

УДК 678.84:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССЫ, РАЗМЕРОВ И ГИБКОСТИ
МАКРОМОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСИЛМЕТИЛЕНОВ*А. Ю. Кошевник, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская*

Цель работы заключалась в определении молекулярного веса, размеров (в разных растворителях) и гибкости макромолекул некоторых кремнийорганических полимеров с линейными главными цепями, состоящими из атомов кремния и углерода: полидиметилсилметилена (ПДСМ), полидиметилсилтриметила (ПДСТМ) и полидифенилсилтриметилена (ПДФСТМ) [1, 2]*. Для сравнения были экспериментально определены некоторые характеристики полизобутилена, а также частично использованы литературные данные для этого полимера [3].

Экспериментальная часть

Для полизобутилена, ПДСМ и ПДСТМ при определении молекулярных весов и размеров макромолекул методом светорассеяния в качестве «хорошего» растворителя применяли *n*-гептан, а для ПДФСТМ — толуол.

Интенсивность рассеянного света измеряли при $\lambda = 436 \text{ мкм}$ и 25° на приборе ФПС-1 [4]. Измерения проводили в интервале углов рассеяния от 30 до 150° не менее, чем для четырех концентраций полимера в каждом растворителе. Инкременты коэффициента преломления dn/dc определяли с помощью интерферометра Релея **.

Определение средневесового молекулярного веса \bar{M}_w , z — среднего радиуса инерции макромолекул, $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$, и второго виртуального коэффициента A_2 проводили методом двойной экстраполяции по Цимму (рис. 1). Поскольку исследовали нефракционированные полимеры, необходимо было сопоставлять величины, усредненные одинаковым образом.

* Авторы выражают благодарность Н. С. Наметкину, В. М. Вдовину и В. И. Завьялову за предоставление образцов полимеров.

** Использование интерферометров с немонохроматическим источником света для определения dn/dc возможно, так как для растворов полимеров малых концентраций можно считать, что $(dn/dc)_\lambda_1 \cong (dn/dc)_\lambda_2$.

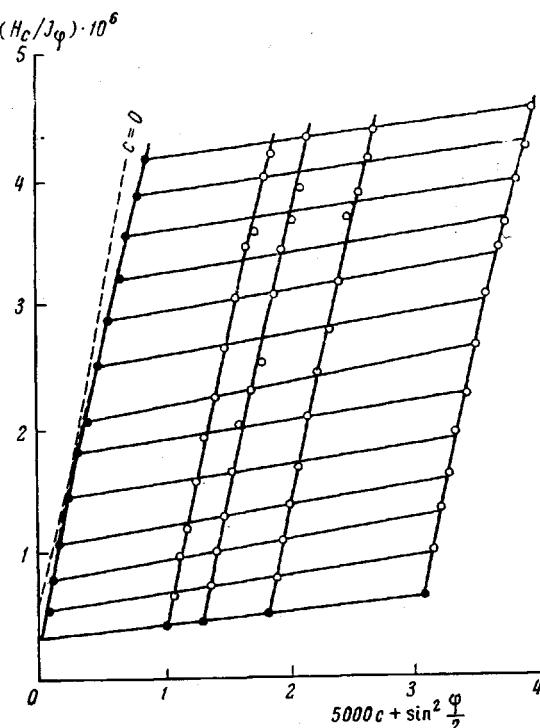


Рис. 1. График двойной экстраполяции по данным светорассеяния для растворов ПДСМ в *n*-гептане

Ввиду того, что метод Цимма дает возможность определять характеристики, непосредственно не сопоставимые для полидисперсных образцов, для определения средневесового радиуса инерции $(\bar{R}_w^2)^{1/2}$, а также среднечислового молекулярного веса \bar{M}_n использовали графический метод, предложенный Бенуа [5, 6]. За меру полидисперсности исследовавшихся образцов принимали отношение \bar{M}_w / \bar{M}_n .

