

Таким образом, впервые на основании теории связанных функций Уаймена определены интегральные изменения термодинамического потенциала Гиббса для кооперативного взаимодействия белок — ПЭЛ и изменение этой функции с учетом кооперативного взаимодействия центров связывания ПЭЛ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramanath B., Schmitz K. S. // Biopolymers. 1978. V. 17. № 9. P. 2171.
2. Ландай М. А. Молекулярные механизмы действия физиологически активных соединений. М., 1981. С. 42.
3. Wyman J. Jr. // Advances Protein. Chem. 1964. V. 19. P. 224.
4. Tanford C., Reynolds J. A., Johnnon E. A. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1985. V. 82. № 14. P. 4688.
5. Волькенштейн М. В. Биофизика. 2-е изд. М., 1988. С. 214.
6. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 1. С. 10.
7. Neville M. C., Kelman R. B., Briese F. W. // J. Theor. Biol. 1972. V. 35. P. 129.
8. Писарев О. А., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Самсонов Г. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 261.
9. Ламри Р., Билтонен Р. // Структура и стабильность биологических макромолекул. М., 1973. С. 7.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.88

УДК 541.64 : 542.954

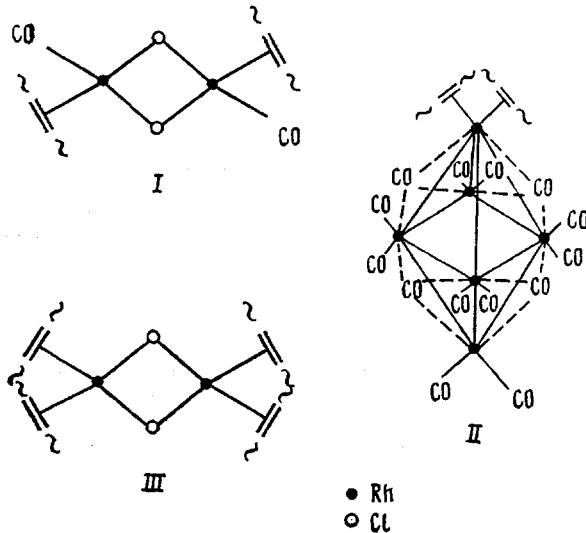
Е. Ш. Мирзоева, Л. М. Бронштейн, П. М. Валецкий,
А. Л. Блюменфельд, В. В. Казанцева, С. В. Виноградова,
В. В. Коршак

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Изучены термические, релаксационные и физико-химические свойства полимеров, содержащих олефиновые комплексы хлорида, карбонилхлорида и карбонила родия. Методом протонной спир-решеточной релаксации охарактеризовано изменение упаковки полимерных цепей полибутидиена и поли(стирол-бутидиенового) блок-сополимера в результате введения в них комплексов родия. Установлены некоторые закономерности изменения деформационно-прочностных характеристик пленок родийсодержащих полимеров от содержания в них соответствующих комплексов. Температура начала разложения полимерных комплексов с карбонилом, карбонилхлоридом и хлоридом родия равны 120, 130 и 230° соответственно.

Металлокомплексные полимеры платинового ряда, в том числе и родийсодержащие, привлекают внимание вследствие их катализитической активности в органических реакциях. Цель настоящей работы — изучение термических, релаксационных и физико-химических свойств полимеров, содержащих олефиновые комплексы хлорида родия (ХР), карбонилхлорида родия (КХР) и карбонила родия (КР), где в качестве матрицы использованы полибутидиен (ПБ) и поли(стирол-бутидиеновый) блок-сополимер (ДСТ-30) [1, 2]. Изучение этих свойств представлялось необходимым, так как ранее была обнаружена катализитическая активность указанных родийсодержащих полимеров в реакциях гидрирования.

Известно [1], что в случае реакции ПБ или ДСТ-30 с КХР ($[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$) или КР ($[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$) в бензоле формируются в основном внутримолекулярные комплексы диолефинового типа, а в результате реакции с ХР (RhCl_3) в среде бензол : этанол = 9 : 1 образуются тетраолефиновые комплексы с частными межмолекулярными связями.



