

УДК 541.64:539.199

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛ  
ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*М. Г. Витовская, В. Н. Цветков*

Экспериментально показана адекватность теории Ямакава – Фуджи для описания характеристической вязкости макромолекул жесткоцепных полимеров в области малых молекулярных масс, когда число статистических сегментов Куна в макромолекулах не превышает 2,28, и молекулярная цепь моделируется слабоизогнутым тонким стержнем. Равновесная жесткость макромолекул некоторых жесткоцепных полимеров (полиизоцианатов, полибензилглутамата, лестничных полисилоксанов), вычисленная по формуле этой теории, находится в хорошем количественном соответствии с величиной жесткости, определенной для этих же полимеров другими методами.

Метод вискозиметрии наиболее широко и часто применяется при изучении гибкоцепных полимеров. В этом случае характеристическая вязкость  $[\eta]$  в  $\theta$ -растворителях, где объемные эффекты отсутствуют, хорошо описывается моделью непротекаемого гауссова клубка в широкой области молекулярных масс и может быть использована для количественного определения невозмущенных размеров и равновесной гибкости молекулярной цепи [1, 2]. Полученные величины коррелируют со значениями молекулярных размеров, вычисленных из данных по светорассеянию и по поступательному трению макромолекул в растворах.

В случае жесткоцепных полимеров ситуация менее благоприятна [3–8]. Во-первых, с уменьшением молекулярной массы для молекул жесткоцепных полимеров характерно отступление от геометрических свойств гауссова клубка; во-вторых, хотя для жесткоцепных полимеров объемные эффекты практически роли не играют [9], гидродинамическое взаимодействие в их молекулах значительно ослаблено, поскольку молекулярный клубок жесткоцепного полимера, вследствие большой скелетности жесткости цепи, построен более «рыхло», чем клубок гибкоцепной молекулы той же длины. Поэтому авторы современных теорий характеристической вязкости жесткоцепных полимеров [10, 11] учитывают оба эти фактора, используя в качестве геометрической модели молекулы червеобразную цепь Порода [12] и вычисляя гидродинамическое взаимодействие в цепи с применением общего метода Кирквуда [13]. Аналитические выражения для  $[\eta]$ , дающие возможность сопоставления теории с экспериментальными данными, обычно ограничиваются двумя предельными случаями [10, 11].

В области больших молекулярных масс, когда число статистических сегментов Куна в макромолекулах достаточно велико ( $L \gg A$ ) и конформация цепи соответствует червеобразному гауссову клубку, должно иметь место соотношение [10, 11, 14]

$$\frac{M}{[\eta]} = \frac{1}{\Phi} \left\{ \left( \frac{M}{LA} \right)^{\frac{n}{2}} M^n + Q \left( \frac{M}{L} \right)^2 \left[ \ln \frac{A}{d} - F \right] \right\}, \quad (1)$$

где  $L$  и  $d$  — контурная длина и гидродинамический поперечник молекулярной цепи соответственно;  $A$  — длина сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость цепи;  $\Phi$ ,  $Q$  и  $F$  — численные коэффициенты, несколько различающиеся у разных авторов.

Опыт, однако, показывает [6], что надежное применение формулы (1) для определения параметров  $A$  и  $d$ , характеризующих жесткость и конформацию макромолекулы, возможно лишь в том случае, если в распоряжении экспериментатора имеется большой интервал молекулярных масс, в котором кривые  $M/[\eta] = f(M^{1/2})$  надежно выходят на асимптотические наклоны в гауссовой области. В этом случае наблюдается хорошая количественная корреляция вискозиметрических данных с результатами определения  $A$  и  $d$  по поступательному трению (диффузия или седиментация).

Однако в явлении вязкости отклонение от свойств гауссовых клубков (по мере уменьшения длины цепи) проявляется значительно раньше, при больших, чем в поступательном трении, молекулярных массах и при этом тем скорее и резче, чем больше жесткость цепи [4—7]. Поэтому при изучении вязкостных свойств жесткоцепных полимеров часто приходится сталкиваться с тем фактом, что в области уже достаточно больших молекулярных масс ( $10^5$ — $10^6$ ) экспериментальная зависимость  $M/[\eta] = f(M^{1/2})$  имеет вид сложной кривой, в которой трудно выделить линейный гауссов предел для надежного применения формулы (1).

