

УДК 541.64:539.199.547.1'128

КОНФОРМАЦИЯ И ГИДРОДИНАМИКА МОЛЕКУЛ ПОЛИ(ФЕНИЛЕНСИЛКАРБО)ОРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

© 1993 г. И. И. Твердохлебова, Д. В. Кузнецов, Н. В. Перцова,
В. М. Котов, Т. А. Пряхина, Т. П. Брагина

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

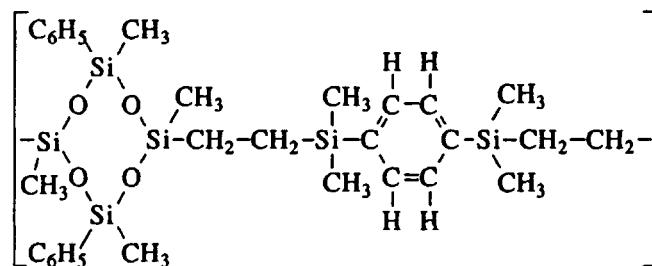
Поступила в редакцию 23.11.92 г.

Исследованы разбавленные растворы нового типа кремнийорганического полимера – поли(фениленсилкарбо)оргanoцикlosилоксана. По данным оценки $[\eta]$, \bar{M}_w , A_2 , R_z^2 , установлено, что в растворе в толуоле при 25°C молекулы принимают форму гауссова непротекаемого клубка. Значения сегмента Куна, найденные экспериментально, совпадают с рассчитанной величиной для свободного вращения; фактор заторможенности вращения составляет 1.02.

В последнее десятилетие еще больше возрос интерес к кремнийсодержащим полимерам, к таким как полиорганосилоксаны и полисиланы. В ряде работ [1 - 7] показано, что введение в линейные кремнийсодержащие полимеры линейных или циклических фрагментов, отличных по химической природе от полисилоксанов и полисиланов, может существенно влиять на физические и физико-химические свойства полимеров. Например, сочетание линейных фрагментов $-\text{Si}-\text{O}-$ с циклическими в различном соотношении может менять или практически не изменять конформационную гибкость цепи [1]. Изменение асимметрии цикла, построенного из силоксанных фрагментов в сочетании с силесквиоксанными структурами, приводит к неадекватному изменению гибкости цепи, проявлению жидкокристаллического состояния [2]. Особое внимание в последнее время вызывают олиго- и полисиланы с различными заместителями у атома кремния. Они отличаются повышенной светочувствительностью и находят все возрастающее практическое применение, но та же светонеустойчивость не позволяет широко изучать эти соединения с конформационных позиций. Однако имеется несколько работ [3 - 5], из которых следует, что в зависимости от природы (химической и геометрической) заместителя у атома кремния можно наблюдать повышенную жесткость цепи, особенно если заместители построены из фрагментов $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ [6, 7]. Введение группировок $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ в цепь полисиланов также повышает конформационную жесткость цепи, например по сравнению с ПЭ и ПДМС. В работах [8, 9] это было продемонстрировано на примере как гомо-, так и сополимеров.

Поли(фениленсилкарбо)оргanoцикlosилоксан (ПФОС) – новый малоизученный полимер, молекулы которого имеют в своем составе как циклические

фрагменты $-[\text{Si}-\text{O}]_n-$, так и фрагменты $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ и $-\text{Si}-\text{C}-$:



Введение таких группировок привело к появлению новых физико-механических свойств, однако особенности конформации молекул ПФОС как в растворе, так и в конденсированном состоянии не изучены. Конформация молекул, т.е. форма и размеры, которые принимают макромолекулы в растворе или в конденсированном состоянии, может, например, меняться при переходе от одного растворителя к другому, при изменении температуры среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки конформационных параметров в настоящей работе использовали два подхода: математическое моделирование с применением компьютерной техники и метода Монте-Карло и экспериментальную оценку параметров гибкости в реальных условиях в растворе. В первом случае (математическое моделирование) мы определяли так называемую скелетную гибкость молекулы в отсутствие заместителей у атомов, составляющих остов цепи. Во втором случае при оценке гибкости учитывали все фрагменты цепи, возможные

взаимодействия с растворителем, влияние температуры.