В настоящей работе исследовали родийсодержащие полимеры, полученные на основе ПБ и ДСТ-30 и указанных соединений родия в среде бензола (в случае ХР с использованием 10 об.% этанола), при мольных соотношениях ПБ : ХР (КХР; КР) = 1 : 0,060 (0,140; 0,016), температурах 60–80° и концентрациях от 1 до 2 г/дл. Полученные полимеры были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Изучены полимеры с содержанием от 0,85 до 23,94 вес.% родия.

ТГА проводили на дериватографе Q-1500 при скорости нагревания на воздухе 5 град/мин.

Масс-спектрометрические исследования осуществляли на масс-спектрометре MS-230; диапазон температур испарения образца из системы прямого ввода 25–350°, температура ионизационной камеры 250°, энергия ионизирующих электронов 70 эВ.

Измерение времен протонной спин-решеточной релаксации проводили на импульсном спектрометре ЯМР «Bruker SXP4-100» с частотой 90 МГц по стандартной импульсной методике 150° – τ – 90°.

Физико-механические испытания пленок выполнены на динамометре типа Поляни, скорость растяжения 65 мм/с при комнатной температуре.

Изучение термических свойств родийсодержащих полимеров методами ТГА и масс-спектрометрии показало, что разложение тетраолефиновых полимерных комплексов на основе ХР (комплекс III) происходит в интервале 230–320° с выделением HCl (рис. 1, кривая 2). Уменьшение в весе образца до начала разложения (~4 вес.%), а также при 230–320° обусловлено выделением растворителей, используемых при синтезе родийсодержащих полимеров (метанол, бензол, этанол и др. [1]) и удерживаемых в ячейках сплошной полимерной матрицы даже после высушивания в вакууме (133 Па) при 50° в течение 8 ч (здесь и далее состав выделяющихся продуктов анализировали методом масс-спектрометрии).

Уменьшение в весе родийсодержащих полимеров на основе КХР (рис. 1, кривая 3), начинающееся при 130–150°, обусловлено переходом диолефинового комплекса I в тетраолефиновый комплекс III и сопровождается выделением окиси углерода и также большого количества растворителей, используемых при получении полимеров [1, 2]. В интервале температур 230–320° интенсивно выделяется HCl за счет разрушения галогеномистикового комплекса. По-видимому, в условиях ТГА на воздухе родийсодержащие полимеры на основе КХР разлагаются до металлического родия, так как вес нелетучего остатка (~25 вес.%) соответствует весовому содержанию родия в полимере (23,95%).

Для полимерных комплексов с КР (рис. 2, кривая 4) уменьшение в весе образцов начинается при 120° как за счет активного выделения CO, так и за счет удаления растворителей. Таким образом, граничными темпера-

Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе ПБ (1) и комплексов на его основе с ХР (2), КХР (3) и КР (4). Содержание Rh 2,50 (2), 23,94 (3) и 5,84 вес.% (4)

Рис. 2. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 родийсодержащих полимеров. 1: ДСТ-30, 2–4: ДСТ-30+КХР, 5: ДСТ-30+ХР. Содержание родия 0 (1); 1,45 (2); 4,93 (3); 12,00 (4) и 4,83 вес.% (5)

Рис. 3. Температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 ПБ (1) и его комплекса с КР (2) ($Rh=1,31$ вес.%). Образцы в виде мелких каучукоподобных кусочков

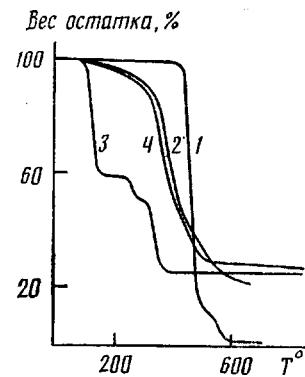


Рис. 1

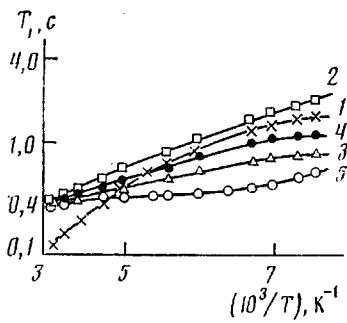


Рис. 2

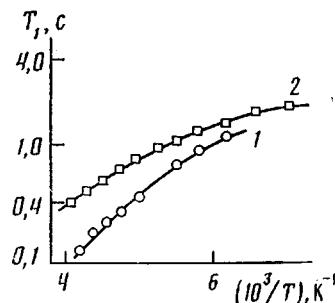


Рис. 3

турами возможного использования полимеров с КР, КХР и ХР являются соответственно 120, 130 и 230°.

