

УДК 541.64:532.73:535.012

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИ-1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА В РАСТВОРАХ¹

© 1998 г. И. Н. Штеникова*, Г. Ф. Колбина*, В. С. Хотимский**,
Е. Г. Литвинова**, Н. А. Платэ**

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчева Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 11.12.97 г.
Принята в печать 05.03.98 г.

Методами светорассеяния, поступательной диффузии, седиментации и вискозиметрии исследованы образцы и фракции поли-1-триметилсилил-1-пропина. Определены вторые вириальные коэффициенты и коэффициенты объемного набухания макромолекул. На основе теории поступательного и вращательного трения для персистентных червеобразных цепей оценена равновесная жесткость молекул полимера – длина сегмента Куна *A*, составляющая $(90 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Показано, что для корректной оценки жесткости и гидродинамического поперечника молекул необходим теоретический учет эффектов как близкодействия, так и дальнодействия в молекулярной цепи. Конформация и повышенная жесткость молекул исследуемого полимера определяются наличием чередующихся двойных связей в его основной цепи.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение гидродинамических свойств образцов и фракций поли-1-триметилсилил-1-пропина $-(C-CH_3)=C(Si(CH_3)_3)-$ (ПТМСП) в широком интервале ММ позволило установить [1] соотношение Марка–Куна–Хаувинка, связывающее характеристическую вязкость $[\eta]$ и ММ полимера. Эта зависимость условно аппроксимируется двумя уравнениями с высокими показателями степени:

$$[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} M^{1.10 \pm 0.005} \text{ при } M < 4 \times 10^5 \quad (1)$$

$$[\eta] = 1.46 \times 10^{-4} M^{0.77 \pm 0.01} \text{ при } M > 4 \times 10^5 \quad (2)$$

Известно [2], что высокие показатели степени в соотношении Марка–Куна–Хаувинка могут отражать как влияние повышенной равновесной жесткости молекул ПТМСП, так и увеличение размеров макромолекул в термодинамически хо-

рошем растворителе. Поскольку имеющиеся данные не позволяли сделать однозначный выбор модели для количественного анализа конформационных характеристик молекул ПТМСП, в настоящей работе исследования молекулярных свойств этого полимера были продолжены с привлечением некоторых дополнительных экспериментальных методов. Цель работы состояла в том, чтобы установить, какие особенности строения молекулярных цепей ПТМСП определяют большие размеры макромолекул и высокие экспоненты в уравнении Марка–Куна–Хаувинка, а главное – количественно оценить равновесную жесткость молекул ПТМСП в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные экспериментальные исследования молекул ПТМСП, а именно фракционирование двух образцов полимера, предварительная характеристика полученных фракций с помощью ГПХ, выбор метода определения ММ и их количественная оценка, измерения характеристических вязкостей $[\eta]$ в разных растворителях в зависимости от градиента скорости потока в вискозиметре

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33734), программы “Ведущие научные школы” (коды проектов 96-15-97335 и 96-15-97345) и Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

Таблица 1. Гидродинамические характеристики фракций поли-1-тритицисил-1-пропина в гептане

Фракция	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$S_0 \times 10^{13}$, с	$M_{SD} \times 10^{-6}$	$A_0 \times 10^{10}$, эрг/К
1	15.70	0.84	34.5	3.08	4.47
2*	15.50	0.75	33.0	3.30	4.03
3*	8.45	0.92	20.8	1.69	3.60
4	5.90	1.28	18.1	1.06	3.45
5	3.70	1.87	13.8	0.55	3.44
6	3.0	2.50	13.5	0.40	3.90
7	1.86	2.92	11.0	0.28	3.45
8*	0.26	10.5	—	0.054**	—

* Нефракционированный образец.

** $M_{D\eta}$.

выполнены в первой части работы [1]. Экспериментальные данные, необходимые для более детального анализа конформации молекул, выполненного в настоящей работе, представлены в табл. 1.