Для экспериментальной оценки параметров гибкости в растворе ПФОС был расфракционирован на 14 фракций из системы растворитель—бензол, осадитель—этанол. Значения характеристической вязкости $[\eta]$ этих фракций находятся в диапазоне от 5.1 до 0.07 дл/г в толуоле при 25°C. Для девяти фракций, полученных в достаточном количестве, методом рассеяния света на фотогениодиффузометре "Fika" в хлороформе ($dn/dc = -0.95$) под углом 90° измерены значения \bar{M}_w . Для четырех наиболее высокомолекулярных фракций (табл. 1) проведены измерения \bar{M}_w и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ под разными углами (рис. 1). Коэффициент полидисперсности ПФОС оценивали с помощью ГПХ (гель-хроматограф ХЖ-1302). В качестве рабочей системы использовали систему двух металлических колонок длиной 90 см и диаметром 8 мм, наполненных макропористым стеклом: одна — с размером пор 250 Å и размером зерен 40–80 мкм, вторая — с размером пор 1600 Å и размером зерен 100–300 мкм. Элюентом служил толуол. Скорость подачи элюента составляла 45 мл/ч. Концентрация полимера во вводимой пробе 1 г/100 мл, температура хроматографирования 25°C. ММ полимерной фракции оценивали исходя из калибровочного соотношения между удерживаемым объемом и \bar{M}_w узких фракций ПДМС. По данным ГПХ, для ПФОС $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.34$. \bar{M}_w и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$ фракций ПФОС, представленные в табл. 1, измерены методом рассеяния света. В связи с большой величиной \bar{M}_w фракций 4–9 для них измерены значения \bar{M}_w в неполяризованном и поляризованном свете. Ввиду того что они оказались близки, в табл. 1 для этих фракций приведены средние значения.

Малые различия в значениях \bar{M}_w , найденных в поляризованном и неполяризованном свете, а также близкие для разных фракций и небольшие значения асимметрии рассеяния свидетельствуют о малой полидисперсности фракций и клубкообразной конформации макромолекул, что важно при экспериментальной оценке параметров гибкости по данным $[\eta]$ и ММ фракций [10]. Малую полидисперсность фракций и отсутствие разветвленных молекул в них подтверждает и линейный характер сетки Зимма (рис. 1). Графическое представление значений $[\eta]$ и \bar{M}_w в координатах $lg [\eta] - lg \bar{M}_w$ показало (рис. 2), что ПФОС соответ-

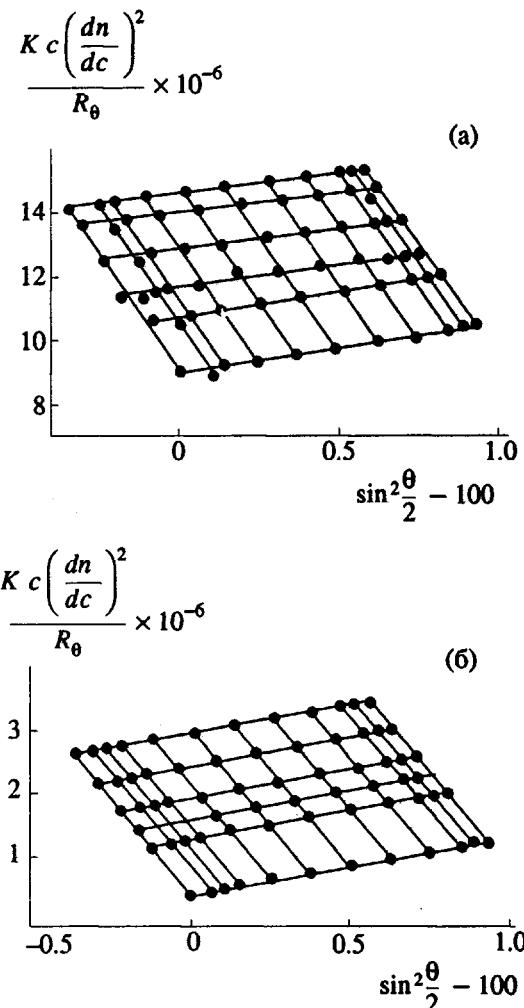


Рис. 1. Диаграммы Зимма для фракций 5 (а) и 9 (б) ПФОС.

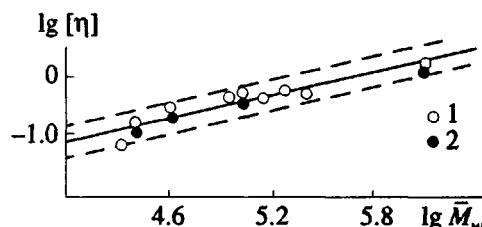


Рис. 2. Зависимость $lg [\eta]$ от $lg \bar{M}_w$ для ПФОС в толуоле при 25 (1) и 20°C (2).

