

УДК 541(64+24):678.84:539.107

**НЕГАУССОВЫ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО
ПОЛИ-3-МЕТИЛБУТЕН-1-СИЛСЕСКВИОКСАНА В ШИРОКОЙ
ОБЛАСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ**

***B. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская,
Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова,
А. А. Горбунов, П. Н. Лавренко***

В работе [1] было показано, что для макромолекул циклолинейного поли-3-метилбутен-1-силесквиоксана (ЦЛМБС) характерна большая скелетная жесткость основной цепи, что находится в соответствии с их лестничной структурой.

В настоящей работе изложены результаты исследования гидродинамических и динамооптических свойств растворов фракций нового образца ЦЛМБС в широком интервале молекулярных весов, а также выявленные в результате этого изучения новые факты и закономерности, связанные с уникальной лестничной структурой данного полимера.

**Гидродинамические и динамооптические характеристики фракций
циклолинейного поли-3-метилбутен-1-силесквиоксана в бутилацетате**

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{сек}$	$S_0, \text{ед. сведберга}$	$-\Delta n / \Delta t \cdot 10^{10}$
1	740	2,1	1,0	7,3	30,0
2	240	1,1	2,0	4,8	31,0
3	190	0,95	2,4	4,5	30,0
4	130	0,75	3,1	3,9	26,7
5	93	0,54	3,8	3,5	24,9
6	65	0,40	4,4	2,8	24,0
7	40	0,25	6,6	2,6	—
8	28	0,19	8,0	2,2	—
9	20	0,11	9,9	2,0	11,4
10	11	0,06	14,5	1,6	—
11	6	0,04	19,0	1,1	11,0
12	3,5	--	23,0	0,8	4,0

Исходный образец был расфракционирован на 12 фракций дробным осаждением метанолом из раствора в бензоле. Используя известные методики [2—4], определяли характеристические вязкости $[\eta]$, коэффициенты поступательной диффузии D и седиментации S_0 , а также удельную анизотропию $\Delta n / \Delta t$ для фракций ЦЛМБС в бутилацетате. Численные значения $[\eta]$, D , S_0 , $\Delta n / \Delta t$ и молекулярных весов M_{SD} , вычисленных по формуле Сведенберга, даны в таблице.

Обсуждение результатов

Кривые молекулярно-весового распределения (МВР), построенные по молекулярным весам и весовым долям фракций (рис. 1), показывают, что исследованный образец ЦЛМБС имеет широкое бимодальное МВР в области средних и малых молекулярных весов. Это обстоятельство оказалось

весома существенным, так как именно наличие низкомолекулярных фракций позволило обнаружить и количественно исследовать ряд особенностей в гидродинамическом и динамооптическом поведении данного полимера, характерных для полужестких макромолекул [5]. В связи с этим при молекулярной интерпретации полученных результатов конформационные свойства макромолекул ЦЛМБС описывались с помощью наиболее адекватной модели — червеобразной цепи, жесткость которой характеризуется персистентной длиной a .

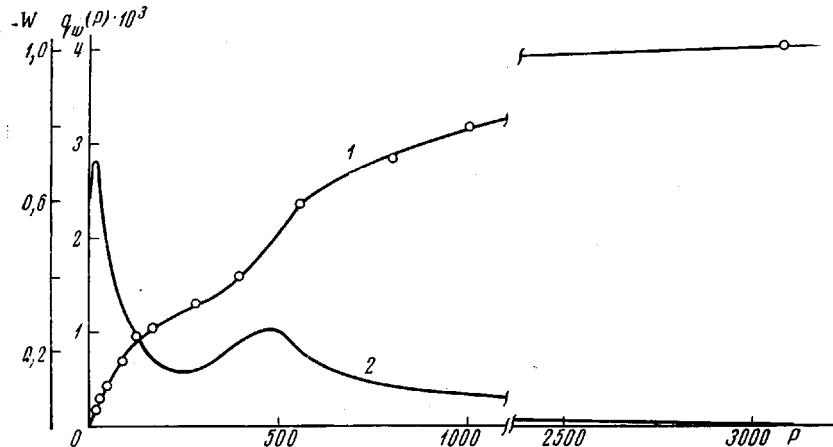


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые молекулярно-весового распределения образца ЦЛМБС