Средневесовое расстояние между концами макромолекулы $(\bar{h}_w^2)^{1/2}$ принимали равным $\sqrt{6} \cdot (\bar{R}_w^2)^{1/2}$, согласно теории гауссовых клубков. Для ПДСМ и ПДФСТМ подбирали θ -условия по исследованию рассеяния света растворами этих полимеров в смешанных растворителях (смеси хорошего растворителя с осадителем). При этом применяли осадитель, коэффициент преломления которого возможно более близок к коэффициенту преломления растворителя [3, 7]. В качестве осадителя для раствора ПДСМ в n -гептане ($n_D^{20} 1,3878$) использовали n -пропиоловый спирт ($n_D^{20} 1,3850$), для раствора ПДФСТМ — в толуоле ($n_D^{20} 1,4969$) использовали в качестве осадителя циклогексанол ($n_D^{20} 1,468$). Состав смешанного растворителя, соответствующий θ -условиям ($A_2 = 0$), определяли графической экстраполяцией зависимости A_2 от концентрации осадителя в смеси при 25° (рис. 2). Значения $(\bar{h}_w^2)^{1/2}$ экстраполировали к θ -условиям для получения невозмущенной величины $(\bar{h}_w^2)^{1/2}$ (рис. 3).

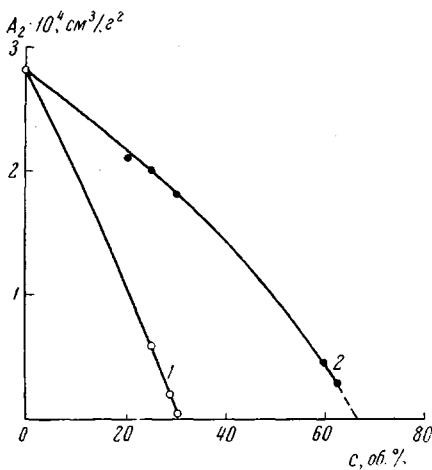


Рис. 2. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от концентрации осадителя c для растворов полисилметиленов в смешанных растворителях:
1 — ПДСМ в смеси n -гептана с n -пропиоловым спиртом; 2 — ПДФСТМ в смеси толуола с циклогексанолом

торассеяния. Данные по вязкости экстраполировали к нулевому градиенту скорости сдвига, так как оказалось, что вязкость некоторых разбавленных растворов исследовавшихся полимеров зависит от градиента скорости сдвига. По значениям \bar{M}_w , $(\bar{h}_w^2)^{1/2}$ и $[\eta]$ рассчитывали константы Флори Ф.

Основные экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

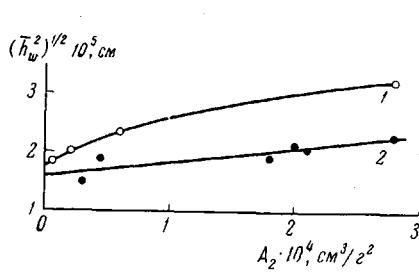


Рис. 3. Определение невозмущенного средневесового расстояния между концами макромолекул
 $(h_w^{-3})^{1/2} = \lim_{A_2 \rightarrow 0} (h_w^{-2})^{1/2}$:
1 — ПДСМ; 2 — ПДФСТМ

Как указано выше, θ -условия определяли путем варьирования концентрации осадителя при постоянной температуре (25°). С другой стороны, θ -условия можно получить варьированием температуры при постоянной концентрации осадителя. Измерения интенсивности рассеянного света для растворов ПДФСТМ в смешанном растворителе (37,6 об. % толуола и 62,4 об. % циклогексанола) при разных температурах показали, что для такого состава смешанного растворителя θ -температура равна $22,8^\circ$ (рис. 4), т. е. при 25° эта система действительно близка к θ -условиям.