Вторым предельным случаем является область достаточно малых  $M$ , когда длина цепи сопоставима с длиной сегмента ( $L \ll A$ ), но много больше диаметра ( $L \gg d$ ). В этом случае макромолекула может быть моделирована слабоизогнутым тонким стержнем, теория характеристической вязкости которого предложена в работе [10] и приводит к выражению

$$[\eta] = \frac{2\pi N_A L^3}{45M \left( \ln \frac{L}{d} - 1,03 \right)} \left\{ \frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{\ln \frac{L}{d} - 1,03}{\ln \frac{L}{d} - 1,7} - \frac{L}{16A} \right\} \quad (2)$$

Однако сопоставление с экспериментальными данными не подтверждает адекватности этого выражения. Наиболее убедительными при этом оказываются результаты, полученные для фракций полибутилизоцианата (ПБИЦ) [4]. Чрезвычайно высокая скелетная жесткость молекул этого полимера существенно расширяет экспериментальную область молекулярных масс ( $M \leq 5 \cdot 10^4$ ), где могут выполняться условия применимости формулы (2) и где значения  $M$  и  $[\eta]$  могут быть определены достаточно надежно. Оказалось [4], что длина сегмента Куна молекул ПБИЦ, вычисленная с помощью выражения (2), значительно меньше (в 4—5 раз) величины, полученной из поступательного [4] и вращательного [15] трения, а также из динамооптических [15, 16] и электрооптических [15] свойств. Причиной этому, по-видимому, является пониженное значение численного коэффициента (1/16) в последнем члене ( $L/16A$ ), описывающем отклонение от свойств прямого стержня в формуле (2).

Таким образом, использовать формулу (2) для определения равновесной жесткости макромолекул из данных по вязкости в области малых молекулярных масс не представляется возможным.

В недавно опубликованной работе Ямакава и Фуджи [17] представлена новая теория характеристической вязкости червеобразных цепей с учетом гидродинамического взаимодействия по Бюргерсу — Озену для гидродинамической модели сплющенного цилиндра. Для практического применения даны аналитические выражения, из которых представляет интерес уравнение для  $[\eta]$  в области малых молекулярных масс, когда контур-

ная длина цепи превышает длину сегмента не более чем в 2,28 раза ( $L \leq 2,28A$ ), а молекула моделируется слабоизогнутым тонким стержнем

$$[\eta] = \frac{\pi N_A L^3}{24 M \ln \frac{L}{d}} \cdot \frac{f(x)}{1 + \sum_{i=1}^4 K_i \left( \ln \frac{d}{L} \right)^{-i}} \quad (3)$$

Здесь  $f(x)$  — функция, учитывающая отклонение вязкостных свойств от свойств жесткой палочки (первый сомножитель) и равная

$$f(x) = \frac{24}{x^4} \left( e^{-x} - 1 + x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \right); \quad x = 2L/A$$

Коэффициенты  $K_i$  — постоянные, не зависящие от  $L$  и  $d$  и для слабоизогнутого тонкого стержня ( $A/d \geq 10$ ) равные:  $K_1 = 1,839$ ;  $K_2 = 8,241$ ;  $K_3 = 32,863$ ;  $K_4 = 41,104$ .

