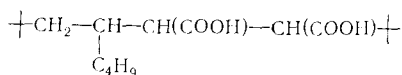


Ю. И. ЛЫСИКОВ, член-корреспондент АН СССР С. Р. РАФИКОВ,
О. А. ПОНОМАРЕВ, Ю. Б. МОНАКОВ, Н. Г. МАРИНА

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕРЕДУЮЩЕГОСЯ СОПОЛИМЕРА ГЕКСЕНА-1 С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ В РАСТВОРАХ

Изучение поведения чередующихся сополимеров виниловых мономеров с малеиновой кислотой в различных растворителях интересно с точки зрения возможности выявления влияния дифильной структуры цепи на ее конформационные характеристики в растворе. Большое внимание до последнего времени уделялось водным растворам таких сополимеров. Нами были проведены измерения гидродинамических характеристик чередующегося сополимера гексена-1 с малеиновой кислотой в метилэтилкетоне (МЭК) и диметилформамиде (ДМФА) + 0,05 N NaI. В первом случае характеристическая вязкость удовлетворяет соотношению Марка — Куна — Хаувинка $[\eta] = KM^a$, где M — молекулярный вес, с $a=0,5$, что свидетельствует о конформации непроницаемого клубка и θ -свойствах растворителя. Расчет сегмента Куна A по общепринятой теории гибких цепей Штокмайера — Фиксмана ⁽¹⁾ дает значение $A=6\pm 1$ мономерных единиц (м.е.). Длина одной мономерной единицы принята равной 2,53 Å. В ДМФА + 0,05 N NaI получено $[\eta] = KM$, а сегмент Куна по теории жестких цепей Хирста ⁽²⁾ равен 26 ± 2 м.е. Теория ⁽¹⁾ в последнем случае дает физически нереальный результат. Отметим, что в ⁽³⁾ для сополимера стирола с малеиновой кислотой в водном растворе, в котором четко проявляется гидрофобность боковых радикалов (в нашем случае имеет место лиофобность бутильных радикалов по отношению к ДМФА), также была получена зависимость Марка — Куна — Хаувинка с $a=1$. Авторы ⁽³⁾ предположили, что это объясняется проницаемостью клубка. Однако анализ данных, приведенных выше, свидетельствует о том, что зависимости с $a=1$ определяются скорее всего изменением эллипсоидальности клубка с ростом массы цепи.

Проведем сперва конформационный анализ геометрических характеристик структурной единицы цепи, имеющей вид



Участок между соседними бутильными радикалами содержит четыре С—С-связи длины $b=1,55$ Å. Валентный угол φ равен 109° , а потенциальная энергия последующего звена при вращении вокруг оси, совпадающей с рассматриваемым звеном, имеет три примерно эквивалентных минимума, отстоящих на 120° друг от друга, причем одно из положений лежит в плоскости рассматриваемого и предыдущего звеньев (см. ⁽⁴⁾). Боковой участок непрерывно переходит в основную цепь. Это позволяет составить алгоритмическую программу для БЭСМ-4М и произвести точный расчет средних геометрических характеристик восьми С—С-звеньев бутильных радикалов и участка основной цепи между ними в предположении эквивалентности трех упомянутых выше минимумов. Отметим, что чрезвычайно трудоем-

кий учет внешних участков цепи привел бы лишь к некоторому уменьшению вычисленных среднеквадратичных значений и потому не изменил бы качественную гидродинамическую картину и основные выводы, сделанные ниже. Метод расчета поясняется рис. 1. Координатами первого и второго узлов являются точки $(0, 0, 0)$ и $(0, 0, b)$. Третий узел равновероятно находится в одной из трех точек:

$$\begin{aligned} & (b \sin \psi, 0, b(1 - \cos \psi)), \quad \left(-\frac{b}{2} \sin \psi, \frac{b\sqrt{3}}{2} \sin \psi, b(1 - \cos \psi) \right), \\ & \left(-\frac{b}{2} \sin \psi, -\frac{b\sqrt{3}}{2} \sin \psi, b(1 - \cos \psi) \right). \end{aligned} \quad (1)$$