Ранее было показано [1, 2], что в зависимости от типа образующихся комплексов и их количества формируются родийсодержащие сетчатые полимеры с различными степенями сшивания. С использованием метода протонной спин-решеточной релаксации удалось качественно охарактеризовать упаковку полимерных цепей. Были измерены температурные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 в интервале температур 0–150°.

Анализ данных рис. 2 позволяет утверждать, что иммобилизация КХР на ДСТ-30 не приводит к существенным изменениям среднего значения энергетических барьеров молекулярных движений, которые лежат в диапазоне 20,8–33,3 кДж/моль. Наблюдаемые различия в температурных зависимостях времен T_1 можно интерпретировать, используя понятие распределения времен корреляции молекулярных движений [3]. Ширина распределения времен корреляции молекулярных движений определяется однородностью упаковки полимерных цепей, т. е. более широкое распределение соответствует более «рыхлой» и неупорядоченной структуре. Следует отметить, что в случае ДСТ-30 и карбонилхлорида родия введение незначительного количества комплексов родия приводит к более плотной упаковке полимерных цепей, возможно, за счет появления полярных групп в полимере. Однако увеличение степени комплексообразования по олефиновым группам приводит в дальнейшем к разрыванию матрицы, причем, как видно из рис. 2, уменьшение плотности упаковки с ростом содержания происходит немонотонно. По-видимому, увеличение неоднородности упаковки связано как с образованием значительного количества комплексов, приводящего к увеличению расстояния между полимерными цепями, так и с пластифицирующим влиянием низкомолекулярных фракций, образующихся в ходе реакции [1].

Деформационно-прочностные характеристики пленок на основе родийсодержащих полимеров *

Полимер	Содержание родия в полимере, вес. %	Степень комплексообразования, %	$\sigma_p \cdot 10^{-5}$, Н/м ²	ε_p , %
ДСТ-30	—	—	125	1430
ДСТ-30 + ХР	0,94	0,34	100	260
	1,89	0,72	640	5
	3,28	1,25	560	5
	4,84	1,86	317	4
ДСТ-30 + КХР	4,93	2,91	361	60
	10,54	6,89	461	12
	12,10	8,32	288	2
ПБ + ХР	0,85	0,31	290	10
	1,61	0,58	165	20
	1,88	0,72	85	70
ПБ + КХР	7,63	5,25	140	100
	8,30	5,71	170	80

* Толщина неориентированных пленочных образцов — 100 мкм.

В случае родийсодержащего полимера на основе ХР (рис. 3, кривая 5) наблюдается очень широкое распределение времен корреляции, а также понижение среднего значения барьера молекулярных движений до 8,3–12,5 кДж/моль, что обусловлено, вероятно, образованием частой неравномерной сетки, характеризующейся большим набором процессов с различными параметрами релаксации.

У полимеров на основе ПБ и КР (рис. 3) внедрение комплексов родия в матрицу также приводит к понижению барьеров молекулярных движений с 33,3 до 16,5–20,8 кДж/моль и уширению распределения времен корреляции движений, т. е. «разрыхлению» матрицы, хотя при том же содержании родия в полимерах с КХР наблюдается упорядочение полимерной матрицы. Очевидно, явление «разрыхления» в этом случае обусловлено размерами формирующегося гексаядерного кластера $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{диен})]$ (комплекс II) [1].

