

УДК 678.01 : 539.2

**МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА ДЛЯ ОЦЕНКИ КОНФОРМАЦИИ
МАКРОМОЛЕКУЛ**

A. B. Киселев, Ю. А. Эльтеков

Флори [1] предположил, что величина $[\eta]$ — характеристическая вязкость разбавленных растворов полимеров, имеющая размерность удельного объема, пропорциональна эффективному удельному объему изолированной макромолекулы, т. е.

$$[\eta] = \Phi (\bar{r}_0^2 / M)^{3/2} M^{1/2} a^3, \quad (1)$$

где параметр Φ не зависит от природы полимера и растворителя и равен $2,1 \cdot 10^{21}$, если эффективный поперечник макромолекулы \bar{r}_0 выражать в сантиметрах, молекулярный вес полимера M в атомных единицах, $[\eta]$ в 100 $\text{мл}/\text{г}$ и a безразмерный фактор, учитывающий увеличение объема макромолекулы вследствие взаимодействия с растворителем. Для растворов в индифферентном растворителе величина a близка к единице при предельной критической температуре смешения $T = 0$. Предельная критическая температура смешения отвечает температуре, при которой раствор полимера ведет себя как идеальный раствор. При этом уравнение (1) принимает более простой вид

$$[\eta]_0 = 2,1 \cdot 10^{21} (\bar{r}_0^2 / M)^{3/2} M^{1/2}. \quad (2)$$

В [2] измерены вязкости узких фракций полидиметилсилоксана (M от 52 000 до 685 000) в этилметилкетоне и фенетоле при предельных критических температурах 0 и для этих фракций было получено соотношение

$$\bar{r}_0^2 / M = 53 \cdot 10^{-18}, \quad (3)$$

при этом молекулярный вес M был определен осмометрическим методом.

Нами изучались растворы полидиметилсилоксана (ПДМС) с молекулярным весом $\sim 350\,000$. Формула (3) дает в этом случае $\bar{r}_0 = 440 \text{ \AA}$.

В [2] приведена также расчетная формула для вычисления среднего квадрата расстояния между концами цепи линейной макромолекулы ПДМС при условии свободного вращения отдельных ее сегментов вокруг связей Si — O

$$\bar{r}_{0,f}^2 = nl^2(1 - \cos \theta_1)(1 + \cos \theta_2) / (1 - \cos \theta_2, \cos \theta_2), \quad (4)$$

где длина связи Si—O $l = 1,65 \text{ \AA}$, углы, образованные связями O—Si—O и Si—O—Si, $\theta_1 = 110^\circ$ и $\theta_2 = 130^\circ$, $n = M / 37$. Здесь 37 представляет половину веса отдельного звена цепи в атомных единицах. Для $M = 350\,000$ уравнение (4) приводит к значению $\bar{r}_{0,f} = 120 \text{ \AA}$.

Можно также оценить размер макромолекулы линейного полимера, если предположить, что она свернута в достаточно плотную глобулу и что ее плотность равна плотности полимера ρ_0

$$\bar{r}_{0,s} = (6M / \pi \rho_0 N_A)^{1/3}, \quad (5)$$

где N_A — число Авогадро. Для ПДМС с $M = 350\,000$ и $\rho_0 = 0,92 \text{ г/см}^3$, $\bar{r}_{0,s} = 105 \text{ \AA}$.

Таким образом, формулы (2) — (5) дают для средних размеров макромолекул нашего образца ПДМС величины от 105 до 440 Å.

Представляло также интерес определить размеры макромолекул экспериментально и тем самым проверить справедливость этих расчетных формул. В этой связи нам казалось целесообразным провести адсорбционное исследование разбавленных растворов ПДМС ($M = 350\,000$) на однородно-пористых адсорбентах с различными размерами пор, т. е. применить

Адсорбция ПДМС из растворов в *n*-гексане

Адсорбент	Удельная поверхность s , $\text{м}^2/\text{г}$	Размер пор a , Å	Величины адсорбции Γ в мг/г при разных концентрациях γ , мг/г			
			1	5	10	20
Аэросил [3]	170	непористый	120	130	140	150
C-41	41	750	15	20	24	25
ШСК	340	120	250	300	300	280
Al_2O_3	250	80	10	15	17	18
13X	более 900	10	2	8	10	15

макромолекулярные сита. Нами была исследована адсорбция ПДМС из растворов в *n*-гексане на непористом кремнеземе — аэросиле [3], широкопористом силикагеле С-41, полученном гидротермальной обработкой в автоклаве промышенного образца силикагеля [4], промытым промышленном образце силикагеля ШСК, гранулированной окиси алюминия, таблетированном цеолите 13X. Перед опытами аэросил, силикагели и окись алюминия сушили до постоянного веса при 180° , цеолит прокаливали в муфельной печи при 600° . Величину гиббсовской адсорбции определяли по формуле [3]:

$$\Gamma = \frac{\gamma^0 - \gamma}{m} \cdot g, \quad (6)$$

где γ^0 и γ — начальная и конечная концентрации ПДМС в *n*-гексане, g и m — масса раствора и адсорбента. Конечную концентрацию измеряли при помощи интерферометра по калибровочной кривой [3].

