N—ПБГ						
24	0,64	80	1,9	—	—	350
25	0,85	120	5,1	—	—	450
26	0,85	120	2,7	800	5,3	450
27	2,90	240	3,4	1400	8,2	800
ПБГ—(CH ₂) ₁₀ —ПБГ						
28	1,40	190	2,4	1200	7,6	500
29	2,40	270	2,6	1600	9,5	600
30	2,50	280	2,0	1600	9,1	660
31	3,40	320	2,2	1700	9,0	680
32	4,20	400	1,2	2000	10,0	740
33	5,10	440	1,9	2100	10,0	750

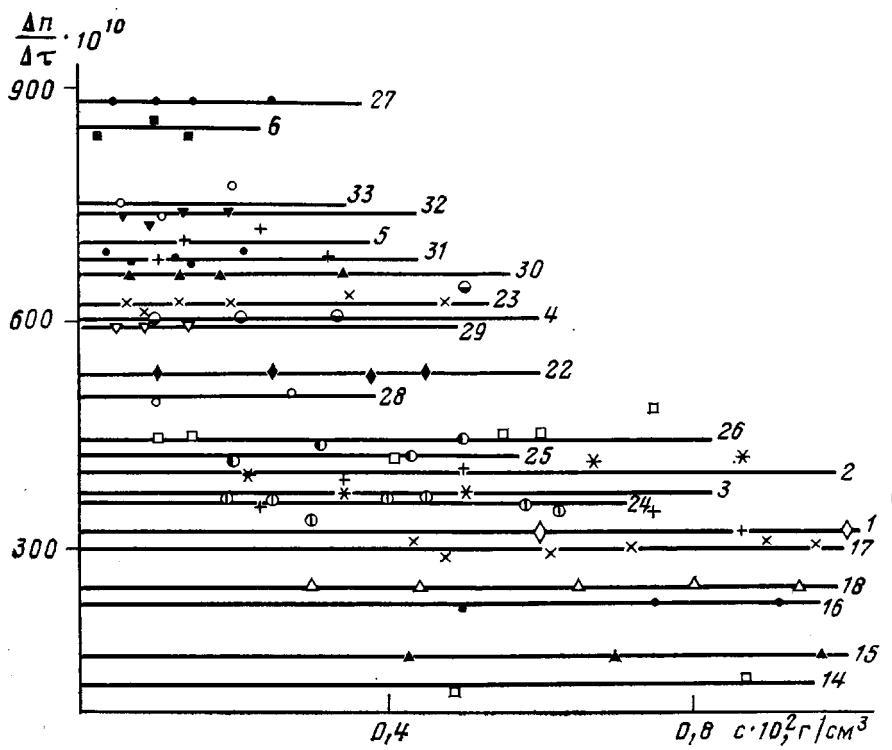


Рис. 2

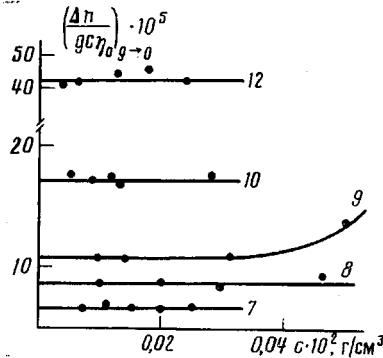


Рис. 3

ПБГ – $(\text{CH}_2)_{10}$ – ПБГ может свидетельствовать о некотором уменьшении равновесной жесткости макромолекулярной цепи.

Значения A_2 для ПБГ согласуются с имеющимися в литературе [7]. По значениям A_2 можно сделать вывод об отсутствии заметных термодинамических различий в системах ПБГ – ДМФА, (ПБГ – S – S – ПБГ) – ДМФА, (ПБГ – N=N – ПБГ) – ДМФА, [ПБГ – $(\text{CH}_2)_{10}$ – ПБГ] – ДМФА. Несмотря на то что для всех исследованных образцов $A_2 > 0$, полученные по измерению асимметрии рассеяния среднеквадратичные расстояния между концами макромолекулярной цепи $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ характеризуют равновесную жесткость макромолекул, поскольку параметр набухания для жесткоцепных полимеров практически равен единице [6]. Из табл. 1 и 2 видно, что величина $\langle h^2 \rangle/M$ для всех исследованных образцов вначале растет с повышением M_w , а затем стремится к насыщению. Такой ход $\langle h^2 \rangle/M = f(M)$ отвечает теоретической зависимости для модели персистентной цепи и качественно свидетельствует о высокой равновесной жесткости исследованных образцов [9].