ствуют следующие уравнения Марка–Куна–Хаувинка:

$$[\eta] = 0.908 \times 10^{-3} M^{0.506 \pm 0.049} \text{ (толуол, } 20^\circ\text{C}),$$

$$[\eta] = 0.383 \times 10^{-3} M^{0.588 \pm 0.084} \text{ (толуол, } 25^\circ\text{C}).$$

Близкие к 0.5 значения параметра a в уравнении Марка–Куна–Хаувинка, полученные для фракций ПФОС, позволяют отнести молекулы этого полимера к клубкообразным молекулам, а

Таблица 1. Значения \bar{M}_w , асимметрии рассеяния и второго вириального коэффициента A_2 для фракций ПФОС

Фракция, №	$\bar{M}_w \times 10^{-2}$	$\langle R_z^2 \rangle_z^{1/2}$	Асимметрия рассеяния	$A_2 \times 10^{-5}$, см ² моль/г ²
1	206	—	1.03	0.940
2	252	—	1.06	0.281
3	400	—	1.03	0.221
4	883	—	1.09	0.264
5	1072	298.6	1.05	0.236
6	1381	405.7	1.07	0.202
7	1866	—	1.06	0.140
8	2468	644.8	1.20	0.135
9	12500	1221.4	1.20	0.093

толуол при 20 и 25°C – к θ-растворителю. Следовательно, по данным экстраполяции по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, молекулы ПФОС имеют клубообразную конформацию, которая в толуоле при 20 и 25°C слегка искажена взаимодействием с растворителем.

Информацию о форме макромолекуллярного клубка можно также получить из зависимости второго вириального коэффициента A_2 от ММ и $[\eta]$ фракций (табл. 1). Рассматривая изменение

параметра исключенного объема $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ от \bar{M}_w фракций ПФОС (рис. 3), можно видеть, что с

уменьшением \bar{M}_w значение $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ монотонно по-

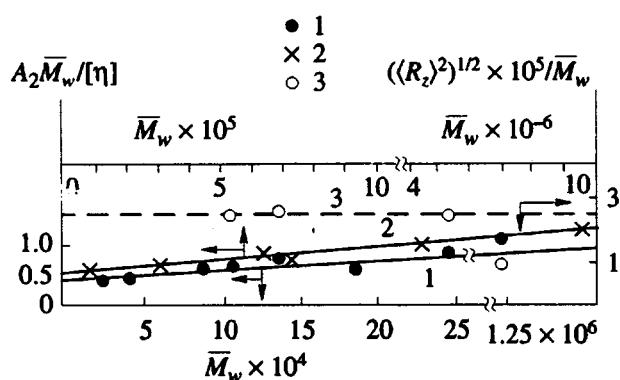


Рис. 3. Изменение $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ с ростом \bar{M}_w для ПФОС (1) и полисилана (2) [7]. 3 – зависимость $\frac{(\langle R_z^2 \rangle_z)^{1/2}}{\bar{M}_w}$ – \bar{M}_w для фракций ПФОС.

нижается от 1 до 0.5. Известно [11, 12], что теоретические значения отношения $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ не зависят от ММ, если макромолекула в растворе образует гауссов непротекаемый клубок. Для гибкоцепных макромолекул в хороших растворителях зна-

чение $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ = 1.0 - 1.4 и существенно уменьшается с ухудшением качества растворителя, а для палочкообразных молекул становится равным 0.4 [13].

Автор работы [14], наблюдавший падение зна-

чения $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ от ММ в области ММ ниже 80000 и 9600000 [7] (рис. 3), объясняет этот эффект частичной протекаемостью клубков из-за недостаточного числа сегментов для образования статистического клубка. В нашем случае появление эф-

фекта уменьшения значения $\frac{A_2 \bar{M}_w}{[\eta]}$ при ММ порядка 2.0×10^5 могло быть также объяснено частичной протекаемостью клубка, что обусловлено химическим строением элементарного звена макромолекулы (табл. 2). Для определения численного значения сегмента Куна был проведен машинный эксперимент. В этом случае оценивали скелетную жесткость макромолекулы в отсутствие заместителей (свободное вращение). Реальное значение гибкости макромолекулы было рассчитано по данным $[\eta]$, A_2 и \bar{M}_w фракций с использованием ряда теоретических уравнений.

Расчет параметров гибкости при свободном вращении по методу Монте–Карло показал, что свободное вращение молекулы осуществимо только в четырех случаях (l_2 , l_4 , l_5 , l_6), в трех (l_1 , l_3 , l_7) оно затруднено, как это видно из табл. 3 и схематического изображения звена цепи (схема I).