Для оценки роли эффекта набухания макромолекул в термодинамически хороших растворителях измерены зависимости характеристической вязкости от температуры, а также интенсив-

ности светорассеяния в некоторых растворах ПТМСП. На рис. 1 приведены зависимости $[\eta]$ от температуры для второй фракции ПТМСП в трех разных растворителях; методика измерения характеристических вязкостей описана в работе [1].

Видно, что температурный коэффициент вязкости δ положителен только в случае толуола, а для двух других растворителей он отрицателен ($\delta = -3.08 \times 10^{-3}$ и $\delta = -1.4 \times 10^{-3}$ для циклогексана и гептана соответственно). Увеличение характеристической вязкости с температурой характерно для полимеров, в которых сильны эффекты дальнодействия. При улучшении качества растворителя с повышением температуры размеры молекул возрастают и увеличивается значение $[\eta]$. Уменьшение $[\eta]$ с температурой характерно для полимеров с высокой равновесной жесткостью основной цепи [2]. Для таких полимеров в растворе при заданной ММ повышение температуры приводит к уменьшению параметра жесткости — величины сегмента Куна, определяемой близкодействием.

Для реального полимерного раствора температурная зависимость вязкости определяется совокупностью двух механизмов — уменьшением длины сегмента (близкодействие) и увеличением объемных эффектов (дальнодействие) с ростом температуры. Отрицательный температурный коэффициент вязкости свидетельствует о том, что решающую роль в формировании конформации молекулы играет изменение равновесной жесткости. Такая ситуация реализуется для ПТМСП в циклогексане и в гептане. При положительном

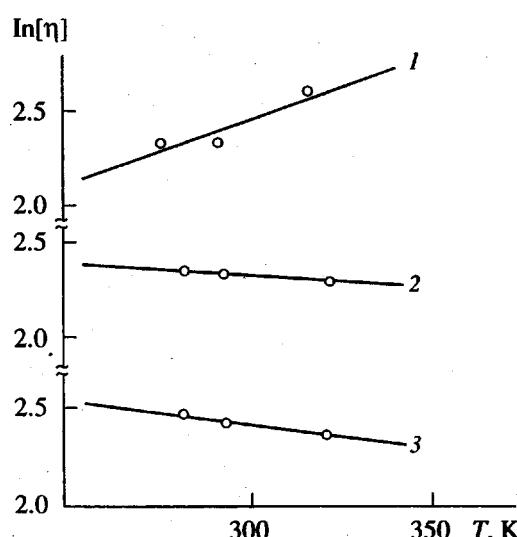


Рис. 1. Зависимость $\ln[\eta]$ от температуры T для второй фракции ПТМСП (табл. 1) в толуоле (1), гептане (2) и циклогексане (3).

Таблица 2. Отношение $A_2M/[\eta]$ и величина $\delta = d\ln[\eta]/dT$ для четвертой фракции ПТМСП

Растворитель	$M_w \times 10^{-6}$	$[\eta] \times 10^{-2}$, см ³ /г	$A_2 \times 10^4$	$A_2M/[\eta]$	$\delta \times 10^3$
Циклогексан	2.5 ± 0.1	6.75	-1.0 ± 0.1	0.37	-3.1
Гептан	2.30 ± 0.15	5.90	$+1.0 \pm 0.1$	0.39	-1.4
Толуол	-	4.90	-	-	4.0

температурном коэффициенте вязкости, наблюдаемом для ПТМСП в толуоле, можно полагать, что объемные эффекты оказывают большее влияние на размеры молекул ПТМСП. Таким образом, зависимости характеристической вязкости от температуры для растворов ПТМСП в разных растворителях свидетельствуют о том, что конформация молекул этого полимера определяется и близкодействием, и дальнодействием в молекулярной цепи. От того, какой из указанных факторов играет решающую роль, зависит выбор теоретической модели для анализа экспериментальных данных и количественной оценки равновесной жесткости молекул ПТМСП.