Обработку гидродинамических данных проводили с помощью теорий [6, 7], учитывающих фактор протекаемости в полужестких цепях. На рис. 2 представлены построенные согласно этим теориям зависимости $M / [\eta]$ и DM / RT от $M^{0.5}$ для исследованных фракций. В области больших молекулярных весов экспериментальные точки удовлетворяют прямолинейным зависимостям, и в соответствии с теорией [6, 7] макромолекулы ЦЛМБС имеют конформацию гауссова клубка. Наклоны прямых 1 и 2 рис. 2 пропорциональны персистентной длине цепи a (или длине сегмента Куна $A = 2a$), а отсекаемые по осям ординат отрезки позволяют вычислить эффективный гидродинамический диаметр макромолекулы d . Проведенные расчеты показывают, что равновесная жесткость молекул ЦЛМБС велика: из вискозиметрических данных $A_n = (200 \pm 30) \text{ \AA}$, из диффузионных $-A_d = (240 \pm 15) \text{ \AA}$. Этому соответствует число мономерных звеньев в сегменте $S_n = 80$ и $S_d = 96$. При вычислениях предполагалась цис-синдиотактическая конфигурация мономерных единиц в лестничных цепях ЦЛМБС по аналогии с циклонинейным полифенилсилоxаном [8]. Размер поперечника цепей из данных диффузии, равный $d = (9 \pm 2) \text{ \AA}$, близок к величине $d = 13 \text{ \AA}$, полученной из рентгенографических исследований для некоторых лестничных полисилоксанов [9].

Однако для низкомолекулярных фракций $3.5 \cdot 10^3 < M < 5 \cdot 10^4$ в зависимости DM / RT от $M^{0.5}$ наблюдается отклонение экспериментальных точек от прямой, что свидетельствует об отступлении поступательного трения макромолекул ЦЛМБС от закономерностей, характерных для гауссовых цепей. В этой области молекулярных весов молекулярные цепи ЦЛМБС вследствие их большой жесткости состоят из малого числа сегментов (от 0,2 до 2), и к ним не может быть применима гауссова статистика.

Если такие молекулы с контурной длиной L и поперечником d моделировать жесткими палочками с коэффициентом поступательного трения [10] $f = 3\pi\eta_0 L / \ln 2p$ ($p = L / d$, η_0 — вязкость растворителя), то зависимость D от M должна изображаться кривой 1 рис. 3. Экспериментальные же точки

лежат существенно ниже этой кривой, что указывает на отклонение формы молекул от палочкообразной.

Согласно теории [6] полужесткие червеобразные молекулы с длиной $L < 2,2 \text{ \AA}$ (при $d < L$) имеют конформацию слабо изогнутого стержня, и коэффициент их диффузии определяется соотношением

$$D = \frac{RT}{3\pi\eta_0 N_A L} \left\{ \ln \frac{L}{d} + 0,166 \frac{d}{A} \left[\frac{L}{d} - 2 \right] + 0,02 \left(\frac{d}{A} \right)^2 \left[\left(\frac{L}{d} \right)^2 - 3 \right] - 0,002 \left(\frac{d}{A} \right)^3 \left[\left(\frac{L}{d} \right)^3 - 4 \right] \right\} \quad (1)$$

В случае ЦЛМБС условию $L \leq 2,2 \text{ \AA}$ соответствуют $M \leq 4,7 \cdot 10^4$. Кривые 2 (рис. 3) и 3 (рис. 2) изображают соответственно построение функций $D = f(M)$ и $DM/RT = f(M^{0.5})$ для модели слабо изогнутого стержня, вы-

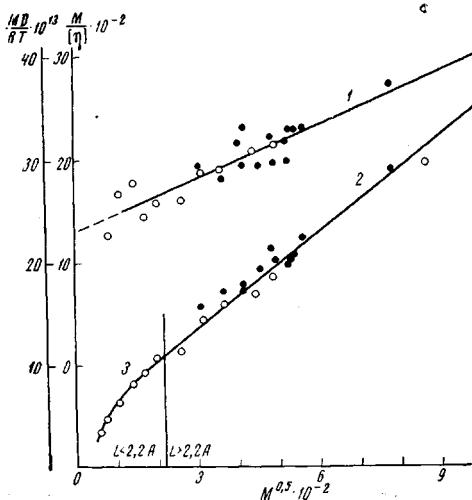


Рис. 2

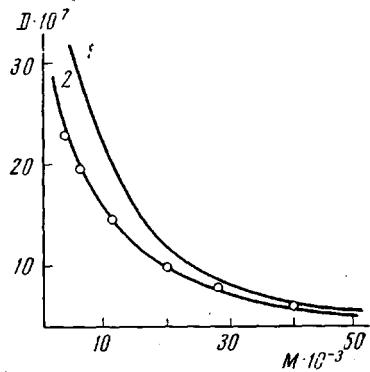


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости величин $M/[\eta]$ (1) и MD/RT (2) от $M^{0.5}$ для фракций ЦЛМБС в бутилацетате. Кривая 3 построена в соответствии с уравнением (1). Здесь и на рис. 4 светлые точки — данные настоящей работы; темные — работы [1].

