

**РАВНОВЕСНАЯ ЖЕСТКОСТЬ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МОЛЕКУЛ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО
ПОЛИФЕНИЛИЗОБУТИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА В РАСТВОРЕ:**

Николаев В. Я., Сказка В. С.

Молекулы лестничных полимеров в силу своего химического строения имеют повышенную жесткость цепи. Величина сегмента Куна A для молекул различных лестничных силоксанов колеблется в пределах от 100 до 300 Å [1]. Существенное влияние на величину сегмента Куна оказывает наличие в макромолекуле боковых групп различной химической природы и их количественное содержание. Так, для циклонейного полифенилизобутилсилесквиоксана при равном соотношении фенильных и бутильных групп (1 : 1) значение $A \approx 100$ [2], для полифенилсилесквиоксана — 300 Å [3]. Нами изучены гидродинамические свойства циклонейного полифенилизобутилсилесквиоксана (ПФБС) при соотношении фенильных и бутильных групп 3 : 1. Результаты были использованы для вычисления информационных характеристик молекулы ПФБС.

Образец ПФБС фракционировали методом дробного осаждения из растворов в бензole гептаном. Измерения характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициентов диффузии D_0 и седиментации S_0 проводили в бензole при 24° по стандартным методикам [4]. Величины D_0 и S_0 получали экстраполяцией данных на нулевые концентрации раствора. Параметр концентрационной зависимости коэффициента седиментации γ в уравнении $1/S = 1/S_0(1 + \gamma[\eta]c)$ в пределах экспериментальных ошибок сохранялся постоянным для всех фракций. Его среднее значение равно 0,9. Молекулярные массы M_{SD} определялись по формуле Сведберга. При вычислениях использовали значение парциального удельного объема ПФБС в бензole $\bar{v} = 0,735 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Гидродинамические характеристики фракций ПФБС в бензole

Фракция, №	$[\eta] \cdot 10, \text{ м}^3/\text{кг}$	$D_0 \cdot 10^{11}, \text{ м}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{ с}$	$M_{SD} \cdot 10^{-5}, \text{ кг}/\text{кмоль}$	$A_0 \cdot 10^{17}, \text{ Дж}/\text{К} \cdot \text{моль}^{-1/3}$
1	3,80	0,92	15,10	11,50	3,35
2	3,55	1,01	13,30	9,20	3,32
3	2,75	1,60	12,50	5,50	4,10
4	2,65	1,70	11,40	4,50	4,01
5	2,20	2,10	10,0	3,70	4,36
6	1,85	2,10	10,0	3,30	3,96
7	1,63	2,20	9,40	3,00	3,87
8	1,52	2,30	9,30	2,80	3,84
9	1,20	2,60	8,50	2,30	3,76
10	1,30	2,86	8,0	1,95	4,04
11	1,12	2,90	9,0	1,90	3,84
12	0,89	3,0	7,20	1,70	3,54
13	0,67	4,30	6,80	1,10	4,02
14	0,30	6,40	5,0	0,40	3,26
Среднее 3,80					

Величины $[\eta]$, D_0 , S_0 и вычисленные значения M_{SD} приведены в таблице. Здесь же представлены значения гидродинамической постоянной $A_0 = D_0 \eta_0 (M_{SD} [\eta])^{1/2} T^{-1}$ (η_0 — вязкость растворителя, T — абсолютная температура, среднее значение $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}/\text{К}$, что несколько выше величины A_0 у ранее исследованных лестничных полимеров [2, 3] и отличается от среднего значения, полученного для многих других систем полимер — растворитель, для которых $A_0 = 3,4 \cdot 10^{-17} \text{ Дж}/\text{К}$ [4]).

Наблюдаемые для ПФБС изменения $[\eta]$, D_0 и S_0 при изменении молекулярной массы являются характерными для жесткоцепных полимеров:

(рис. 1). Нелинейный ход зависимости $\lg[\eta] = f(\lg M_{SD})$, $\lg D_0 = f(\lg M_{SD})$ и $\lg S_0 = f(\lg M_{SD})$ в исследованном интервале молекулярных масс делает невозможным описание их с помощью единых для всего интервала значений M_{SD} уравнений Марка – Куна – Хаувинка. В области молекулярных масс $0,4 \cdot 10^5 \leq M_{SD} \leq 4,5 \cdot 10^5$ экспериментальные точки соответствуют линейным зависимостям, удовлетворяющим уравнениям $[\eta] = 2,17 \cdot 10^{-3} \cdot M_{SD}^{0,99}$, $D_0 = 4,25 \cdot 10^{-4} \cdot M_{SD}^{-0,66}$ и $S_0 = 6,30 \cdot 10^{-15} \cdot M_{SD}^{0,34}$. Высокие значения экспонент при M_{SD} в полученных уравнениях для $[\eta]$ и D_0 свидетельствуют о гидродинамической протекаемости макромолекул.

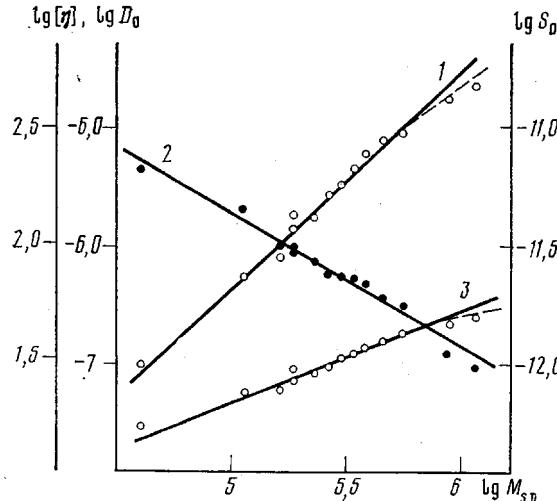


Рис. 1. Зависимость $\lg[\eta]$ (1), $\lg D_0$ (2) и $\lg S_0$ (3) от $\lg M_{SD}$ для изученного образца ПФБС

вуют о гидродинамической протекаемости макромолекул. В пользу этого вывода свидетельствуют также повышенные значения гидродинамической постоянной $A_0 = 3,8 \cdot 10^{-17}$ Дж/К и малые значения параметра $\gamma = 0,9$ [5].