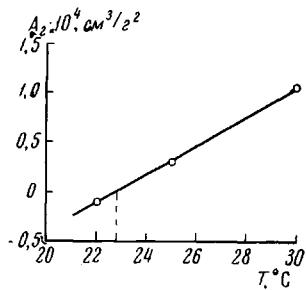


Рис. 4. Зависимость второго вириального коэффициента A_2 от температуры для растворов ПДФСТМ в смешанном растворителе (37,6 об. % толуола и 62,4 об. % циклогексанола)

Таблица 1

Результаты исследования растворов полимеров в индивидуальных и смешанных растворителях

Полимер	Состав растворителя, об. %		$d\eta/dc$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$(\bar{R}_z^2)^{1/2} \cdot 10^6$, см	$(\bar{R}_w^2)^{1/2} \cdot 10^6$, см	$(\bar{h}_w^2)^{1/2} \cdot 10^6$, см	$A_2 \cdot 10^4$, $\text{см}^3/\text{г}^2$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$\Phi \cdot 10^{-23}$, моль^{-1}	
	хороший растворитель	осадитель											
$[(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2]_n$	<i>n</i> -Гептан	<i>n</i> -Пропилический спирт		0,140	3,3	0,71	4,6	1,55	1,14	2,79	8,6	—	2,4 *
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2]_n$	100	0		0,098				1,63	1,28	3,13	2,8	16,8	1,7
	75	25		0,115				1,21	0,94	2,30	0,6	9,3	2,4
	71	29		0,092				1,04	0,82	2,00	0,2	7,0	2,7
	69,5	30,5		0,103				0,98	0,76	1,85	0,05	5,4	2,6
	68,8 **	31,2 **		—				0,95 **	0,71 **	1,74 **	0	4,9 **	2,9 **
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_n$	100	0	0,123	0,3	—			0,35	—	—	12	3,1	1,5****
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_n$	Толуол	Циклогексанол		0,112			2,8	1,22	0,92	2,25	2,8	3,0	0,55

* Согласно [10].

** Экстраполяция к θ -условиям ($A_2 \rightarrow 0$).

*** При содержании осадителя 63,5 об. % раствор ПДФСТМ мутнеет.

**** Для расчета использован z -средний размер макромолекулы.

Обсуждение результатов

При сопоставлении размеров макромолекул, определенных экспериментально с соответствующими размерами, рассчитанными на основе статистической модели свободного вращения, необходимо учесть такие особенности молекулярной структуры кремнийорганических полимеров, как различие длин валентных связей, образующих главную цепь макромолекулы, а также различие в величинах валентных углов. В соответствии с литературными данными [8], длину Si—C-связи принимали равной 1,93 Å, а длину C—C-связи — 1,54 Å. На основании экспериментальных данных в работе [9] было высказано предположение о раскрытии валентных углов в главной цепи макромолекулы полизобутилена по сравнению со значением тетраэдрического угла. В результате исследования динамического двойного лучепреломления растворов ПДСМ в работе [10] было сделано предположение о подобном же раскрытии примерно до 135° валентных углов при атомах кремния в главной цепи макромолекулы этого полимера. Вероятность такого раскрытия не исключена и для других полисилметиленов. По этим причинам, а также имея в виду сопоставление с литературными данными, вычисление среднеквадратичного расстояния между концами цепи $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ для моделей свободного вращения, соответствующих макромолекулам исследованных полимеров, проводили при следующих предположениях: 1) все валентные углы главной цепи — тетраэдрические, т. е. равны 109°28'; 2) валентные углы главной цепи при Si-атомах равны 135°, а при C-атомах — 109°28'.

Общее число связей в главной цепи определяли по значениям \bar{M}_w , приведенным в табл. 1. В тех случаях, когда главная цепь состоит из связей одинаковой длины с одинаковыми валентными углами, определение $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ проводили по известной формуле Эйринга [11]. Если же главная цепь макромолекулы образована различными связями с разными углами между ними, то для определения $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$ применяли обобщенную формулу, приведенную в [12].

