

11. D. Katz, A. Y. Tobolsky, *Polymer*, **4**, 417, 1963.
12. А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, «Химия», 1964, стр. 102.
13. M. C. Kirkham, *J. Appl. Polymer Sci.*, **15**, 1099, 1971.
14. M. Hoffman, *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, **250**, 197, 1972.
15. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Химия», 1971, стр. 212.

УДК 541.64:532:539.199:547.1' 128

## РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИХЛОРФЕНИЛСИЛЕСКВИОКСАНА

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

Вопрос о величине равновесной жесткости макромолекул лестничных полимеров имеет существенное значение как при интерпретации их физических свойств на молекулярном уровне, так и при изучении надмолекулярной структуры, поскольку характер надмолекулярных образований в лестничных полисилоксанах [1] связан со степенью свернутости молекулярных цепей. Рентгенографическое исследование полиарилалкилсесквиоксанов [2] выявило наличие третьего гало в пленках нового лестничного полимера — циклолинейного полихлорфенилсилесквиоксана (ЦХФС), которое авторы связывают с упорядоченностью в расположении атомов хлора в цепи. Этот факт косвенно может свидетельствовать о наличии в макромолекулах данного полимера значительного ориентационно-осевого порядка. На это также указывают предварительные данные по двойному лучепреломлению, полученные для раствора нефракционированного ЦХФС [3].

В данной работе на основе гидродинамических исследований (вискозиметрия, поступательная диффузия и седиментация), проведенных в широком интервале молекулярных масс, рассмотрены конформационные свойства макромолекул ЦХФС и проведена количественная оценка их скелетной (равновесной) жесткости.

Использовали четыре образца ЦХФС с  $\bar{M}=120\ 000$ ,  $300\ 000$ ,  $480\ 000$  и  $740\ 000$ . Эти образцы расфракционированы дробным осаждением гексанолом из растворов в бензоле. Измерения характеристической вязкости  $[\eta]$ , коэффициентов поступательной диффузии  $D$  и седиментации  $S_0$  проводили в бензоле при  $24^\circ$  по методикам [4, 5]. Специальное исследование не обнаружило для наиболее высокомолекулярной фракции зависимости  $[\eta]$  от градиента скорости течения. Характеристические вязкости остальных фракций измеряли в вискозиметре Оствальда (время течения бензола 52 сек., градиент скорости  $g=254\ \text{сек}^{-1}$ ). Константы Хаггинса  $k'$  для всех измеренных фракций были одинаковыми; среднее значение  $k'=0,45\pm 0,03$  мало отличается от величины 0,5, характерной для полимерных растворов в отсутствие объемных эффектов. Опыты по диффузии для всех фракций проводили при одной конечной концентрации раствора  $c=0,08\pm 0,01\ \text{г/дл}$ , поскольку предварительно было установлено, что в области  $0,04\leq c\leq 0,14\ \text{г/дл}$  измеряемые значения  $D$  практически постоянны и равны  $D_0(D_0=D_{c\rightarrow 0})$ . Инкремент показателя преломления системы ЦХФС — бензол  $dn/dc=0,061\pm 0,004\ \text{см}^3/\text{г}$ . Концентрационные зависимости коэффициентов седиментации исключали экстраполяцией экспериментальных данных на нулевую концентрацию. При этом зависимости эти хорошо описывались уравнением  $1/S_0=(1/S_0)(1+\gamma[\eta]c)$  при приблизительно постоянной величине  $\gamma\approx 0,7$  во всем диапазоне  $M$ .