Формула (3) может быть представлена в более удобном для практического применения виде

$$\begin{aligned} y &= \frac{[\eta]}{M^2} \cdot \frac{24}{\pi N_A} \cdot M_0^3 \left[ \ln \frac{L}{d} - 1,839 + \frac{8,24}{\ln \frac{L}{d}} - \frac{32,86}{\ln^2 \frac{L}{d}} + \frac{41,10}{\ln^3 \frac{L}{d}} \right] = \\ &= \lambda^3 f(x) = \lambda^3 \left( 1 - \frac{x}{5} + \frac{x^2}{30} - \frac{x^3}{210} + \frac{x^4}{210 \cdot 8} - \frac{x^5}{210 \cdot 8 \cdot 9} + \frac{x^6}{210 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10} - \dots \right) = \\ &= \lambda^3 \left( 1 - \frac{2}{5} \cdot \frac{1}{M_0 S} \cdot M + \frac{2}{15} \cdot \frac{1}{M_0^2 S^2} \cdot M^2 - \dots \right), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $S$  — число мономерных звеньев в сегменте;  $\lambda$  — проекция длины мономерного звена на направление основной цепи.

В отличие от формулы (2) в теории Ямакава и Фуджи (уравнения (3) и (4)) отклонение  $[\eta]$  от свойств прямого стержня описывается не одним членом, линейно меняющимся с  $x = 2L/A$ , но также и членами, содержащими  $x$  с показателями степени выше единицы и учитывающими отклонение от этой линейности.

Из формулы (4) видно, что изменение функции  $y$  с молекулярной массой должно быть аналогично зависимости фактора  $f(x)$  от  $x$ , изображенной на рис. 1. Как следует из рисунка, в интервале  $0 < x < 0,5$  функция  $f(x)$  практически пропорциональна  $x$ , а при  $0,5 < x < 3$  отступление от линейности составляет не  $> 20-25\%$ . Наконец, при  $x \approx 4,5$  (предел применимости формулы Ямакава — Фуджи)  $f(x) \approx 0,5$  и, следовательно,  $y \approx 0,5 \lambda^3$ . Согласно (4), начальный наклон кривой  $y = f(M)$  обратно пропорционален равновесной жесткости цепи (числу мономерных звеньев в сегменте), а отрезок, отсекаемый на оси ординат и равный  $\lambda^3$ , позволяет вычислить величину  $\lambda$ , определяемую конформационными свойствами полимерной цепи.

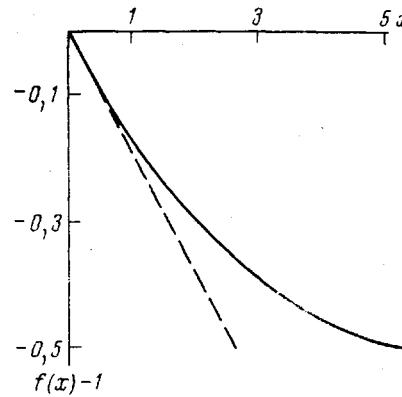


Рис. 1. Зависимость функции  $f(x)$  от фактора  $x = 2L/A$

В таком модифицированном виде (уравнение (4)) формула Ямакава — Фуджи для  $[\eta]$  в области малых  $M$  используется нами для обработки экспериментальных данных по характеристической вязкости некоторых жесткоцепных полимеров — поли- $\gamma$ -бензил- $L$ -глутамата (ПБГ), полибутилизоцианата (ПБИЦ), полихлоргексилизоцианата (ПХГИЦ), циклонейных (лестничных) поли-3-метилбутен-1-силесквиоксана (ЦЛМБС) и полифенилгексилсилесквиоксана (ЦЛФГС), исследованных нами ранее.