Для количественной оценки гибкости макромолекул рассчитывали длину статистического сегмента A , число мономерных звеньев s , приходящихся на статистический сегмент, отношение $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_0^2)^{1/2}$ и эквивалентное этому отношение при условии постоянства валентных углов величину vs , где v — число валентных связей главной цепи, приходящихся на одно мономерное звено.

Результаты расчетов вместе с литературными данными для полизобутилена приведены в табл. 2.

Таблица 2
Молекулярные характеристики полимеров и растворах

Полимер	Модель свободного вращения		Характеристики гибкости				
	валентные углы у атомов		$(\bar{h}_0^2) \cdot 10^4$, см	$A \cdot 10^7$, см	s	$(\bar{h}_0^2/\bar{h}_0^2)^{1/2}$	vs
	Si	C					
$[(CH_3)_2CCH_2]_n$	—	109°28'	0,75	1,83*	7,3*	2,2*	14,6*
$[(CH_3)_2SiCH_2]_n$	109°28'	109°28'	0,80	2,2	7	2,2	14
	135°	109°28'	0,98	—	—	1,8	—
$[(CH_3)_2Si(CH_2)_3]_n$	109°28'	109°28'	0,27	2,7**	5**	2,5**	20**
	135°	109°28'	0,36	—	—	1,9**	—
$[(C_6H_5)_2Si(CH_2)_3]_n$	109°28'	109°28'	0,45	5,3	9	3,6	36
	135°	109°28'	0,60	—	—	2,7	—

* Согласно [3].

** Расчет параметров гибкости для ПДСМ проводили по z-среднему невозмущенному размеру макромолекулы вместо средневесового.

При сопоставлении величин s , рассчитанных для различных полимеров, следует иметь в виду, что в макромолекуле ПДСМ на каждое мономерное звено приходятся по две валентные связи в главной цепи, а в макромолекулах ПДСТМ и ПДФСТМ — по четыре. Поэтому целесообразно сопоставлять величины $2s$ для полимеров с $v = 2$ (ПДСМ и полизобутилен) с величинами $4s$ для тех полимеров, у которых $v = 4$ (ПДСТМ, ПДФСТМ). Величина s сама по себе может служить сравнительной характеристикой гибкости разных линейных макромолекул только при $v = \text{const}$.

Если в главную цепь макромолекулы входят разные по величине валентные углы, то теряют обычный смысл понятия контурной длины и длины статистического сегмента, так как без нарушения этих углов такая цепь не может образовать плоский линейный зигзаг. Поэтому определение A , s и vs проводили только в первом варианте расчета.

Увеличение расчетного значения валентного угла для полисилметиленов, как и для полизобутилена [9], приводит к увеличению размера модели свободного вращения и к соответствующему уменьшению гибкости макромолекулы $(h_0^2/h_0'^2)^{1/2}$. Однако соотношения между параметрами гибкости для различных полимеров, вычисленными при одном из двух указанных предположений, остаются примерно одинаковыми. Таким образом, учет предполагаемого раскрытия валентных углов не влияет на результаты сравнительной оценки гибкости макромолекул, если это раскрытие примерно одинаково для разных полисилметиленов.

Из табл. 2 видно, что гибкость макромолекулы ПДСМ, определенная по ее θ -размерам в смешанном растворителе, имеет такой же порядок, как и гибкость макромолекулы полизобутилена. В работе [10]* на основании расчетов по размерам макромолекул в хорошем (неполярном) растворителе показано, что гибкость макромолекулы ПДСМ даже больше, чем полизобутилена, и этот вывод лучше коррелирует с данными по температуре стеклования обоих полимеров [1, 13]. Такое различие в оценке гибкости макромолекул ПДСМ, по-видимому, может быть связано, с одной стороны, с влиянием полярности n -пропилового спирта на конформацию макромолекул в θ -условиях, а с другой стороны, с влиянием полидисперсности на величину A_2 в хорошем растворителе, использованную для расчетов в [10] (см. также [14, 15]).