Для описания гидродинамического поведения макромолекул применя-

Рис. 2. Концентрационная зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta t$ для образцов ПБГ (1–6), ПБГ–S–S–ПБГ (14–18, 22, 23), ПБГ–N=N–ПБГ (24–27), ПБГ– $(\text{CH}_2)_{10}$ –ПБГ (28–33) в ДМФА. Номера кривых соответствуют номерам образцов и фракций в табл. 1 и 2

Рис. 3. Концентрационная зависимость величины характеристического двойного лучепреломления $[n]$ для образцов ПБГ в ДМФА. Номера кривых соответствуют номерам образцов и фракций в табл. 1

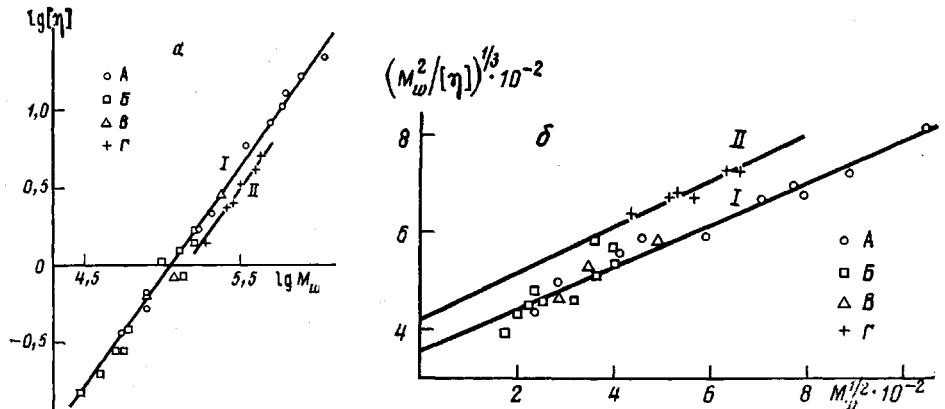


Рис. 4. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ от M_w (а) и $(M_w^2/[\eta])^{1/3}$ от $M_w^{1/2}$ (б) в ДМФА. Точки – экспериментальные данные для образцов: А – ПБГ, Б – ПБГ–S–S–ПБГ, В – ПБГ–N=N–ПБГ, Г – ПБГ–(CH₂)₁₀–ПБГ. Кривая I проведена через точки А, кривая II – через точки Г

ли теории гидродинамических свойств червеобразных цепей, учитывающие протекаемость полимерных молекул [6, 10, 11]. Используя экстраполяцию $(M^2/[\eta])^{1/2}$ от $M^{1/2}$, предложенную в работе [10], и принимая значение длины проекции мономерного звена на направление основной цепи $\lambda=1,5 \cdot 10^{-8}$ см [7], из наклона прямой получили следующие значения персистентной длины: $a_{\eta, \text{ПБГ}} = (900 \pm 100)$ Å, $a_{\eta, \text{ПБГ}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{ПБГ}} = (700 \pm 100)$ Å (рис. 4, б). По отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, определили значение диаметра полимерной цепи ПБГ $d_\eta = (30 \pm 3)$ Å, используя при расчете величину гидродинамического инварианта $A_0 = 3,95 \cdot 10^{-10}$ г·см²·с²/град·моль^{4/5} [6]. Справедливость подобной экстраполяции показана для широкого класса жесткоцепных полимеров в области $L/A \geq 1$, где L – длина полностью вытянутой цепи, A – сегмент Куна [10]. Для исследованных образцов величина L/A лежит в интервале от 0,1 до 3,5. Корректность проведенной экстраполяции в области $L/A < 1$ легко показать, если воспользоваться табулированной зависимостью коэффициента Флори Φ от L/A в интервале $L/A < 1$ и $d/A = 0,01$, где d – диаметр цепи [11].

Двойное лучепреломление в потоке. Из табл. 1 видно, что при увеличении M_w от $55 \cdot 10^3$ до $1100 \cdot 10^3$ величина $\Delta n/\Delta t$ для растворов ПБГ возрастает в 5 раз, при этом значение $\Delta n/\Delta t$ вначале повышается с увеличением M_w , а потом стремится к насыщению. Факт наличия зависимости величины $\Delta n/\Delta t$ от M_w в области достаточно больших M_w свидетельствует о повышенной равновесной жесткости ПБГ [6, 12]. Для получения количественных данных о жесткости молекул ПБГ применяли теорию для модели кинетически жесткой червеобразной цепи [6, 12]. Экспериментальные данные $\Delta n/\Delta t = f(M)$ для ПБГ (рис. 5) сопоставляли с теоретической зависимостью $(\Delta n/\Delta t)/\beta B A = \varphi(x)$, где $\varphi(x) = x/(x+2)$, β – анизотропия единицы длины молекулы, $B = (4\pi/45kT)/[(n^2+2)^2/n]$, $x = L/a$. Видно, что экспериментальные точки для ПБГ во всей области M_w совмещаются с теоретической кривой $\varphi(x)$ при значении персистентной длины $a = 1000$ Å и $\beta = 1 \cdot 10^{-16}$ см² (кривая I). Такое значение a свидетельствует о большой равновесной жесткости молекул ПБГ. Аналогичные результаты были получены в работе [8] для растворов ПБГ в дихлорэтане в области $6 \cdot 10^4 < M_{sp} < 3 \cdot 10^5$. Наблюдается некоторое отличие значений $\Delta n/\Delta t$ в области $M_w < 2 \cdot 10^5$.