Положение последующих узлов вычисляется по рекуррентной формуле, использующей переход в сопутствующую систему координат. Для вычисления координат j -го узла начало сопутствующей системы помещается в $j-2$ -узел, а ось Z' направлена вдоль $j-2$ -звена. Ось X' лежит в плоскости $j-3$ - и $j-2$ -звеньев и направлена противоположно проекции $j-3$ -звена на плоскость, перпендикулярную $j-2$ -звену. Используя математический аппарат векторной алгебры для направляющих ортов, получим

$$\mathbf{k}' = \frac{\mathbf{r}_{j-1,j-2}}{b}, \quad \mathbf{j}' = \frac{[\mathbf{r}_{j-3,j-2} \times \mathbf{k}']}{b \sin \psi}, \quad \mathbf{i}' = \frac{[\mathbf{j}' \times \mathbf{r}_{j-1,j-2}]}{b}$$

где $\mathbf{r}_{i,j} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, а $\mathbf{r}_i$ — вектор i узла. В сопутствующей системе координаты x_j', y_j', z_j' j -го узла задаются одной из точек (1), и переход в основную систему дает

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_{j-2} + \mathbf{i}'x_j' + \mathbf{j}'y_j' + \mathbf{k}'z_j'.$$

В алгоритме осуществляется перебор всех возможных конформаций (полное их число равно $3^{11} = 177147$). Исключенный объем учтен запретом

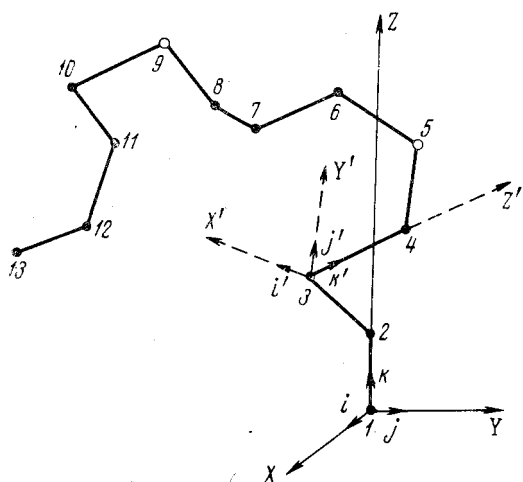


Рис. 1. Рассматриваемый структурный участок сополимера. Между узлами 5 и 9 — основная цепь

сближения узлов на расстоянии $s < 0,7b$. В вычислительном отношении алгоритм весьма трудоемок, но позволяет варьировать значения фигурирующих параметров в широких пределах. Для выбранных выше значений получены следующие среднеквадратичные расстояния $\delta_{i,j}$ между узлами i и j : $\delta_{1,4} = 3,312 \text{ \AA}$, $\delta_{1,5} = 3,985 \text{ \AA}$, $\delta_{1,6} = 4,591 \text{ \AA}$, $\delta_{1,7} = 5,148 \text{ \AA}$, $\delta_{1,8} = 5,66 \text{ \AA}$, $\delta_{1,9} = 6,13 \text{ \AA}$, $\delta_{1,10} = 6,556 \text{ \AA}$, $\delta_{1,11} = 6,931 \text{ \AA}$, $\delta_{1,12} = 7,234 \text{ \AA}$, $\delta_{1,13} = 7,456 \text{ \AA}$. ЭВМ просчитала 149 507 конформаций, отбросив около 30 000 из-за недопустимого сближения узлов.

