

УДК 541(64+24):532.77

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СВОЙСТВА
РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ *транс*-ПОЛИПЕНТЕНИЛЕНА**

Изюмников А. Л., Полякова Г. Р., Гантмахер А. Р.

Исследованы светорассеяние, вязкость и седиментация разбавленных растворов ряда образцов *транс*-полипентенилена (80% *транс*-звеньев). Установлены зависимости, связывающие размер клубков, характеристическую вязкость и константу седиментации с ММ. Определены невозмущенные размеры цепей полимера, по которым рассчитаны значения сегмента Куна $A=1,19$ нм, характеристического отношения $C_n=6,7$ и параметра заторможенности вращения $\sigma=1,47$. Величина равновесной гибкости цепей *транс*-полипентенилена близка к гибкости цепей *транс*-полибутадиена.

Сравнительно недавно открытая полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца позволила синтезировать широкий класс различных стереорегулярных ненасыщенных полимеров [1]. Эти полимеры являются эластомерами нового типа и часто обладают более выгодным комплексом свойств по сравнению с традиционными каучуками. Среди полимеров на основе циклоолефинов наибольшее внимание исследователей привлекает *транс*-полипентенилен (*транс*-ППЛ). Меньшее содержание двойных связей в цепях этого полимера по сравнению с полидиенами, по-видимому, обусловливает его большую стабильность.

Известно, что свойства полимеров в блоке во многом определяются такими молекулярными характеристиками, как ММ, ММР и конформация их молекул. Однако до настоящего времени эти характеристики и свойства разбавленных растворов ППЛ сравнительно мало изучены. Между тем представляет значительный интерес выяснить влияние уменьшения числа двойных связей в молекулах полимеров на конформационные характеристики, в частности на равновесную гибкость их цепей.

Невозмущенные размеры цепей *транс*-ППЛ, по данным вискозиметрии, были оценены в работе [2]. В данной работе равновесная гибкость цепей *транс*-ППЛ определена как на основании результатов светорассеяния, так и из данных гидродинамических методов — седиментации и вискозиметрии.

Объектами исследования в работе явились образцы *транс*-ППЛ (содержание *транс*-звеньев ~80%), полученные полимеризацией цикlopентена в присутствии катализитических систем на основе соединений вольфрама и молибдена [3, 4].



Синтезированные образцы очищали переосаждением из растворов в толуоле метанолом, после чего их высушивали в вакууме до постоянного веса.

Светорассеяние растворов *транс*-ППЛ в гексане измеряли на нефелометре «Sofica» при вертикально поляризованном падающем свете и двух длинах волн света $\lambda_0=436$ и 546 нм в интервале углов рассеяния 30–150° при 25°. Нефелометр калибровали по рассеянию бензола, принимая для него $R_{uv}=6,7 \cdot 10^{-3}$ ($\lambda_0=436$ нм) и $R_{uv}=2,3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^{-1}$ ($\lambda_0=546$ нм). Растворы очищали от пыли центрифугированием при 16 000 об/мин в течение 1–1,5 ч, а растворитель — фильтрованием через стеклянный фильтр G5. Значения инкремента показателя преломления растворов *транс*-ППЛ в гексане, измеренные на дифференциальном рефрактометре, составляли 0,171 ($\lambda_0=546$ нм) и 0,175 см³/г ($\lambda_0=436$ нм). Значения средневесовой молекулярной массы M_w , второго вироального коэффициента A_2 и z-среднего квадрата радиуса инерции \bar{R}_z^2 для исследованных образцов находили по общепринятой методике [5].

Седиментационные измерения для растворов транс-ППЛ в гексане выполняли на ультрацентрифуге G120 «MOM» при скорости вращения ротора 4189 рад/с и 25°. Коэффициенты седиментации S рассчитывали по наклону зависимости $\ln x_m$ (x_m – координата максимума) от времени. Значения константы седиментации S_0 находили экстраполяцией величины $1/S$ для четырех концентраций раствора на бесконечное разбавление. Парциальный удельный объем транс-ППЛ в гексане $\bar{v} = -1,068 \text{ см}^3/\text{г}$ (25°) определяли пикнометрическим методом. Значения коэффициента полидисперсности \bar{M}_z/\bar{M}_w оценивали из величин дисперсий седиментационной границы по методике [6], а для некоторых образцов – методом ГПХ [7].

Значения характеристической вязкости $[\eta]$ измеряли в гексане при 25°, а для некоторых образцов – в толуоле при 30° с помощью вискозиметра типа Бишофса.