На рис. 5 также представлены экспериментальные значения $\Delta n/\Delta t$ для образцов ПБГ–S–S–ПБГ и ПБГ–N=N–ПБГ в зависимости от M_w . Исследованные образцы заполняют сравнительно узкий интервал M_w , что делает невозможным полный анализ всей зависимости $\Delta n/\Delta t$ от M_w . Однако с учетом экспериментального разброса точки для ПБГ–S–S–ПБГ и ПБГ–N=N–ПБГ группируются вокруг теоретической кривой для ПБГ. Таким образом, применение метода ДЛП, весьма чувст-

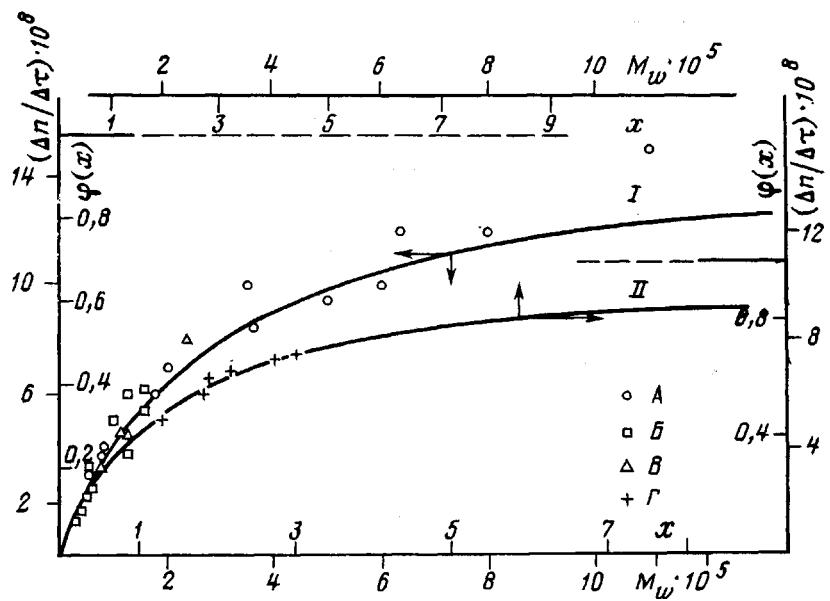


Рис. 5. Зависимость оптического коэффициента сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ от M_w . Точки – экспериментальные данные для образцов: А – ПБГ, Б – ПБГ–S–S–ПБГ, В – ПБГ–N=N–ПБГ, Г – ПБГ–(CH₂)₁₀–ПБГ. Теоретические кривые построены по уравнению $\phi(x) = (\Delta n/\Delta\tau)/\beta A$ [6, 12] при $A=2000$ (кривая I) и 1400 \AA (кривая II) при одном и том же значении $\beta=1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Штриховые линии – пределы теоретических кривых $\phi(x)$ при $x \rightarrow \infty$, равные единице

вительного к степени внутримолекулярной упорядоченности, не выявило существенных различий в оптической анизотропии указанных образцов.

Для образцов ПБГ – (CH₂)₁₀ – ПБГ значения $\Delta n/\Delta\tau$ лежат ниже, чем для ПБГ, при этом оптический коэффициент сдвига в исследованном интервале M_w слабо зависит от M_w и стремится к насыщению (рис. 5, кривая II). Можно полагать, что оптические анизотропии β молекул ПБГ и ПБГ – (CH₂)₁₀ – ПБГ совпадают, так как весовая доля групп –(CH₂)₁₀– в каждой молекуле ПБГ – (CH₂)₁₀ – ПБГ не превышает 0,5%. В этом случае экспериментальные точки для ПБГ – (CH₂)₁₀ – ПБГ совмещаются с теоретической кривой $\phi(x)$ при $\beta=1 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и $a_{\text{ПБГ}}=700 \text{ \AA}$.