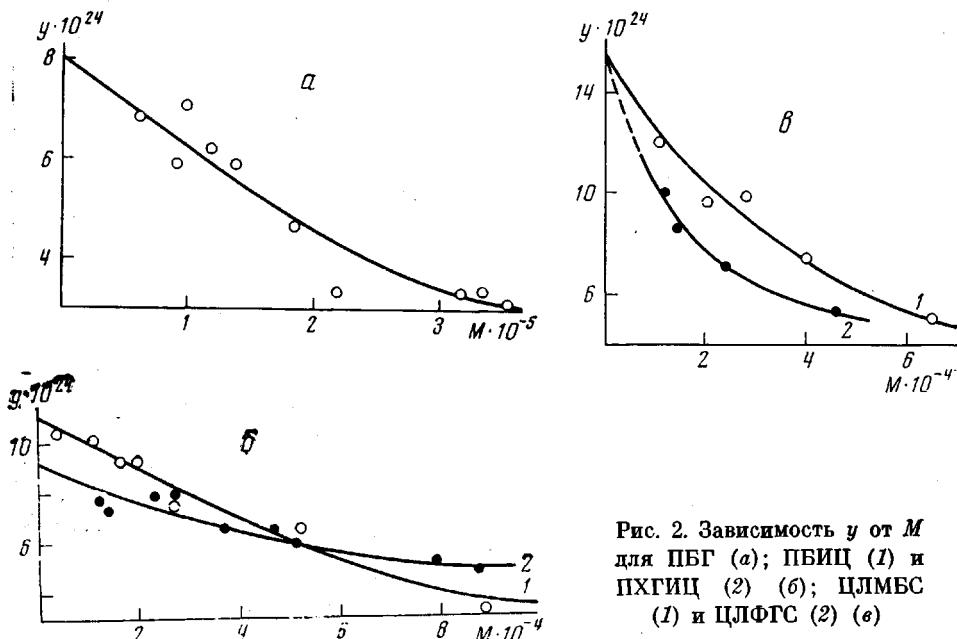


Рис. 2. Зависимость  $y$  от  $M$  для ПБГ (α); ПБИЦ (1) и ПХГИЦ (2) (β); ЦЛМБС (1) и ЦЛФГС (2) (γ)

различными методами [4–6, 18–21]. Выполненные согласно [5] построения  $y=f(M)$  для этих полимеров изображены на рис. 2, из которого видно, что, несмотря на известный разброс точек, общий ход экспериментальных кривых  $y=f(M)$  соответствует ходу кривой  $f(x)$  рис. 1.

В случае полиалкилизоцианатов (ПАИЦ) зависимости  $y=f(M)$  можно довольно точно экстраполировать к условию  $M \rightarrow 0$  и определить для них начальные отрезки ( $\lambda^3$ ) и начальные наклоны. При этом значения величин  $\lambda$ , равные 2,2 Å для ПБИЦ и 2,1 Å для ПХГИЦ, удовлетворительно согласуются со значениями, определенными для них ранее другими методами [4, 5, 15, 16, 18].

Однако экстраполяция экспериментальных кривых  $y=f(M)$  к  $M \rightarrow 0$  не всегда может оказаться достаточно реальной. В таких случаях для надежного определения начального наклона кривой  $y=f(M)$  целесообразно фиксировать точку на оси ординат по заранее известной величине  $\lambda$ , определенной одним из возможных методов, например из тех же вискозиметрических данных с использованием точной формулы для жестких эллипсоидов [22], как это выполнялось нами ранее [4–6, 19]. По такому способу проводилось построение и экстраполяция экспериментальных кривых для ПБГ (рис. 2, α) и лестничных полисилоксанов (рис. 2, γ).

В таблице представлены значения величины равновесной жесткости (числа мономерных звеньев в сегменте), вычисленные из начальных наклонов кривых рис. 2 с помощью формулы (4). Здесь же для сравнения приведены значения  $S$  этих же полимеров, определенные нами с помощью других методов — поступательной и вращательной диффузии, двойного лучепреломления в потоке и эффекта Керра.

Как видно из таблицы, наблюдается достаточно хорошая количественная корреляция всех этих результатов, что подтверждает адекватность теории Ямакава — Фуджи для описания характеристической вязкости макромолекул жесткоцепных полимеров в области малых молекулярных масс и дает возможность использовать ее для количественного определения таких молекулярных параметров, как равновесная жесткость цепи и проекция длины мономерного звена на направление основной цепи.