Таблица 1

Молекулярные характеристики образцов ППЛ

Образец *, №	$[\eta] \cdot 10^3, \text{м}^3/\text{кг}$		$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}, \text{кг}/\text{кмоль}$	$A_2 \cdot 10^7, \text{м}^3\text{кмоль}/\text{кг}^2$	$\bar{R}_z^2 \cdot 10^{-8}, \text{нм}$	$S_0 \cdot 10^4, \text{нс}$	$\frac{\bar{M}_z}{\bar{M}_w}^{**}$	α_s^2
	гексан	толуол						
1	3,40	6,4	9,20	1,9	3,35	18,7	1,10	1,35
2	2,02	–	4,46	1,8	1,81	14,7	1,14	1,24
3	1,60	–	2,60	2,6	1,07	11,5	1,33	1,26
4	1,43	–	2,10	3,1	0,65	9,8	1,38	1,28
5	1,38	2,33	1,97	3,2	0,77	10,4	1,23	1,28
6	1,30	2,22	1,82	2,9	0,83	–	(1,30)	1,24
7	0,91	1,31	1,05	2,8	0,36	7,3	1,90	1,17
8	4,90	9,5	17,2	1,8	6,40	–	(1,10)	1,47
9	4,10	8,1	13,7	2,0	5,20	22,2	1,10	1,52
10	3,96	7,0	11,7	1,8	3,82	20,8	1,20	1,36
11	2,67	–	5,6	2,1	–	14,6	1,25	1,27
							(1,34)	

* Образцы 1–7 синтезированы на каталитической системе I, а образцы 8–11 – на системе II.

** В скобках указаны данные ГПХ.

В табл. 1 сведены результаты определений различных молекулярных параметров исследованных образцов ППЛ. На рис. 1 изображены зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_w , S_0 от \bar{M}_s и $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ от \bar{M}_z , построенные по данным этой таблицы. При этом значения соответствующих средних молекулярных масс \bar{M}_w , \bar{M}_s и \bar{M}_z были рассчитаны по величинам \bar{M}_w и полидисперсности образцов с использованием в качестве модельной функции ММР функции логарифмически нормального распределения. Необходимые в этих расчетах значения показателей степеней были предварительно оценены по наклону зависимостей $[\eta]$, S_0 и $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ от \bar{M}_w . Поскольку в большинстве своем исследованные образцы имели не слишком большую полидисперсность, погрешность при определении поправок, вносимая этими допущениями, невелика.

Прямые на рис. 1 описываются следующими уравнениями (гексан, 25°), константы которых находили по методу наименьших квадратов (коэффициент корреляции $\approx 0,99$)

$$\begin{aligned} [\eta] &= 1,25 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,557} \\ S_0 &= 7,58 \cdot 10^{-6} \cdot \bar{M}_s^{0,403} \\ (\bar{R}_z^2)^{1/2} &= 4,03 \cdot 10^{-2} \cdot \bar{M}_z^{0,525} \end{aligned} \quad (1)$$

Из рис. 1 видно, что экспериментальные данные для образцов, синтезированных на двух различных каталитических системах, ложатся на одни и те же прямые, что, по-видимому, обусловлено близостью структур их макромолекул. Здесь же представлена зависимость $[\eta]$ от \bar{M}_w для некоторых из исследованных образцов в толуоле, а также приведены соответствующие результаты работы [2]. Видно, что эти данные хорошо согласуются между собой.

Небольшое отличие значений показателей степеней в этих уравнениях от 0,5 свидетельствует о том, что гексан является сравнительно плохим

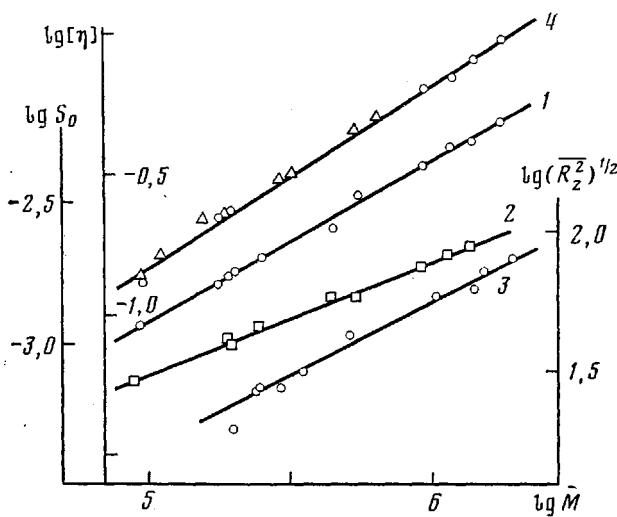


Рис. 1. Зависимости $\lg [\eta] - \lg \bar{M}_v$ (1), $\lg S_0 - \lg \bar{M}_s$ (2) и $\lg (\bar{R}_z^2)^{1/2} - \lg \bar{M}_z$ (3) для растворов ППЛ в гексане (25°) и зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg \bar{M}_v$ (4) для растворов ППЛ в толуоле (30°). Здесь и на рис. 2 треугольники соответствуют данным работы [2]