Рис. 3. Зависимости коэффициента диффузии D от молекулярного веса:
1 — для модели жестких палочек; 2 — для модели слабо изогнутого стержня

полненные с учетом равенства (1). При этом были использованы значения $A = 240 \text{ \AA}$ и $d = 9 \text{ \AA}$, полученные выше из наклона и начальной ординаты зависимости $DM/RT = f(M^{0.5})$ в гауссовой области.

Совпадение экспериментальных точек для фракций с $M \leq 4,7 \cdot 10^4$ с этиими теоретическими кривыми свидетельствует о количественном согласии коэффициента поступательного трения макромолекул с моделью слабо изогнутого стержня. Таким образом, из изучения поступательной диффузии фракций ЦЛМБС следует, что модель персистентного ожерелья, применяемая Хирстом и Штокмайером [6], наиболее адекватно описывает гидродинамические свойства протекаемых жесткоцепных молекул не только в гауссовой, но и в негауссовой области молекулярных весов.

При изучении динамооптических свойств растворов фракций ЦЛМБС была получена полная кривая зависимости величины $\Delta n/\Delta t$ от M с надежным начальным наклоном и предельным значением насыщения $(\Delta n/\Delta t)_\infty$ в области больших молекулярных весов. Экспериментальная зависимость $\Delta n/\Delta t$ от M , а также от величины $x = L/a$ изображена на рис. 4. Увеличение величины $\Delta n/\Delta t$ с ростом молекулярного веса иллюстрирует отклонение от гауссовой оптических свойств макромолекул ЦЛМБС вследствие их высокой скелетной жесткости. Факт, что кривая $\Delta n/\Delta t =$

$= f(M)$ охватывает также область очень малых молекулярных весов, имеет большое практическое значение, так как позволяет непосредственно определить [11–13] величину A и анизотропию мономерного звена $a_{\parallel} - a_{\perp}$ цепной молекулы, которая связана [11, 12] с начальным наклоном кривой $\Delta n / \Delta \tau = f(M)$ уравнением

$$\frac{\partial (\Delta n / \Delta \tau)_0}{\partial M} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \cdot \frac{(a_{\parallel} - a_{\perp})}{M_0}, \quad (2)$$

где n — показатель преломления растворителя, M_0 — молекулярный вес мономера.

Длина сегмента Куна A определяется из отношения величины $(\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$ в области «насыщения» кривой $\Delta n / \Delta \tau = f(M)$ к начальному наклону, которое равно AM_0 / λ (λ — длина мономерного звена).

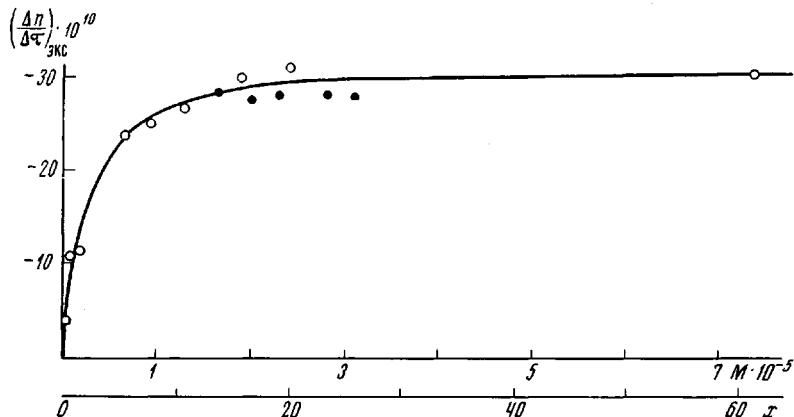


Рис. 4. Зависимость величины $\Delta n / \Delta \tau$ от M и от $x < L / a$ для фракций ЦЛМБС в бутилацетате

Вычисленное таким образом значение $A = (250 \pm 30) \text{ \AA}$ находится в хорошем согласии со значением, полученным из гидродинамических данных.