Константа Флори Φ для ПДСМ в смешанных растворителях («плотких») оказалась близка к теоретическому значению $2,8 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, а в хорошем растворителе эта константа имеет значительно меньшее значение, что также соответствует выводам теории для гибких макромолекул.

Расчет невозмущенных размеров макромолекул ПДСТМ проводили с помощью теории Орофино — Флори [3, 14], но не по средневесовому, а по z -среднему молекулярному размеру в хорошем растворителе. Поэтому полученные значения параметров гибкости имеют заведомо завышенные значения, а константа Флори — заниженное. Вероятно, макромолекулы этого полимера обладают гибкостью, близкой к гибкости макромолекул ПДСМ и полизобутилена.

Для ПДФСТМ получены гораздо большие значения параметров гибкости, чем для двух предыдущих полисилметиленов. Это можно объяснить частичной заторможенностью вращения вокруг валентных связей главной цепи из-за наличия фенильных боковых групп. Подобный же результат был получен в работе [16] для макромолекул сополимеров диметил- и дифенилсилоксана. Таким образом, макромолекулу ПДФСТМ следует считать значительно менее гибкой, чем макромолекулы других исследованных полимеров, т. е. полужесткой. По-видимому, с этим связаны и слишком низкие значения константы Флори, полученные из экспериментальных данных для ПДФСТМ.

* В работе [10] исследовали образец ПДСМ с $M_w = 4,2 \cdot 10^6$.

Выводы

1. Методом светорассеяния определены молекулярные веса, размеры (в разных растворителях) и параметры гибкости макромолекул полидиметилсилметилена, полидиметилсилтриметилена и полидифенилсилтриметилена.
2. На примере изученных полимеров рассмотрены особенности определения параметров гибкости линейных макромолекул с различными длинами валентных связей и валентными углами в главной цепи.
3. Показано, что макромолекулы полидиметилсилметилена и полидиметилсилтриметилена являются гибкими, а макромолекулы полидифенилсилтриметилена обладают значительно меньшей гибкостью, т. е. являются полужесткими.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Высокомолек. соед., 7, 757, 1965.
2. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич., 1448, 1965.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
4. Й. Е. Гусельников, А. Ю. Кошевник, И. М. Кошелева, М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская, Высокомолек. соед., 7, 860, 1965.
5. Н. Веноит, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953.
6. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
7. Е. Д. Kunst, Rec. Trav. Chim., 69, 125, 1950.
8. Н. А. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, Berlin-Götting.— Heidelb., Springer-Verlag, 1952, B. 1.
9. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестн. ЛГУ, серия физич. и химич., 4, 59, 1962.
10. М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая, Э. П. Сомова, Высокомолек. соед., A9, 1666, 1967.
11. Н. Еуринг, Phys. Rev., 39, 746, 1932.
12. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 163.
13. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров, изд-во «Высшая школа», 1966, стр. 133, 298.
14. Т. А. Огюино, Р. І. Флору, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
15. Н. Г. Elias, O. Etteg, Makromolek. Chem., 89, 228, 1965.
16. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Еремина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., A9, 2709, 1967.

STUDYING MOLECULAR MASS, DIMENSIONS AND RIGIDITY OF SOME POLYSILMETHYLENES

A. Yu. Koshevnik, M. M. Kussakov, E. A. Razumovskaya

Summary

By means of lightscattering molecular weights, dimensions (in different solvents) and flexibility parameters of macromolecules of polydimethylsilmethylene, polydimethylsiltrimethylene and polydiphenylsiltrimethylene have been determined. Peculiarities at determination flexibility parameters and their dependence on molecular structure of the polymer and on solvent have been discussed. Macromolecules of polydimethylsilmethylene and polydimethylsiltrimethylene have been shown to be flexible and those of polydiphenylsiltrimethylene to be semirigid.