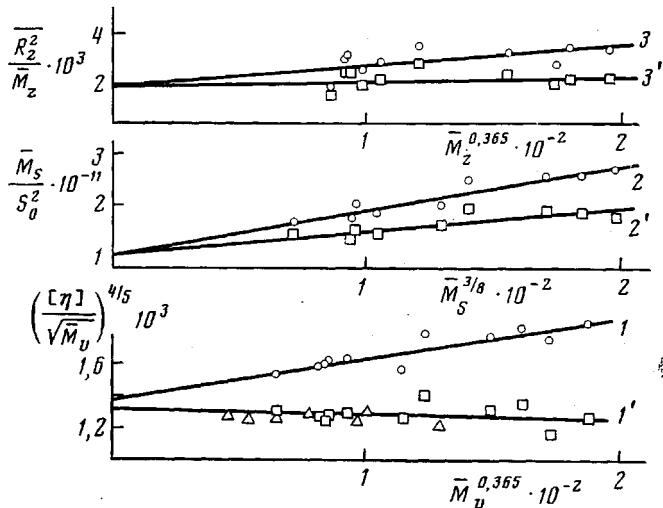


Рис. 2. Экстраполяционные графики для определения невозмущенных размеров цепей транс-ППЛ по данным вискозиметрии (1), седиментации (2) и светорассеяния (3). Соответствующие зависимости (1'), (2') и (3') построены с учетом набухания клубков

растворителем для транс-ППЛ. Это непосредственно подтверждается значениями коэффициента набухания клубков α_s (табл. 1), рассчитанными по найденным значениям A_2 , \bar{M}_v и $[\eta]$ с помощью известных соотношений в теории объемных эффектов [5, 8]. В этих расчетах использовали выражение для функции $\Psi(z)$, предложенное Курата и Ямакава [8]. Видно, что даже для сравнительно высокомолекулярных образцов величина $\alpha_s^2 \leq 1.5$. Вместе с тем из сопоставления величин показателей в уравнениях (1) следует вывод о малой гидродинамической проницаемости клубков ППЛ в гексане. Поэтому для определения невозмущенных размеров клубков ППЛ по данным, полученным в неидеальном растворителе, можно использовать экстраполяционные методы исключения объемных эффектов. Широко применяемые для этой цели экстраполяционные уравнения, связывающие величины \bar{R}^2 , $[\eta]$ или S_0 с невозмущенными размерами макромолекул \bar{R}_0^2 , основаны на соотношениях, связывающих в свою очередь коэффициент набухания α с ММ через статистический параметр $z = (\frac{3}{2}\pi)^{1/2} B \cdot (h_0^2/M)^{-1/2} M^{1/2}$, где B -параметр исключенного объема, \bar{h}_0^2 -невозмущенный

средний квадрат расстояния между концами цепи [8]. Однако наиболее часто используемые различные приближенные соотношения $\alpha=f(z)$ уже в области небольших значений z существенно отличаются от соответствующих соотношений Ямакава и Танака [9]. Их соотношения лучше других согласуются с уравнениями строгой теории, которая справедлива лишь вблизи θ -точки (малые значения z). Однако получение на их основе линейных экстраполяционных уравнений затруднено. Для этой цели нами использованы уравнения, выведенные с помощью эмпирических соотношений

$$\alpha_s^2 = 1 + 0,667 \cdot z^{0,73}$$

$$\alpha_R^2 = 1 + 0,723 \cdot z^{0,74}$$

Различие в значениях α , рассчитанных по этим соотношениям при $z < 1,5$ и по соответствующим соотношениям [9], незначительно ($< 1\%$).