Анализ полученных в настоящей работе экспериментальных данных для ПБГ в ДМФА в широком интервале $M_w=(55-1100) \cdot 10^3$ показывает, что персистентная длина a определенная независимо из вискозиметрии и ДЛП, имеет близкие значения: $a_{\eta}=(900 \pm 100)$ и $a_{\text{ДЛП}}=(1000 \pm 100) \text{ \AA}$, хорошо согласующиеся с имеющимися в литературе [6–8].

Вопрос о влиянии излома в макромолекуле на ее жесткость был рассмотрен теоретически [13] и исследован экспериментально [14]. Было показано, что уменьшение равновесной жесткости для подобной модели может составлять 10–15%. Определенная в настоящей работе равновесная жесткость ПБГ – S – S – ПБГ и ПБГ – N=N – ПБГ в пределах погрешности совпадает с равновесной жесткостью ПБГ. Однако учитывая, что погрешность эксперимента не менее 10–15%, трудно с уверенностью фиксировать различие, величина которого те же 10–15%. В случае ПБГ – (CH₂)₁₀ – ПБГ различие выходит за пределы экспериментальной погрешности (рис. 4, 5) и позволяет с уверенностью констатировать, что равновесная жесткость макромолекул этого полимера на 25–30% меньше равновесной жесткости макромолекул ПБГ. Таким образом, равновесная жесткость стержня с одним изломом зависит от химической природы развязки, введенной в молекулярную цепь. Кроме того, следует иметь в виду, что исследованные образцы могли содержать некоторое количество гомополимера ПБГ, в связи с возможностью одновременного протекания полимеризации N-КА как по механизму «первичного амина» (т. е. с включением в цепь фрагмента инициатора), так и по механизму «активирован-

ного мономера» [15]. Не исключено также, что молекулы с одним изломом частично неоднородны по молекулярному весу и по месту расположения развязки в молекулярной цепи.

Можно предположить, что удлинение развязки, вводимой в молекулярную цепь, приведет к более существенному уменьшению равновесной жесткости макромолекул. Проводится исследование влияния длины гибкой развязки на примере трехблочного сополимера ПБГ — ПММА — ПБГ.

Авторы выражают благодарность Л. А. Овсянниковой и Н. В. Шестовой за любезно предоставленные образцы ПБГ, содержащие $-N=N-$ развязки в молекулярной цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blout E. R., Karlson R. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 5. P. 941.
2. Fuller W. D., Verlander M. S., Goodman M. // Biopolymers. 1976. V. 15. № 9. P. 1869.
3. Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Комогорова Т. А., Соколова Т. А., Шепелевский А. А. А. с. 664970 СССР // Б. И. 1979. № 20. С. 91.
4. Гриценко Ф. Р., Спирин Ю. Л., Грищенко В. К., Кочеткова Т. И. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. № 3. С. 569.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л., 1986.
6. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л., 1986.
7. Teramoto A., Fujita H. // Advances Polymer Sci. 1975. V. 18. P. 65.
8. Цветков В. Н., Митин Ю. В., Штеникова И. Н., Глушенкова В. Р., Сказка В. С., Никитин Н. А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1098. Цветков В. Н., Штеникова И. Н., Рюмцев Е. И., Охрименко Г. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 6. С. 1104.
9. Porod G. // Monatsch. Chem. 1949. B. 2. S. 251.
10. Бушин С. В., Цветков В. Н., Лысенко Е. Б., Емельянов В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 11. С. 2494.
11. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
12. Цветков В. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 3. С. 670.
13. Yu H., Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 4. P. 1369.
14. Teramoto A., Yamashita T., Fujita H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1919.
15. Sekiguchi H. // Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. № 9. P. 1689.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13.VII 1987

SYNTHESIS OF MACROMOLECULES OF THE STRUCTURE OF A ROD HAVING A BEND AND THEIR STUDY USING THE MOLECULAR OPTICS METHODS

Rudkovskaya G. D., Shabsel's B. M., Baranovskaya I. A.,
Ul'yanova N. N., Lyubina S. Ya., Bezrukova M. A.,
Vlasov G. P., Eskin V. Ye.

Summary

Poly- γ -benzyl-L-glutamate samples containing in the molecular chain one of the following fragments: *o*-diglycylaminodiphenyldisulfide, azo-*bis*-isobutyrylhydrazide, decamethylenediamine have been synthesized. Such macromolecules can be considered as a rod having one bend. Solutions of obtained polymers have been studied in DMFA at 25° by light scattering, flow birefringence and viscometry methods. The equations relating the intrinsic viscosity with MM are derived for all structures under study. The mean-square dimensions of macromolecules, second virial coefficients and optical shear coefficients have been determined. The persistent length value a is calculated for all structures from intrinsic viscosity and birefringence. Only introducing of the decamethylene fragment into the poly- γ -benzyl-L-glutamate chain is shown to decrease the equilibrium rigidity by 25-30%.