**Равновесная жесткость макромолекул некоторых жесткоцепных полимеров**

Полимер	Метод	S	Ссылка
ПБИЦ	Вязкость *	450±50	—
	Поступательная диффузия	500	[4]
	Вращательная »	500	[16]
	Двойное лучепреломление в потоке	370-460	[15, 16]
ПХГИЦ	Эффект Керра	700	[16]
	Вязкость *	290±70	—
	Поступательная диффузия	210±30	[5]
ПБГ	Вращательная »	270±40	[18]
	Вязкость *	820±80	—
	Поступательная диффузия	1100	[19]
	Вращательная »	1100	[20]
ЦЛМБС	Двойное лучепреломление в потоке	1200	[20]
	Вязкость *	90±10	—
	Поступательная диффузия	90	[21]
ПЛФГС	Двойное лучепреломление в потоке	92	[21]
	Вязкость	40±5	—
	Поступательная диффузия	52	[6]

\* По формуле (4) данной работы.

Адекватность теории Ямакава — Фуджи для характеристической вязкости в области малых  $M$  свидетельствует о том, что макромолекулы таких жесткоцепных полимеров, как ПАИЦ, полипептиды, лестничные полисилиоксаны, даже при малом числе сегментов в цепи ( $L/A \leq 2,28$ ) имеют конформацию, отличную от палочкообразной. Для них характерна конформация слабоизогнутого стержня, подтверждаемая для этих полимеров и другими независимыми методами (поступательная и вращательная диффузия, двойное лучепреломление в потоке, эффект Керра) [4-7, 15, 19, 21]. Модель прямого стержня для описания свойств молекул жесткоцепных полимеров в области малых  $M$  является грубым приближением, поскольку она не учитывает естественной гибкости молекулярных цепей, изучению которой посвящены современные гидродинамические и оптические теории и которая подтверждается экспериментально. В свете изложенного можно заметить, что применение Феттерсом и Буром [23] палочкообразной модели при интерпретации вязкостных свойств молекул полибутил- и полиоктилизоцианатов в интервале молекулярных масс ниже  $1,4 \cdot 10^5$  является незаконным. Как следует из рис. 2, б, в том же интервале  $M$  экспериментальные данные отчетливо демонстрируют отступление вязкостных свойств ПБИЦ и ПХГИЦ от модели прямого стержня.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 IV 1975

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А16, 944, 1974.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, М. Г. Витовская, Е. И. Рюмцев, Т. В. Пекер, Ю. П. Гетманчук, П. Н. Лавренко, С. В. Бушин, Высокомолек. соед., А16, 566, 1974.
5. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, И. Н. Штеникова, А. А. Горбунов, Т. В. Пекер, Е. В. Корнеева, Э. П. Астапенко, Ю. П. Гетманчук, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., А17, 1917, 1975.
6. 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., А15, 2549, 1973.
7. М. Г. Витовская, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, С. В. Бушин, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., Б17, 593, 1975.
8. Е. И. Рюмцев, Л. Н. Андреева, Н. В. Погодина, Э. У. Уринов, Л. И. Кузенко, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., А17, 61, 1975.
9. H. Yamakawa, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 57, 2839, 1972.
10. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1506, 1964.
11. R. Ullmann, J. Chem. Phys., 49, 5486, 1968.
12. G. Porod, Monatsh. Chem., 80, 251, 1949.
13. J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
14. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1954.
15. И. Н. Штеникова, В. Н. Цветков, Т. В. Пекер, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., А16, 1086, 1974.
16. V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova, E. I. Rjumtsev, Yu. P. Getmanchuk, Europ. Polymer J., 7, 767, 1971.
17. H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules, 7, 128, 1974.
18. V. N. Tsvetkov, E. I. Rjumtsev, N. V. Pogodina, Yu. P. Getmanchuk, I. N. Shtennikova, Europ. Polymer J., 11, 37, 1975.
19. В. Н. Цветков, Ю. В. Митин, И. Н. Штеникова, В. Р. Глущенкова, Г. В. Тарасова, В. С. Сказка, Н. А. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1098, 1965.
20. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, Г. И. Охрименко, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1111, 1965.
21. 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., А14, 369, 1972; А15, 872, 1973.
22. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940; J. Chem. Phys., 13, 188, 1945.
23. A. I. Bur, L. I. Fetter, Macromolecules, 6, 874, 1973.