Поскольку $\overline{R^2} = R_\theta^2 \cdot \alpha_s^2$, применяя эмпирическую формулу для α_s^2 , можно записать

$$\frac{\overline{R^2}}{M} = \frac{\overline{R_\theta^2}}{M} + 0,0417 \cdot B^{0,73} \cdot \left(\frac{\overline{R_\theta^2}}{M} \right)^{-0,095} \cdot M^{0,365} \quad (2)$$

С помощью известного соотношения Флори – Фокса [8], полагая $\alpha_\eta^3 = \alpha_s^{0,72}$, можно получить

$$\left(\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} \right)^{0,72} = \Phi_0^{0,74} \cdot \left(\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} \right)^{0,72} + 0,297 \cdot \Phi_0^{0,74} \cdot B^{0,73} \cdot \left(\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} \right)^{0,105} \cdot M^{0,365}, \quad (3)$$

где Φ_0 – константа Флори. Наконец, используя соответствующее уравнение для коэффициента поступательного трения f [10] и полагая $\alpha_s = \alpha_R$, имеем

$$\frac{M}{S_0^2} = \left(\frac{P_0 \eta_0 N_A}{1 - \bar{v} \rho_0} \right)^2 \cdot \left[\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} + 0,315 \cdot B^{0,74} \cdot \left(\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} \right)^{-1/4} \cdot M^{0,74} \right], \quad (4)$$

где $P_0 = 5,11$, η_0 – вязкость растворителя, а ρ_0 – его плотность.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости, построенные в соответствии с уравнениями (2)–(4) по данным табл. 1. Здесь же приведены аналогичные зависимости в θ -условиях, рассчитанные с учетом значений α_s . В этих условиях наклоны зависимостей, построенных по данным светорассеяния и вискозиметрии, оказались, как и следовало ожидать, близки к нулю. При этом вискозиметрические данные хорошо согласуются с данными, полученными непосредственно в θ -растворителе [2]. Однако наклон зависимости данных седиментации в этих условиях отличен от нуля, что, возможно, обусловлено невыполнением условия $\alpha_s = \alpha_R$. Тем не менее экстраполяция указанных зависимостей дает согласующиеся величины отрезков, отсекаемых на оси ординат. Найденные в результате экстраполяции различных зависимостей значения относительных невозмущенных размеров $\overline{h_\theta^2}/M$ приведены в табл. 2. Здесь же представлены значения длины сегмента Куна A , характеристического отношения $C_n = \overline{h_\theta^2}/nL^2$ (n – число связей в цепи, $(L^2)^{1/2}$ – их средняя длина) и фактора заторможенности внутреннего вращения σ , которые были рассчитаны по найденным значениям $\overline{h_\theta^2}/M$ и геометрическим параметрам цепи ППЛ. Параметр $\sigma = \overline{h_\theta^2}/\overline{h_{cb}^2}$, где $\overline{h_{cb}^2}$ – средний квадрат расстояния между концами цепи при свободном вращении звеньев. Эту величину для цепей ППЛ рассчитывали по соотношениям, полученным с введением гипотетических виртуальных связей аналогично тому, как это сделано в работах [11, 12]. В результате этих расчетов найдено $\overline{h_{cb}^2}/n = 5,27 \cdot 10^{-2}$ и $7,53 \cdot 10^{-2}$ нм для цепей *цикло-* и *транс*-ППЛ соответственно. Тогда для исследованного ППЛ, содержащего 80% *транс*-звеньев, при наличии аддитивности вкладов этих структур в гибкость цепи $\overline{h_{cb}^2}/n = 6,94 \cdot 10^{-2}$ нм.

Таблица 2

Конформационные параметры цепей *транс*-ППЛ

Метод	$\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} \cdot 10^2$, нм ²	C_n	A , нм	σ
Светорассеяние	1,14	6,9	1,23	1,49
Вискозиметрия	1,06 *	6,5	1,15	1,44
Седиментация	1,10	6,7	1,19	1,47
Среднее	$1,10 \pm 0,04$	$6,7 \pm 0,2$	$1,19 \pm 0,4$	$1,47 \pm 0,03$

* Вычислено с использованием значения $\Phi_0 = 2,5 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Таблица 3

Конформационные параметры цепей полидиенов, *транс*-ППЛ и ПЭ

Полимер	$\frac{\overline{h_{cb}^2}}{n} \cdot 10^2$, нм	$\frac{\overline{h_\theta^2}}{M} \cdot 10^2$, нм	A , нм	C_n^*	σ	Литература
<i>цис</i> -ПИ	4,04	0,61	0,90	4,7(4,55)	1,60	[13, 14]
<i>цис</i> -ПБД	4,04	0,80	0,94	4,9(5,08)	1,64	[15, 16]
<i>транс</i> -ПИ	8,41	0,95	1,27	7,35(6,95)	1,39	[13, 17]
<i>транс</i> -ПБД	8,41	0,95	1,00	5,8(6,2)	1,23	[17]
<i>транс</i> -ППЛ	7,53	1,10	1,17	1,24	1,37	[18]
ПЭ **	7,53	1,10	1,19	6,7	1,47	Данная работа
	4,74	1,31	1,43	7,7	1,96	[19]

* В скобках приведены теоретически рассчитанные значения [20].