Сопоставление геометрических характеристик молекул МЭК и ДМФА с этими данными приводит при учете размеров атомов углерода и водорода к выводу о том, что область вблизи цепи проницаема для МЭК (минимальный поперечник $\gamma \sim 2 \text{ \AA}$) и трудно проницаема для ДМФА ($\gamma \sim 6 \text{ \AA}$). Непроницаемость области вблизи цепи усугубляется для ДМФА лиофобностью к последнему бутильных радикалов. Все это приводит к значительному возрастанию гидродинамического поперечника цепи и соответствующего коэффициента трения в ДМФА, что существенно сказывается на форме клубка в целом. Последнее

Таблица 1

Молекулярный вес фракции, $\cdot 10^{-3}$	[η], см ³ /г		A, м.е.		F(p)		p	
	МЭК	ДМФА	МЭК	ДМФА	МЭК	ДМФА	МЭК	ДМФА
123	18,3	65	4,5	10,5	1,6	1,6	3	3
97,8	16,3	51	4,6	10,5	1,6	1,4	3	3,5
48,6	10,5	23	4,3	10,5	1,6	0,9	3	>10

проявляется особенно наглядно при обработке результатов эксперимента по формуле для характеристической вязкости:

$$(\eta) = \frac{AL^2}{M} \frac{0,36F(p)}{-1,6 + \ln \frac{A}{d} + \sqrt{\frac{L}{A}}}, \quad (2)$$

полученной Г. Куном и В. Куном (см. (5)) с использованием механических моделей и законов подобия. Здесь L — контурная длина цепи, d — ее поперечник, p — отношение большой и малой осей клубка, $F(p)$ — фактор формы. В нашем случае формула (2), по-видимому, применима ввиду отсутствия в клубке взаимодействий дальнего порядка. Воспользовавшись при оценке d рассчитанными на ЭВМ значениями $\delta_{1,5}$ и $\delta_{1,13}$ и предположением о спиральном расположении боковых групп с углом поворота между соседними группами $\sim 120^\circ$, получим в МЭК $d \approx 1,5$ Å, а в ДМФА + 0,05 N NaJ $d \approx 5$ Å. Максимально тяжелой из исследованных экспериментально была фракция с $M_w = 123 \cdot 10^3$. Принимая для этой фракции $p = 3$ (согласно Куну, статистический клубок имеет форму эллипсоида с соотношением осей 6 : 2, 3 : 1), получим по формуле (2) значение сегмента, которое будем считать постоянным для более легких фракций в ДМФА + 0,05 N NaJ, что позволяет определить $F(p)$. В МЭК постоянство A получается при неизменном $F(p)$. Результаты вычислений по формуле (2) приведены в табл. 1. Видно, что отношение сегментов в ДМФА + 0,05 N NaJ и в МЭК равно 2, 3, что качественно хорошо согласуется с расчетом по (1) и (2). Некоторое различие абсолютных значений A по (2) и по (2) может вызываться неадекватностью модели (2), а также образованием водородных связей между некоторой частью молекул растворителя и карбоксильными группами цепи. Учет последнего процесса в (2) сводится к умножению массы на постоянный коэффициент (влияние на $[\eta]$ через d по формуле (2) в наших условиях незначительно). При этом функциональная зависимость $[\eta]$ от массы не меняется, и потому показатель степени $a = 1$ в соотношении Марка — Куна — Хауvinка определяется зависимостью $F(p)$ от M .

Таким образом, в ДМФА + 0,05 N NaJ форма клубка с убыванием массы становится более вытянутой. Такой результат можно понять, приняв во внимание большой гидродинамический поперечник цепи в ДМФА. Высокие значения d и коэффициента трения цепи приводят к значительным периодическим растягивающим усилиям, действующим на вращающийся (см. (5)) в потоке клубок макромолекулы. При удлинении клубка бутильные радикалы сближившихся продольных нитей могут частично связываться из-за лиофобности к ДМФА, что приводит к стабилизации вытянутой формы.

Институт химии
Башкирского филиала
Академии наук СССР
Уфа

Поступило
6 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137 (1963). ² J. E. Hearst, J. Chem. Phys., v. 40, 6, 1506 (1964). ³ N. Ohno, K. Nilla et al., J. Polymer Sci., B11, 413 (1973). ⁴ Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформации макромолекул, М., 1964. ⁵ В. Н. Цвекков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., 1964.