В этом случае, согласно расчетам, параметр гибкости $(\langle h^2 \rangle_{cb}/M)$, где $\langle h^2 \rangle_{cb}$ – среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы при свободном вращении, равен 0.555×10^{-6} . При условии, что ММ звена цепи $M_0 = 638$, длина звена $l_0 = 18.41 \times 10^{-8}$ см, параметр гибкости в терминах сегмента Куна A при свободном вращении равен

$$A_{cb} = (\langle h^2 \rangle_{cb}/M) M_L = 19.2 \text{ \AA}.$$

Из полученных расчетных данных видно (табл. 2), что сегмент Куна A_{cb} и A молекул ПФОС соизмерим с длиной звена молекулы ($l_0 = 18.4 \text{ \AA}$). Как видно из табл. 2, в ряду кремнийсодержащих высокомолекулярных соединений это имело место для A_{cb} полиэтилентетраметилдисилена (соединение 3), в составном повторяющемся звене которого находятся группы $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ [9], и у по-

Таблица 2. Конформационные параметры некоторых кремнийсодержащих полимеров

Соединение №	Составное повторяющееся звено полимера	$(\langle h^2 \rangle_0 / M) \times 10^{-16}$	$A, \text{ \AA}$	$A_{cb}, \text{ \AA}$	$S_{cb} = A_{cb} / l_0$	$S = A / l_0$	σ	$M_0 / l_0 (l_0, \text{ \AA})$	Литература
1	ПФОС	0.546 (К-Я) 0.575 (Ш-Ф) $(\langle h^2 \rangle_{cb} / M) = 0.555$	18.9 (К-Я) 19.9 (Ш-Ф)	19.2	1.04	1.03 1.08	1.02	638/18.4	-
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0.42 - 0.43 $(\langle h^2 \rangle_{cb} / M) = 0.24$	9.4 - 10	6.0	2	3.2 - 3.4	1.26	74/2.96 [9]	
3	$\begin{array}{ccccc} \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ -\text{C} & -\text{C}-\text{Si}-\text{Si}- \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \end{array}$	1.17 (Я-Ф) 0.96 (Ш-Ф)	26.5 21.8	5.44	1	4.2 4.8	2.21 2.0	144/6.34 [9]	
4	$\begin{array}{c} (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si}- \\ \\ (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3 \end{array}$	5.43 nm^2	54	-	-	-	-	198/2.35 [7]	
5	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} - [\text{Si}-\text{O}]_k \quad \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ $R = C_6H_5; k = 1$	$(\langle h^2 \rangle_{cb} / M) = 0.28$	-	15	1.3	-	-	618/11.5 [1]	
6	$R = C_6H_5; k = 5$	0.303	16	10	-	1	1.12	914/21.9 [1]	
7	$R = CH_3; k = 0$	0.63	23 (Я-Ф)	-	-	4.5	-	282/6.4 [2]	

Примечание. В скобках указано, по какому уравнению проведен расчет: Курата-Ямакава (К-Я); Штокмайера-Фиксмана (Ш-Ф) и Ямакава-Фуджи (Я-Ф).

лиорганицикlosилоксана, элементарное звено которого содержит циклический фрагмент (соединение 5). В случае исследованного нами ПФОС вращение запрещено как вокруг $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (длины связей l_3 и l_7), так и вокруг циклического фрагмента (l_1) (табл. 3). Однако во всех исследованных

фракциях число сегментов (L/A_{cb}) достаточно велико (31 - 1880), чтобы макромолекулы могли принять форму клубка.

При оценке гибкости макромолекул ПФОС в реальных условиях, когда клубок "возмущен" взаимодействием с растворителем, были исполь-