В таблице приведены значения адсорбции ПДМС Γ при различных значениях конечной концентрации ПДМС в гексане γ и некоторые структурные характеристики изученных адсорбентов: удельная поверхность s и преимущественные размеры пор d . Результаты измерения адсорбции ПДМС показали, что наиболее узкопористый адсорбент — цеолит 13X адсорбирует ПДМС очень мало. Приблизительно так же мала адсорбция ПДМС и более широкопористой окисью алюминия. Силикагель ШСК адсорбирует ПДМС очень сильно. Силикагель С-41, хотя и обладает небольшой удельной поверхностью ($41 \text{ м}^2/\text{г}$), адсорбирует ПДМС почти в три раза больше, чем окись алюминия ($s = 250 \text{ м}^2/\text{г}$). Следовательно, можно сделать вывод, что практически вся внутренняя поверхность пор силикагелей С-41 и ШСК доступна макромолекулам ПДМС и размеры этих макромолекул меньше размеров пор силикагеля ШСК, т. е. меньше 120 Å. Малая адсорбционная способность окиси алюминия и цеолита 13X по отношению к ПДМС указывает на то, что макромолекулы ПДМС не могут проникать в каналы и полости пор этих адсорбентов и в значительной степени блокируют входы в эти поры. По-видимому, размер клубков макромолекул ПДМС ($M = 350\,000$) больше 80 Å. Таким образом, расчетные формулы (1) — (5), предложенные для оценки размеров клубков линейных полимеров, в частности ПДМС, по данным значений вязкости разбавленных растворов и данным о строении цепочки полимера, дают величи-

ны, близкие к действительности. По-видимому, в разбавленных растворах *n*-гексана линейные макромолекулы, длина цепочки которых составляет 10 000 Å, слабо взаимодействуют с молекулами растворителя и под действием молекулярных сил между звенями сворачиваются в достаточно плотные клубки, поперечник которых составляет приблизительно 100 Å.

Следует также иметь в виду, что в поле адсорбента макромолекулы ПДМС могут принимать другие конформации и поэтому при адсорбции силикагелем ШСК ($d = 120$ Å) способны, вероятно, значительно уплотняться и выпрямляться, принимая форму эллипсоида. Вследствие этого эффекта, т. е. воздействия молекулярного поля адсорбента, размеры клубков макромолекулы, определенные адсорбционным методом, могут быть заниженными.

Выводы

1. Изучена адсорбция полидиметилсилоксана (ПДМС) со средним молекулярным весом $M = 350\,000$ из растворов в *n*-гексане на адсорбентах с различным средним диаметром пор.

2. Цеолит 13X и окись алюминия адсорбируют ПДМС слабо, на внешней поверхности частиц. Адсорбция ПДМС на силикагелях ШСК и непористом аэросиле пропорциональна величине поверхности и на единицу поверхности адсорбента практически совпадают.

3. Вычисленный из адсорбционных данных поперечник свернутых в клубок макромолекул ПДМС составляет ~ 100 Å; эта величина близка к расчетным значениям различных формул.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
6 I 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. P. I. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
2. P. I. Flory, L. Mandelkern, I. B. Kinsinger, W. B. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
3. А. В. Киселев, В. И. Новикова, Ю. А. Эльтеков, Докл. АН СССР, 149, 131, 1963.
4. Н. В. Аксинская, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, В. Е. Рыжкова, Ж. физ. химии, 36, 2277, 1962.

MACROMOLECULAR SIEVES FOR ESTIMATING THE CONFORMATIONS OF MACROMOLECULES

A. V. Kiselev, Yu. A. Eltekov

Summary

The adsorption of polydimethylsiloxane (PDMS) ($M = 350\,000$) from solutions in *n*-hexane on aerosil, silica gels, alumina and zeolite 13X has been determined. It has been shown that the macromolecules are adsorbed on the internal surface of the adsorbent, if the pore diameter exceeds 80 Å. The diameter of the coiled macromolecules of PDMS ($M = 350\,000$) calculated on the basis of the Flory-Fox theory and geometric concepts is close in value to that obtained from the adsorption measurements.