Молекулярные массы фракций, рассчитанные по формуле Сведберга из опытных данных  $D$ ,  $S_0$  и парциального удельного объема  $\bar{v}=0,638\pm 0,008\ \text{см}^3/\text{г}$ , приведены в таблице для всех четырех образцов. Здесь же даны экспериментальные значения  $[\eta]$ ,  $D$ ,  $S_0$  и гидродинамического па-

Гидродинамические характеристики фракций ЦХФС в бензоле

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ , д.л./г	$D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек	$S_0$ , ед. свейберга	$A_0 \cdot 10^{10}$ , эрг/град	$K'$
1	15,9	3,80	0,85	24,1	3,0	0,44
2	12,6	3,60	0,93	20,8	3,1	0,52
3	12,0	3,28	1,05	22,6	3,3	0,45
4	8,6	2,80	1,21	18,6	3,3	0,59
5	7,7	2,36	1,30	17,7	3,2	0,43
6	7,2	2,60	1,30	16,7	3,3	0,44
7	7,1	2,24	1,42	18,1	3,4	0,45
8	6,7	2,45	1,40	16,7	3,4	0,44
9	6,7	2,10	1,40	16,7	3,2	0,45
10	5,8	2,04	1,60	16,4	3,5	0,37
11	5,5	1,95	1,53	15,0	3,2	0,54
12	5,5	1,75	1,65	16,0	3,3	0,45
13	5,3	1,88	1,63	15,3	3,3	0,44
14	4,6	1,76	1,67	13,7	3,2	0,42
15	4,2	1,53	1,82	13,7	3,2	0,50
16	4,2	1,58	1,87	13,9	3,3	0,43
17	3,8	1,42	1,90	12,9	3,2	0,52
18	3,7	1,32	1,95	12,7	3,1	0,43
19	3,1	1,16	2,25	12,5	3,4	0,42
20	2,94	0,95	2,35	12,3	3,2	0,38
21	2,65	0,95	2,46	11,6	3,2	0,42
22	2,52	0,82	2,70	12,1	3,2	0,51
23	2,27	0,73	2,75	11,1	3,1	0,50
24	2,27	0,72	2,75	11,1	3,0	0,44
25	1,96	0,69	3,10	10,8	3,3	0,46
26	1,61	—	3,70	10,6	—	—
27	1,34	0,44	4,20	10,1	3,4	0,44
28	1,30	0,39	4,30	10,0	3,3	—
29	1,15	0,35	4,70	9,6	3,3	—
30	0,88	—	5,40	8,5	—	—
31	0,56	0,13	6,90	6,9	2,7	—
32	0,49	—	8,20	7,2	—	—

параметра  $A_0 = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$  ( $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $T$  — абсолютная температура). Среднее значение  $A_0 = (3,2 + 0,1) \cdot 10^{-10}$  эрг/град практически совпадает с величиной  $A_0$  для ранее исследованных лестничных полимеров [6—8] и слабо отличается от среднего значения, полученного для многих других систем полимер — растворитель ( $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-10}$  эрг/град) [9].

Зависимости гидродинамических параметров ( $[\eta]$ ,  $D$ ,  $S_0$ ) от молекулярной массы  $M_{SD}$  изображены в двойном логарифмическом масштабе на рис. 1. Видно, что для всех четырех образцов экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одни и те же кривые.

Наблюдаемые для ЦХФС (рис. 1) изменения  $[\eta]$ ,  $D$  и  $S_0$  с молекулярной массой являются характерными для жесткоцепных полимеров. Прежде всего это нелинейный ход кривых  $\lg[\eta] = f(M)$ ;  $\lg D = f(M)$  и  $\lg S_0 = f(M)$  в исследованном интервале молекулярных масс ( $4,9 \cdot 10^4 - 1,6 \cdot 10^6$ ), что делает невозможным описание их с помощью единых для всего интервала  $M$  уравнений:  $[\eta] = K_\eta M^\alpha$ ;  $D = K_D M^{-b}$ ;  $S_0 = K_S M^{-b}$ .

В первом приближении, однако, эти зависимости можно описать приведенными уравнениями с коэффициентами в области малых молекулярных масс ( $4,9 \cdot 10^4 \leq M < 3 \cdot 10^5$ ):  $\alpha = 1, 2$ ;  $b = 0,72$ ;  $K_\eta = 2,3 \cdot 10^{-5}$ ;  $K_D = 1,6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_S = 2,8 \cdot 10^{-14}$ , а в области больших молекулярных масс ( $5 \cdot 10^5 < M \leq 1,6 \cdot 10^6$ ) — с коэффициентами:  $\alpha = 0,75$ ;  $b = 0,60$ ;  $K_\eta = 9,4 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_D = 4,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_S = 7,9 \cdot 10^{-15}$ .