** Указаны значения для 25°, вычисленные с использованием температурного коэффициента для ПЭ: $d \ln \overline{h_\theta^2} / dT = -1,1 \cdot 10^{-3}$ град⁻¹ [19].

Представляет интерес сопоставить полученные значения конформационных параметров ППЛ с таковыми для полизопрена (ПИ), полибутадиена (ПБД) и ПЭ.

В табл. 3 приведены значения различных параметров для этих полимеров, известные из литературы, а также рассчитанные по геометрическим параметрам их цепей [13–20]. Из таблицы видно, что наличие «жестких» двойных связей и их конфигурация довольно сложным образом влияют на конформационные характеристики цепей полидиенов. Характерной особенностью этих полимеров является то, что, несмотря на появление в цепях «жестких» связей, длина их сегмента A (или C_n) меньше, чем у ПЭ и других виниловых полимеров. Однако именно наличие таких связей обеспечивает более свободное вращение соседних единичных связей, в результате чего «эффективная» степень заторможенности, характеризуемая параметром σ , заметно ниже, чем у ПЭ. При этом из-за различия в конфигурации повторяющегося звена это уменьшение более значительно для *транс*-цепей. Поэтому для них, несмотря на возрастание жесткости цепи за счет двойных связей (о чем свидетельствует большее значение $\overline{h_{cb}^2}/n$), величина A в конечном счете оказывается меньше, чем у ПЭ. Для *цис*-цепей еще большее уменьшение значения A обусловлено в основном меньшей величиной $\overline{h_{cb}^2}/n$.

По геометрическим характеристикам цепей *транс*-ППЛ наиболее близок к *транс*-ПБД. Меньшее число двойных связей *транс*-ППЛ понижает значение $\overline{h_{cb}^2}/n$. Это должно привести к некоторому возрастанию степени заторможенности вращения, что действительно имеет место (табл. 3). Вследствие взаимно компенсирующего влияния этих двух факторов равновесная гибкость цепей *транс*-ППЛ, характеризуемая величиной сегмента A (или C_n), не должна существенно отличаться от гибкости цепей

транс-ПБД. К сожалению, в литературе отсутствуют надежные экспериментальные данные для *транс*-ПБД [20]. Однако если судить по среднему значению имеющихся данных, то это предположение справедливо.

В заключение авторы выражают благодарность Т. В. Семеновой за помощь в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маковецкий К. Л. Химия и технология высокомолекулярных соединений, М.: ВИНИТИ, 1977, т. 9, с. 129.
2. Gianotti G., Bonicelli V., Borghi D. Makromolek. Chem., 1973, B. 166, S. 235.
3. Ходжемиров В. А., Евдокимова В. А., Чередниченко В. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 66.
4. Пакура Н. И., Агапова Е. И., Изюмников А. Л., Гантмахер А. Р., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 4, с. 897.
5. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 103, 186.
6. Лавренко П. Н., Горбунов А. А., Уринов Э. У. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 244.
7. Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А., 1983, т. 25, № 2, с. 326.
8. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row, 1971.
9. Yamakawa H., Tanaka G. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 10, p. 3991.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 402.
11. Venoit H. J. Polymer Sci., 1948, v. 3, № 3, p. 376.
12. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 163.
13. Wagner H., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, № 1, p. 195.
14. Mark J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 10, p. 4354.
15. Abe M., Fujita H. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 10, p. 3263.
16. Moraglio G. Europ. Polymer J., 1965, v. 1, № 2, p. 103.
17. Mark J. E. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 12, p. 6829.
18. Pollock D. J., Elyash L. J., Dewitt T. W. J. Polymer Sci., 1955, v. 15, № 2, p. 335.
19. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971, с. 54, 59.
20. Abe Y., Flory P. J. Macromolecules, 1971, v. 4, № 2, p. 219, 230.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4.VI.1982

MOLECULAR CHARACTERISTICS AND PROPERTIES OF DILUTE SOLUTIONS OF *trans*-POLYPENTENELENE

Izumnikov A. L., Polyakova G. R., Gantmakher A. R.

S u m m a r y

Light scattering, viscosity and sedimentation of dilute solutions of some samples of *trans*-polypentenylene (80% of *trans*-units) have been studied. The dependences relating dimensions of coils, intrinsic viscosity and constant of sedimentation with MM were found. The unperturbed dimensions of polymer chains were determined and the values of Kuhn segment $A=1.19$ nm, characteristic ratio $C_n=6.7$ and parameter of rotation retardation $\sigma=1.47$ were calculated. The value of equilibrium flexibility of *trans*-polypentenylene chains was found to be close to flexibility of *trans*-polybutadiene chains.