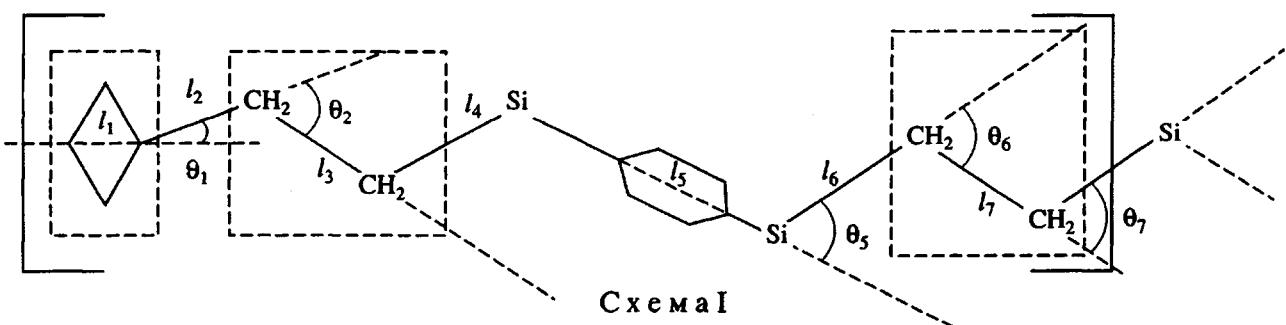


Таблица 3. Длины связей и углы вращения звена цепи ПФОС

Длина связей, Å	Углы между связями θ , град	Характер вращения
$l_1 = 4.25$	54.5	Запрещено (<i>транс</i>)
$l_2 = 1.86$	66.0	Свободное
$l_3 = 1.54$	66.0	Запрещено (<i>транс</i>)
$l_4 = 1.87$	68.0	Свободное
$l_5 = 6.51$	68.0	»
$l_6 = 1.87$	66.0	»
$l_7 = 1.54$	66.0	Запрещено

Таблица 4. Конформационные параметры a и A , структурный параметр M_L по данным $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций ПФОС

Фракция, №	a , Å	A , Å	$[\eta]$ (толуол, 25°C), дл/г	$M_L^* \times 10^{-8}$, моль/см		
				(Ш-Ф)	(К-Р)	$x F_0(x)$
1	5.3	10.6	0.070	18.8	19.5	0.49
2	8.95	17.9	0.168	31.1	33.0	1.07
3	10.24	20.5	0.250	35.6	37.7	1.31
4	10.6	21.2	0.406	36.9	39.1	1.38
5	10.8	21.6	0.458	37.5	39.8	1.41
6	9.21	18.4	0.411	32.0	33.9	1.11
7	9.75	19.5	0.528	33.9	35.9	1.23
8	8.3	16.3	0.468	28.8	30.5	0.94
9	9.3	18.5	1.247	32.2	34.1	1.12
Среднее	9.6	19.2	—	33.5	35.4	—

* Значение M_L , рассчитанное по формуле, составляет 34.65×10^{-8} .

зованы следующие предпосылки, соблюдаемые в нашем случае: $L \gg a$, т.е. макромолекула имеет форму клубка ($a = A/2$); малые концентрации растворов, при которых "работает" уравнение Эйнштейна; выбранный растворитель близок к θ -растворителю.

Для оценки численного значения $\langle h^2 \rangle_0/M$ и A использованы уравнение Штокмайера–Фиксмана [15], основанное на модели гауссова непротекаемого клубка, возмущенного взаимодействием с растворителем, и уравнение Кирквуда–Райзмана [16, 17] для частично протекаемых клубков, что, возможно, имело место в нашем случае при $M = 2.0 \times 10^5$ и ниже (рис. 4, прямые 1 и 2 соответственно).

Согласно экстраполяции по уравнению Штокмайера–Фиксмана

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0(\langle h^2 \rangle_0/M)^{3/2} + 0.51\Phi_0 BM^{1/2}, \quad (1)$$

отрезок, отсекаемый на оси ординат прямой, построенной в координатах $[\eta]/M^{1/2}$ – $M_w^{1/2}$ (рис. 4), равен K_θ , при этом $(K_\theta/\Phi_0)^{2/3} = (\langle h^2 \rangle_0/M)$. Для ПФОС $(\langle h^2 \rangle_0/M) = 0.575 \times 10^{-16}$ (табл. 2). Отсюда сегмент Куна составляет $(\langle h^2 \rangle_0/M)M_L = 19.9 \text{ \AA}$. Из рис. 4 также видно, что значение $(\langle h^2 \rangle_0/M)$, полученное при экстраполяции $[\eta]/M^{1/2}$, совпадает с $(\langle h^2 \rangle_{\text{cr}}/M)$, что характерно для гауссова непротекаемого клубка.

Тонким местом при расчете конформационных параметров – сегмента Куна A и персистентной длины $a = A/2$ – для полимера любого типа является оценка структурного параметра M_L . К настоящему времени рассмотрены пути оценки этого параметра для персистентных цепей в работах Богданецки [18], Шана и Найка [19] из данных определения $[\eta]$ и ММ. Что касается макромолекул, образующих в растворе клубок, как проницаемый, так и непроницаемый для растворителя, то подходов для оценки M_L этих молекул не было предложено. В настоящей работе на примере ПФОС мы попытались оценить значение M_L из данных $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций полученного полимера.