Исходный ДСТ-30 является классическим термоэластопластом [4] и образует эластичные пленки. ПБ, как известно, не обладает пленкообразующими свойствами. Чрезвычайно интересно было бы получить пленки на основе родийсодержащих полимеров, что достаточно сложно, так как при комплексообразовании формируются сетчатые структуры. Однако было показано, что реакционные растворы родийсодержащих полимеров в бензоле или в бензоле с добавками этанола (в случае ХР) устойчивы в течение длительного времени [1]. После осаждения смесью ацетон — метanol часть координационных мест в комплексе занята молекулами растворителей, что обеспечивает сохранение растворимости в бензоле или хлороформе и возможность формирования пленок из родийсодержащих полимеров. Была проведена оценка деформационно-прочностных характеристик пленок на основе таких полимеров (таблица).

Если пленка, полученная на основе комплекса ДСТ-30 с ХР и содержащая ~1 вес. % родия, еще сохраняет свою эластичность, то полимер с ~2 вес. % металла является уже жестким пластиком, при этом прочность последнего на разрыв увеличивается в 5 раз, а удлинение падает более чем на 2 порядка. Дальнейшее увеличение содержания родия в полимерах приводит к понижению прочности пленок на их основе.

Аналогичная закономерность наблюдается и для образцов на основе ДСТ-30 и КХР. В данном случае уменьшение эластичности пленок происходит менее резко с увеличением содержания родия в полимере, что можно объяснить образованием более редкой сетки в результате взаимодействия с КХР, который дает в основном диолефиновые комплексы I, тогда

как с ХР образуются тетраолефиновые. Увеличение жесткости родийсодержащих пленок с ростом степени комплексообразования, характерное для обоих типов комплексов, обусловлено формированием сплошных сетчатых структур. Однако комплексообразование сопровождается деструкцией матрицы [1], поэтому с увеличением содержания родия в полимере возрастает доля низкомолекулярных фракций, что вызывает ухудшение прочностных характеристик, т. е. значения разрывной прочности пленок проходят через максимум.

Качественных пленок на основе ДСТ-30 и КР получить не удалось, так как они содержали включения трудно удаляемого $[Rh_6(CO)_{16}]$.

ПБ с иммобилизованными на нем соединениями родия образует относительно жесткие пленки, прочность которых несколько выше, чем у пленок из чистого ДСТ-30.

Таким образом, можно получить прочные жесткие пленки на основе ДСТ-30 и хлорида и карбонилхлорида родия, а также на основе не обладающего пленкообразующими свойствами ПБ, что несомненно расширяет возможности использования указанных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Кузнецов А. И., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12.
2. Мирзоева Е. Ш., Бронштейн Л. М., Валецкий П. М., Яновская И. М., Ядрицева Т. С., Виноградова С. В., Коршак В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 948.
3. Noack F., Preissling G. // Z. Naturforsch. A. 1969. B. 24. № 1. S. 143.
4. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 480 с.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию
04.10.88

УДК 541.64 : 539.3

В. Е. Древаль, Л. П. Лукьянова, К. А. Чочуа,
В. П. Азовцев, Г. В. Виноградов |

ПОЛЗУЧЕСТЬ И УПРУГОСТЬ ГЕЛЕЙ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ КОНЦЕНТРАЦИИ И ГЛУБИНЫ СШИВАНИЯ

Исследованы вязкоупругие свойства пластифицированных гелей ПДМС-каучука, спитого по концам макромолекул в сетку. По равновесному модулю высокозластичности в зависимости от концентрации пластификатора установлены две области разных структурных состояний геля. Зависимость времени перехода в текущее состояние от напряжения сдвига для гелей разной концентрации может быть обобщена при нормировке напряжения по модулю высокозластичности. Экстремальное изменение долговечности геля в зависимости от дозировки сшивющего агента является следствием образования структур двух типов.

Гели на основе ПДМС-каучука широко применяют в радиоэлектронике и оптоэлектронных приборах [1]. Эти гели обладают разной степенью сшивания и часто содержат большое количество пластификатора. Их исследование в зависимости от содержания пластификатора представляет общий интерес для установления связи физических свойств полимерных гелей и резин с их структурой.

Ранее на примере ПДМС, спитого по концевым гидроксильным группам тетрааллоксиланом в среде ПДМС-жидкости, было установлено, что