Для установления влияния термодинамического качества растворителя на размеры молекулярного клубка наряду с измерениями $[\eta]$ также определяли индикатрису светорассеяния² для одной из фракций ПТМСП ($M_w = 2.4 \times 10^6$) в двух растворителях. Измерения индикатрисы светорассеяния в гептане и в циклогексане показали, что значения ММ фракции в этих растворителях одинаковы (табл. 2). Постоянство ММ очень существенно, так как оно означает, что различие в величинах $[\eta]$ отражает различие в размерах макромолекул и не связано с какой-либо ассоциацией молекул. Значения A_2 невелики (табл. 2), и коэффициент A_2 для циклогексана отрицателен.

Для растворов клубкообразных макромолекул теоретическое значение отношения $A_2M/[\eta]$ зависит от функции $\Psi(\alpha)$, определяемой коэффициентом объемного набухания α [3]. Для гибкоцепных полимеров в хороших растворителях $A_2M/[\eta]$ лежит в интервале 1.0–1.4. Для ПТМСП данная величина имеет аномально малое значение 0.38 ± 0.01 (табл. 2). Это свидетельствует об отсутствии обычной корреляции между величинами $[\eta]$ и A_2 и указывает на высокую степень протекаемости молекулярных клубков исследуемого полимера или на существенно повышенную равновесную жесткость молекулярных цепей.

² Авторы выражают благодарность И.А. Барановской за предоставленные данные по светорассеянию.

Такие же низкие значения $A_2M/[\eta]$ были получены для ряда производных целлюлозы [3]. В табл. 2 приведены также температурные коэффициенты вязкости $\delta = d\ln[\eta]/dT$ для ПТМСП в разных растворителях. Следует отметить, что для циклогексана A_2 и δ отрицательны, а в гептане знаки A_2 и δ не совпадают. Этот экспериментальный факт отражает сложный характер зависимости размеров молекулы ($[\eta]$) и ее исключенного объема, связанного с величиной α , от температуры.

Измерения светорассеяния позволили также оценить среднеквадратичный радиус инерции молекулы в гептане $(\bar{R}_z^2)^{1/2} = (640 \pm 50)10^{-8}$ см. Если полагать, что высокий экспонент в уравнении Марка–Куна–Хаувинка определяется эффектом набухания в термодинамически хорошем растворителе, то в соответствии с теорией [4] зависимость $[\eta]$ от ММ имеет вид

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51\Phi_\infty B_2 M^{1/2}, \quad (3)$$

где B_2 – коэффициент, характеризующий взаимодействие полимер–растворитель, Φ_∞ – коэффициент Флори. Экстраполяция экспериментальной зависимости $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ к значению $M = 0$ позволяет получить параметр K_θ , определяющий размеры макромолекулы, не возмущенные эффектом исключенного объема.

Построение зависимости (3) для фракций ПТМСП в гептане дает величину $K_\theta = 0.2$. Этому значению K_θ при $M_w = 2.4 \times 10^6$ и $\Phi_\infty = 2.87 \times 10^{23}$ соответствует невозмущенный радиус инерции молекулы $(\bar{R}_\theta^2)^{1/2} = 560 \times 10^{-8}$ см. Тогда соответствующий указанной ММ коэффициент объемного набухания $\alpha = (\bar{R}_z^2)^{1/2}/(\bar{R}_\theta^2)^{1/2} = 1.140 \pm 0.005$; иными словами, степень набухания высокомолекулярных фракций ПТМСП в гептане невелика.

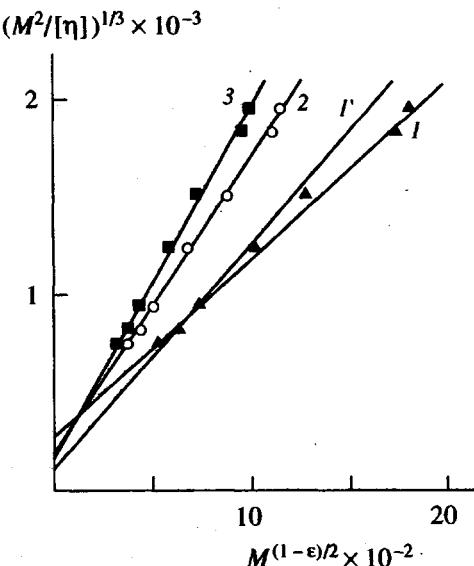


Рис. 2. Зависимость величины $(M^2/[\eta])^{1/3}$ от $M^{(1-\epsilon)/2}$ для фракций ПТМСП в гептане. $\epsilon = 0$ (1, 1'), 0.06 (2) и 0.08 (3).