Эффективное значение анизотропии мономерного звена молекул ЦЛМБС в бутилацетате, вычисленное по формуле (2), равно

$$(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{эфф}} = -(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$$

Величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{эфф}}$ может быть вычислена также по известным соотношениям [13]

$$a_{\parallel} - a_{\perp} = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{S},$$

где

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \frac{45kTn}{4\pi(n^2 + 2)^2} \left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \right)_{\infty},$$

с использованием значения $(\Delta n / \Delta \tau)_{\infty}$ и числа мономерных звеньев в сегменте S , определенного из гидродинамических данных. Полученное значение анизотропии звена, равное $-(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, хорошо согласуется с величиной $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{эфф}}$, определенной из начального наклона кривой $\Delta n / \Delta \tau = f(M)$. Это совпадение, а также разумное значение A , полученное из динамооптических данных, свидетельствуют, что модель персистентной тонкой нити хорошо описывает оптические свойства макромолекул ЦЛМБС. Как известно [14], в области малых M (и соответственно малых x) начальный наклон кривой $\Delta n / \Delta \tau = f(M)$ существенно зависит от отношения персистентной длины цепи к ее диаметру, уменьшаясь с уменьшением величины a / d . Модель персистентной бесконечно тонкой нити применима лишь к таким полужестким макромолекулам, для которых $a / d > 10$. Для молекул ЦЛМБС это условие выполняется ($a / d = 15$), и использование теории

анизотропии персистентной нити [14] при обработке экспериментальных результатов по двойному лучепреломлению в потоке приводит, как было показано выше, к разумным результатам.

Выводы

В широком (200-кратном) интервале молекулярных весов исследованы характеристические вязкости, коэффициенты поступательной диффузии и седиментации, а также двойное лучепреломление в потоке растворов фракций циклонейного поли-3-метилбутен-1-силsesquioxана (ЦЛМБС) в бутилацетате. Обнаружено отклонение от гауссовости гидродинамических и динамооптических свойств макромолекул этого полимера, вызванное их высокой скелетной жесткостью. В области больших молекулярных весов ($5 \cdot 10^4 - 7,4 \cdot 10^5$) гидродинамическое поведение макромолекул ЦЛМБС соответствует конформации червеобразного гауссова клубка. В области $3 \cdot 10^3 < M < 5 \cdot 10^4$ наблюдается отступление поступательного трения макромолекул ЦЛМБС от теории гауссовых цепей и количественное согласие этих свойств с моделью слабо изогнутого стержня. Получена полная кривая зависимости динамического двойного лучепреломления от молекулярного веса с надежными значениями начального наклона и асимптотического предела. Проведена количественная оценка скелетной жесткости из гидродинамических и динамооптических данных. Показано, что модель персистентной цепи Порода адекватно описывает гидродинамические и динамооптические свойства молекул ЦЛМБС во всем исследованном интервале молекулярных весов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А14, 369, 1972.
2. В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, 21, 701, 1951.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 1575, 1962; А9, 1249, 1967.
4. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, гл. 7, изд-во «Наука», 1964.
5. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1970.
6. J. E. Hearst, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1429, 1962.
7. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 506, 1963.
8. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960; J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цваники, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
10. F. Perrin, J. Phys. rad., 7, 1, 1936.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962; 7, 1468, 1965.
12. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 36, 1965.
13. W. Kuhn, H. Kuhn, R. Buschener, Ergebni. exakt. Natur., 25, 100, 1951.
14. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 192, 380, 1970.

NON-GAUSSIAN PROPERTIES OF THE MOLECULES OF CYCLOLINEAR POLY-3-METHYLBUTENE-1-SILSESQUIOXANE IN A WIDE MOLECULAR WEIGHT RANGE

*V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, M. G. Vitovskaya,
N. N. Makarova, S. V. Bushin, E. N. Zakharova,
A. A. Gorbunov, P. N. Lavrenko*

Summary

Investigation in a wide (200-fold) range of molecular weights revealed a deviation from the Gaussian regularities in the hydrodynamic and optical properties of macromolecules of ladder poly-3-methylbutene-1-silsesquioxane, caused by their high backbone stiffness. The dimensions of the Kuhn segment and of the cross-section of molecules have been determined. It is shown that the Porod persistent chain model described adequately the hydrodynamic and dynamo-optical properties of the polymer molecules over the whole range of molecular weights investigated.