Весьма высокие значения экспонент  $\alpha$  и  $\beta$ , их убывание с возрастанием  $M$ , указывающее на уменьшение гидродинамического протекания в полимерных цепях по мере роста их длины, — все это позволяет рассматривать ЦХФС как полимер с повышенной жесткостью макромолекул, что находится в соответствии с их лестничной структурой.

В связи с изложенным выше обсуждение экспериментальных данных проводили с использованием известных современных гидродинамических теорий протекаемых полужестких макромолекул [10–12]. Построенные в соответствии с этими теориями зависимости  $DM/RT=f(M^{1/2})$  и  $M/[\eta]=$

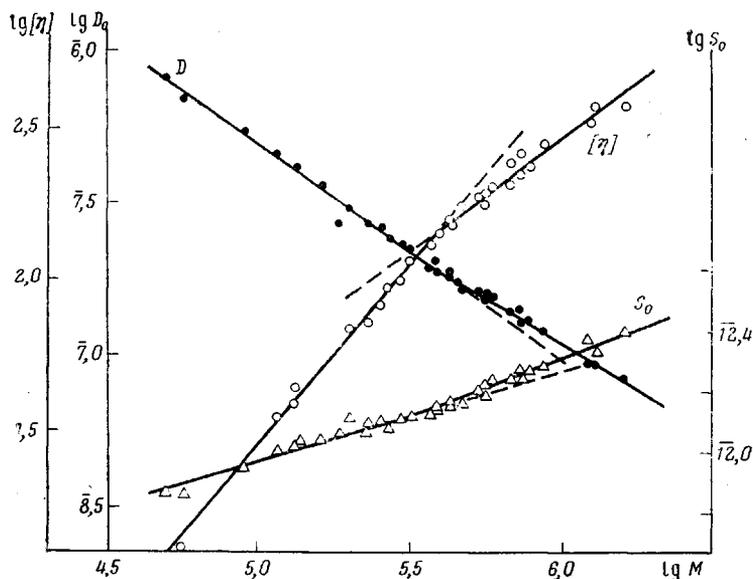


Рис. 1. Зависимости  $\lg [\eta]$ ,  $\lg D$  и  $\lg S_0$  от  $\lg M$  для фракций ЦХФС в бензоле

$=f(M^{1/2})$  приведены на рис. 2. Зависимость  $DM/RT$  от  $M^{1/2}$  (кривая 1) является линейной, что соответствует теории поступательного трения червеобразных гауссовых клубков [10]. Величина сегмента Куна (характеризующая равновесную жесткость цепи), определенная из наклона этой прямой, равна  $A_f=300\pm 20 \text{ \AA}$ , а гидродинамический поперечник цепи  $d$ , определенный из начальной ординаты, равен  $7\pm 1 \text{ \AA}$ . В вычислениях предполагали, что проекция мономерного звена на направление цепи  $\lambda=2,5 \text{ \AA}$  в соответствии с *цис*-конфигурацией цепи [13] и результатами, полученными из гидродинамических исследований других лестничных полисилоксанов [8]. Число мономерных единиц в сегменте  $s=A/\lambda$  для молекул ЦХФС равно 120.

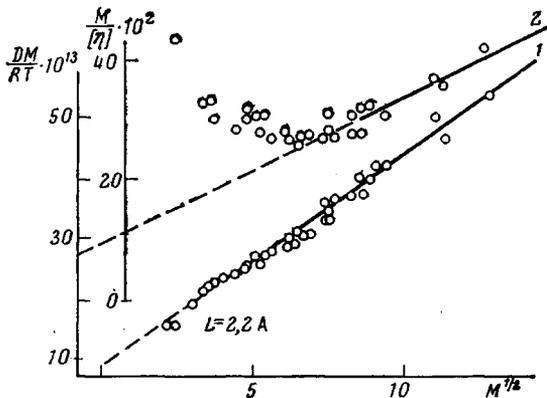


Рис. 2. Зависимости  $DM/RT$  (1) и  $M/[\eta]$  (2) от  $M^{1/2}$  для фракций ЦХФС в бензоле