Оставаясь в рамках перечисленных выше предпосылок, мы воспользовались известным соотношением [15] для коэффициента набухания по характеристическим вязкостям

$$\alpha\eta = [\eta]/[\eta]_0 = \alpha_{\text{cr}}\alpha_t, \quad (2)$$

полученным на основе скейлингового подхода и справедливого в рассматриваемой окрестности θ -точки. Здесь α_{cr} – коэффициент набухания макромолекулы по радиусу инерции R_{cr} , α_t – по гидродинамическому радиусу R_t , при вычислении которого использовали подход Кирквуда–Райзмана [16]. В θ -условиях

$$R_{\text{cr}(\theta)} = (La/3)^{1/2}, R_{(t\theta)} = 3/8 \left(\frac{(\pi La)}{3} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Стандартные поправки к этим значениям для небольших (как в нашем случае) отклонений от θ -точки несложно определить в рамках теории возмущений. Однако, по нашим оценкам, они превышают точность эксперимента и здесь опущены. В результате получили

$$[\eta]_0 = 2.5 (\pi/3)^{3/2} N_A \frac{(La)^{3/2}}{2M}. \quad (4)$$

В итоге из данных по $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций полимера, согласно уравнению (4), были получены значения персистентной цепи молекул a , составляющих фракции ПФОС (табл. 4). При приближении к θ -условиям после преобразования уравнения (4) имеем

$$a^{38} = \frac{[\eta]_0 2 \bar{M}_w}{1.6128 \times 10^{24} L^{3/2}}. \quad (5)$$

Данные оценки персистентной длины a , сегмента Куна A и M_L для фракций ПФОС представлены в табл. 4. Средние значения a , A и M_L , полученные из $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций ПФОС, равны соответственно 9.6 \AA ; 19.2 \AA и 34.45×10^8 . Таким образом, структурный параметр M_L , рассчитанный из \bar{M}_w и $[\eta]$ и заданный химической структурой ($M_L = 34.65 \times 10^8$) молекул, практически совпадают. Следовательно, $A_{\text{св}}$, рассмотренный выше, действительно равен 19.2 \AA . В реальных условиях в растворе значение A близко к $A_{\text{св}}$, поэтому фактор заторможенности вращения $\sigma = (A/A_{\text{св}})^{1/2} = (19.9/19.2)^{1/2} = 1.02$.

Таким образом, вращение вокруг валентных связей в цепях ПФОС, по данным математического моделирования и гидродинамическим данным, полученным по уравнению Штокмайера–Фиксмана [15], практически свободно (вращение возможно вокруг связей l_2 , l_4 , l_5 , l_6 (табл. 3)). Для подтверждения этого вывода нами были проведены расчеты параметра гибкости молекул ПФОС с использованием \bar{M}_w и A_2 , измеренными рассеянием света, по уравнениям Кригбаума [20] и Курата–Ямакава [21]. Кригбаум предложил полуэмпирическое соотношение между $[\eta]$, A_2 и ММ:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 5.01 \times 10^{-3} A_2 M, \quad (6)$$

где $[\eta]_0 = \Phi_0 (\langle h^2 \rangle_0 / M)^{3/2}$. Согласно экстраполяции, в координатах $[\eta]/M^{1/2} - A_2 M^{1/2}$ получены значения параметра жесткости $(\langle h^2 \rangle_0 / M) = 0.547 \times 10^{-16}$ и $A = 19.0 \text{ \AA}$. Курата и Ямакава теоретически показали, что A_2 для гибкоцепных молекул в хороших растворителях связан с размерами макромолекул следующим образом:

$$A_2 M^{1/2} = 2.87 \times 10^{21} (\langle h^2 \rangle_0 / M)^{3/2} + 0.96 \times 10^{23} B M^{1/2}. \quad (7)$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат зависимости $A_2 M^{1/2}$ от $M^{1/2}$, равен K_0 , отсюда $(\langle h^2 \rangle_0 / M) = 0.546 \times 10^{-16}$ и $A = 18.92 \text{ \AA}$.

Таким образом, по данным измерения A_2 и \bar{M}_w методом рассеяния света мы получили практически те же значения величин сегмента Куна, что и из $[\eta]$ и \bar{M}_w .