Обработка экспериментальных данных с целью определения конформационных параметров цепей частично протекаемых макромолекул осуществляется построением зависимостей $D_0 M / RT = f(M^h)$ и $M / [\eta] = f(M^h)$ [6, 7], изображенных на рис. 2. Зависимость $D_0 M / RT$ и $M_{SD}^{1/2}$ (рис. 2, а) для ПФБС линейна, что соответствует теории поступательного трения червеобразных гауссовых клубков. Величина сегмента Куна A , определенная из наклона этого графика, равна (250 ± 20) Å, а гидродинамический поперечник цепи d , определенный из начальной ординаты, равен (8 ± 2) Å. Степень полимеризации сегмента Куна $\chi = A/\lambda = 100$, где λ – проекция длины мономерного звена на направление цепи. Величина λ была принята равной $2,5$ Å в соответствии с результатами, полученными для других лестничных полисилоксанов из гидродинамических измерений [2]. В наборе экспериментальных точек (рис. 2, б), соответствующих зависимостям $M / [\eta]$ от M^h , трудно выделить линейную область. Поэтому определение параметров A и d из этих экспериментальных данных оказывается невозможным.

Из полученных для исследованного образца ПФБС (в соотношении фенильных и бутильных звеньев боковых цепей 3 : 1) значений $A = 250$ Å и $\chi = 100$ следует, что равновесная жесткость его молекул в 2 раза больше, чем у изученного ранее ПФБС (1 : 1) [2]. Столь высокая равновесная жесткость цепи изученного ПФБС приводит к тому, что отступление от свойств гауссовых червеобразных молекул проявляется более резко и при больших молекулярных массах, чем для ПФБС (1 : 1). Это наглядно проявляется при рассмотрении вискозиметрических данных. Однако влияние

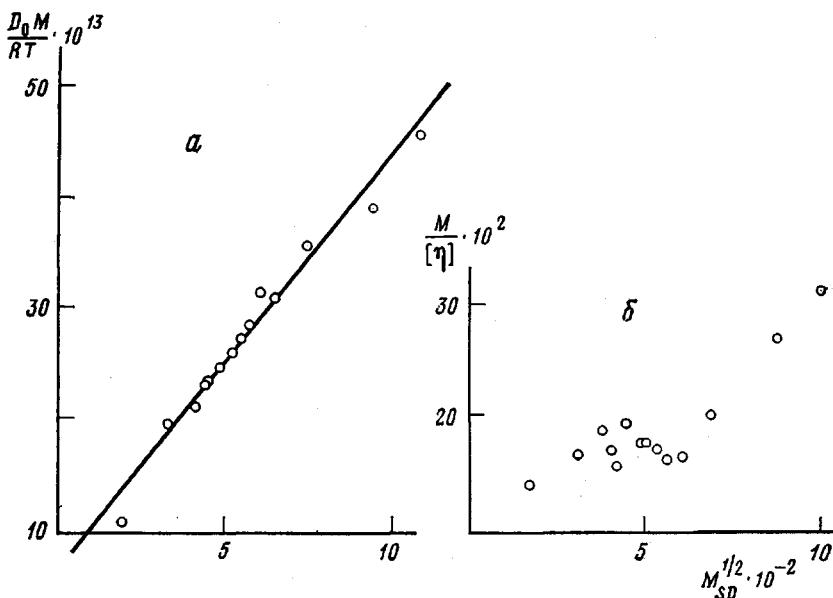


Рис. 2. Построение Хирста, выполненные с использованием данных по D_0 (а) [6] и по $[\eta]$ (б) [7] для изученных фракций ПФБС

боковых групп, по-видимому, сказывается на жесткости макромолекулярной цепи не непосредственно, а путем создания условий, при которых синтез лестничной силоксановой цепи осуществляется с более или менее заметными нарушениями двухтяжевой структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 944.
2. Битовская М. Г., Астапенко Э. П., Бушин С. В., Сказка В. С., Ямщикова В. М., Макарова Н. Н., Андрианов К. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2549.
3. Бушин С. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1977. 20 с.
4. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1973. 719 с.
5. Сказка В. С., Ямщикова В. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 1, с. 213.
6. Hearst J. E., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
7. Hearst J. E. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, № 8, p. 1506.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР

Поступила в редакцию
9.XI.1984

УДК 541.64:546.821:547.538.141

АЛКИЛАЛЮМИНИЙМАГНИЕВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО ТИТАНА И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

*Антипова А. М., Гапоник Л. В., Свиридов С. В.,
Мардыкин В. Н.*

В настоящее время интенсивно изучают влияние соединений магния на эффективность комплексных металлоорганических катализаторов полимеризации α -олефинов [1]. Особый интерес в этом плане представляют системы, содержащие в качестве металлоорганической компоненты растворимые алкилалюминиймагниевые соединения, образующие высокостереоспецифические катализитические системы [2]. Как правило, опублико-