Полученные для ЦХФС значения  $A=300 \text{ \AA}$  и  $s=120$  более чем в 1,5 раза превосходят жесткость исследованных до этого лестничных полисилоксанов [6–8] и указывают на высокую степень ориентационного порядка в макромолекулах данного лестничного полимера. Столь высокая жесткость цепей ЦХФС приводит к тому, что отступление от свойств «гауссовых» полужестких макромолекул для ЦХФС проявляется более резко и при больших молекулярных массах, чем

для других лестничных полимеров с меньшей равновесной жесткостью молекулярной цепи [8]. Особенно наглядно это проявляется при рассмотрении вискозиметрических данных. Выполненное, согласно [9, 11], построение зависимости  $M/[\eta]=f(M^{1/2})$  (рис. 2, кривая 2) дает в исследованном интервале  $M$  сложную криволинейную зависимость. Молекулярная интерпретация таких экспериментальных данных оказывается весьма затруднительной. Из работы [8] следует, что теория характеристической вязкости червеобразных гауссовых клубков адекватно описывает соответствующие свойства макромолекул полифенилалкилсилсесквиоксанов, если число сегментов в цепях не менее 20. В этом случае наблюдается хорошая количественная корреляция в значениях длины сегмента  $A$ , полученных из вискозиметрических и диффузионных (или седиментационных) данных.

В случае ЦХФС в области больших  $M$  ( $1,6 \cdot 10^6 - 0,8 \cdot 10^6$ ), когда макромолекулы содержат достаточное количество сегментов (от 45 до 20), чтобы их можно было в соответствии со сказанным выше рассматривать как жесткие гауссовы клубки, в первом приближении можно условно принять, что экспериментальные точки ложатся на прямую. Однако полученное из наклона этой прямой с помощью известной формулы Хирста [11] или Куна [12] значение длины сегмента Куна  $A_n = 200 \pm 20 \text{ \AA}$  в 1,5 раза меньше величины  $A_i$ , определенной из данных по поступательному трению. По мере уменьшения длины молекулярных цепей (уменьшения в них числа сегментов) экспериментальные точки зависимости  $M/[\eta]=f(M^{1/2})$  отклоняются вверх от прямой, соответствующей гауссовой области молекулярных масс, что делает невозможным их интерпретацию на основании существующих теорий вязкости растворов червеобразных цепей [11].

Для применения в этой области молекулярных масс теории Хирста для слабо изогнутого тонкого стержня нет оснований, так как в исследованной области явно не выполняется условие  $L/A \ll 1$ .

Из сказанного выше можно заключить, что при использовании вискозиметрических данных для определения длины сегмента Куна в случае жесткоцепных полимеров следует соблюдать осторожность, поскольку существующие теории характеристической вязкости червеобразных цепей адекватны лишь в области достаточно больших молекулярных масс, причем нижняя граница этой области определена недостаточно четко.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белавцев, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Квачев, *Высокомолек. соед.*, **15**, 395, 1973.
2. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, Д. Я. Цванкин, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова, *Высокомолек. соед.*, **16**, 208, 1974.
3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штенникова, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Н. А. Курашева, *Высокомолек. соед.*, **15**, 400, 1973.
4. В. Н. Цветков, *Ж. экспер. и теорет. физики*, **21**, 701, 1951.
5. В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **4**, 1575, 1962; **9**, 1249, 1967.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штенникова, Г. И. Охрименко, М. Г. Витовская, Г. А. Фомина, Л. Н. Андреева, *Высокомолек. соед.*, **10**, 547, 1968; **12**, 1892, 1970.
7. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, *Высокомолек. соед.*, **14**, 369, 1972; **15**, 872, 1973.
8. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, *Высокомолек. соед.*, **15**, 2549, 1973.
9. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворах*. «Наука», 1964, гл. 7.
10. J. Hearst, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425, 1962.
11. J. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.
12. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193, 1954.
13. J. F. Brown, *J. Polymer Sci.*, **C 1**, 83, 1963.