В рамках теории Киркуда–Райзмана [16, 17] для гибких цепей конечной длины был проведен расчет фактора гидродинамической проницаемости макромолекулы $xF_0(x)$ в толуоле при 25°C в растворителе, близком к θ -растворителю:

$$xF_0(x) = \frac{[\eta]_0 \times 1.259}{2.87 \times 10^{21} (A/M_L)^{3/2} M^{1/2}}. \quad (8)$$

В табл. 4 и на рис. 5 представлены данные по зависимости $xF_0(x)$ от ММ для фракций ПФОС. Видно, что для восьми фракций, кроме самой низ-

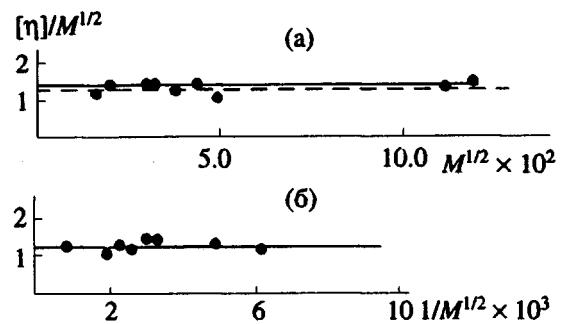


Рис. 4. Экстраполяция значений $[\eta]$ и \bar{M}_w фракций ПФОС по Штокмайеру–Фиксману (а) и Киркуду–Райзману (б). Штриховая линия – расчет для свободного вращения.

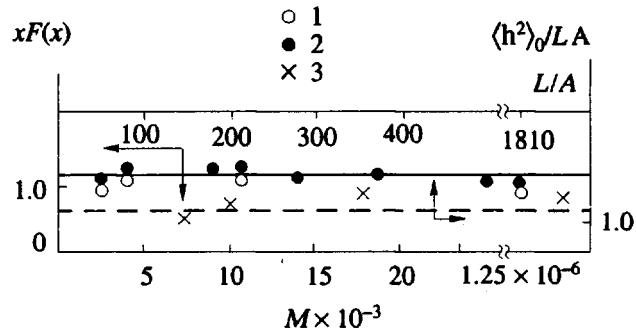


Рис. 5. Изменение фактора проницаемости $xF_0(x)$ с ростом \bar{M}_w фракций ПФОС: толуол, 20 (1) и 25°C (2); 3 – зависимость $\frac{\langle h^2 \rangle_0}{LA}$ от приведенной длины $L_r = L/A$.

комолекулярной, значение параметра $xF_0(x)$ близко к $[xF_0(x)]_{\text{ср}} = 1.18$ в пределах погрешности эксперимента. Согласно Киркуду–Райзману [16], для полностью проницаемых клубков в θ -растворителе $\lim xF_0(x) = 1$. Для бесконечно большой цепи $\lim xF_0(x) = 1.259$, что соответствует полному экранированию. В случае ПФОС значения $xF_0(x) = 1.18$ колеблются между 1 и 1.259. Независимые измерения $\langle R^2 \rangle_2^{1/2}$ методом рассеяния света

Таблица 5. Конформационные параметры макромолекул ПФОС*

Уравнение	$\langle h^2 \rangle_0 / M \times 10^{-16}$	C_∞
Штокмайера–Фиксмана	0.575	1.08
Киркуда–Райзмана	0.546	1.05
Курата–Ямакава	0.543	1.03
Кригбаума	0.547	1.03

* При $M_0 = 638$ и $l_0 = 18.41 \text{ \AA}$.

дали значения, близкие к результатам гидродинамических исследований (рис. 5): отношение $\langle h^2 \rangle_0 / LA$ близко к единице.

В качестве основы для сравнительной оценки размеров клубообразных "невозмущенных" макромолекул Флори [23] предлагает использовать характеристическое отношение $C_\infty = \frac{\langle h^2 \rangle_0 / M}{l_0^2}$. Флори отмечает, что C_∞ для шир-

рого круга исследованных полимеров лежит в диапазоне от 4 до 10, что значительно превышает значения, соответствующие свободному вращению макромолекулярной цепи. Часто используемое отношение $\langle h^2 \rangle_0 / \langle h^2 \rangle_{cb}$ отражает влияние заторможенности вращения макромолекулы, но не учитывает влияние фиксированных углов [22]. Согласно Флори, для гибкой цепи при всех значениях $n = M/M_0$ параметр $C_\infty = 1$. Для макромолекул ПФОС, как видно из табл. 5, значение C_∞ близко к единице.

Таким образом, широкий комплекс исследований по оценке конформационных параметров макромолекул ПФОС с привлечением гидродинамических и молекулярных параметров позволил сделать ряд заключений. Сегмент макромолекулы ПФОС соизмерим по величине с длиной звена l_0 . Величина сегмента Куна при свободном вращении $A_{cb} = 19.2 \text{ \AA}$.

Величина сегмента Куна в реальных условиях в растворе практически совпадает с A_{cb} , и параметр заторможенности вращения вокруг виртуальной связи близок к единице, т.е. вращение практически свободно. О том, что вращение свободно, свидетельствует и величина характеристического отношения C_∞ , которое близко к единице. Вращение цепи происходит, вероятно, за счет соединительных шарниров. Вклад каждого из фрагментов цепи в гибкость молекулы ПФОС будет рассмотрен в следующих работах.

Исходя из рассмотренного выше можно предположить, что "механизм гибкости" позволяет молекулам ПФОС сворачиваться в достаточно плотный клубок, приближающийся к гауссову непротекаемому клубку для больших ММ и полу-проницаемому с уменьшением ММ. Это наиболее четко проявляется при оценке относительных размеров макромолекул — $\langle R^2 \rangle_z / M$. Развитие представлений Кирквуда—Райзмана позволяет оценить структурный параметр $M_L = M_0 / l_0$ для клубообразных молекул исходя только из гидродинамических и молекулярных параметров.

Авторы благодарят А.Р. Хохлова за консультации, Т.А. Ларину и И.А. Ронову за проведенные расчеты по оценке $\langle R^2 \rangle_z$ и A_{cb} соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Твердохлебова И.И., Кургинян П.А., Ларина Т.А., Макарова Н.Н., Ронова И.А., Мукбаниши О.В., Павлова С.-С.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 995.
2. Мамаева И.И., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Твердохлебова И.И., Павлова С.-С.А., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1507.
3. Damewood I.K., West Ir.K. // Macromolecules. 1985. V. 18. No. 2. P. 159.
4. Welsh W.I., Deboit L., Mark I.E. // Macromolecules. 1986. V. 19. No. 12. P. 2978.
5. Sundararajan P.R. // Macromolecules. 1988. V. 21. No. 5. P. 1256.
6. Shukla P., Cotts P.M., Miller Ro D., Kussel T.K., Smith B.A., Wallraff G.M., Baier M., Thiagarajan P. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 20. P. 5607.
7. Cotts P., Ferline S., Dagli G., Pearson S. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 25. P. 6731.
8. Твердохлебова И.И., Суткевич О.И., Ронова И.А., Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Павлова С.-С.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 1070.
9. Твердохлебова И.И., Суткевич О.И., Поляков Ю.П., Гусельников Л.Е., Матвеичев П.М., Башкирова С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 362.
10. Bohdanecký M., Kovář J. // Viscosity of Polymer Solutions. Amsterdam; Oxford; New York: ESPC, 1982. P. 88.
11. Эскин В.Е. // Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
12. Orofino I.A., Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. No. 3. P. 1067.
13. Yamakawa H. // Modern Theory of Polymer Solutions. 1971. P. 406.
14. Гладкова Е.А. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: Химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, 1981.
15. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. No. 1. P. 137.
16. Kirkwood J., Riseman I. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. No. 1. P. 213.
17. Kirkwood J., Riseman I. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. No. 2. P. 565.
18. Bohdanecký M. // Macromolecules. 1983. V. 16. No. 9. P. 1483.
19. Shah P.P., Naik H.B. // Eur. Polym. J. 1987. V. 23. No. 1. P. 73.
20. Krigbaum W.R. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. No. 116. P. 213.
21. Kurata M., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. No. 1. P. 311.
22. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Саргян А.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1700.
23. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.

Conformations and Hydrodynamics of Molecules of Poly(phenylenesilcarbo)organocyclosiloxanes

I. I. Tverdokhlebova, D. V. Kuznetsov, N. V. Pertsova, V. M. Kotov,
T. A. Pryakhina, and T. P. Bragina

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Ul. Vavilova 28,
Moscow, 117813 Russia*

Abstract – Diluted solutions of silorganic polymer of new type – poly(phenylenesilcarbo)organocyclosiloxane were studied. It was obtained from the estimates of $[\eta]$, \bar{M}_w , A_2 , and R_z^2 that in toluene solution at 25°C the molecules are impermeable Gaussian coils. Experimental value of Kuhn segment coincides with the calculated one for free rotation, with hindered rotation factor 1.02.