Таким образом, можно полагать, что главную роль в формировании конформации макромолекул ПТМСП в рассматриваемых растворителях играют эффекты протекаемости макромолекул, т.е. их повышенная равновесная жесткость. В связи с этим для количественной оценки равновесной жесткости, характеризуемой размером сегмента Куна A , следует использовать теоретическое описание, учитывающее повышенную протекаемость макромолекул.

Для модели протекаемой персистентной цепи установлена следующая связь между вращательным трением (характеристической вязкостью) и ММ молекул [5]:

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = \Phi^{-1/3} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + 0.73 \Phi^{-1/3} M_L (\ln A/d - 0.75) \quad (4)$$

Здесь d – гидродинамический поперечник макромолекулярной цепи, M_L – масса единицы длины цепи. Величину M_L определяют по формуле $M_L = M_0/\lambda$, где M_0 – макромолекулярная масса мономерного звена, λ – длина мономерного звена; в данном случае $M_0 = 112$ г/моль, $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см, $M_L = 44.8 \times 10^{-8}$ г/(моль см).

На рис. 2 (прямая 1) по экспериментальным данным табл. 1 выполнено построение, соответствующее уравнению (4). Наклон прямой 1, равный $\Phi^{-1/3} (M_L/A)^{1/2}$, определяет размер сегмента A . При $\Phi = 2.87 \times 10^{23}$, $M_L = 44.8 \times 10^8$ и наклоне, составляющем 0.9, $A = (150 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. В рамках модели червеобразной цепи уравнение (4) отражает не только равновесную жесткость молекулы, но и зависимость $M^2/[\eta]$ от диаметра цепи d . Отрезок, отсекаемый по оси ординат прямой 1, равен $0.73\Phi^{-1/3}M_L(\ln A/d + 0.75) = 0.27 \times 10^{-3}$. Отсюда получается $A/d = 400 \pm 100$ и неправдоподобно малый диаметр цепи ПТМСП.

Разумное значение диаметра цепи $d = (5-7) \times 10^{-8}$ см можно получить, если зависимость $M^2/[\eta] = f(M^{1/2})$ аппроксимировать прямой 1'. Наклону прямой 1' отвечает длина сегмента $A = (100 \pm 5) \times 10^{-8}$ см и $d = 7.4 \times 10^{-8}$ см. Однако прямая 1' значительно отклоняется от точек, соответствующих высокомолекулярным фракциям. Можно предположить, что экспериментальные точки отвечают не прямолинейной зависимости, а выпуклой кривой. Такое искривление зависимости (4) может быть обусловлено влиянием неучтенных в теории [5, 6] эффектов исключенного объема. Для высокомолекулярных фракций число сегментов в молекуле велико, и объемные эффекты могут быть существенны. Поэтому следует полагать, что для ПТМСП, умеренно жесткого полимера ($A < 200 \times 10^{-8}$ см), требуется учет и эффектов гидродинамического протекания молекул, характерных для жесткоцепных полимеров, и эффектов термодинамического набухания молекул, свойственных гибкоцепным полимерам в хороших растворителях.

Теория характеристической вязкости для модели червеобразного клубка с учетом исключенного объема приводит к следующей зависимости $[\eta]$ от ММ [7, 8]:

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = [\Phi^{-1/3}(1-\epsilon)(1-\epsilon/3)]^{-1} \times \{M_L^{(1+\epsilon)/2}/A^{(1-\epsilon)/2}\} M^{(1-\epsilon)/2} + M_L P_\infty (3\pi\Phi)^{-1} [\ln A/d + 1 + \Psi(\epsilon)], \quad (5)$$

где ϵ – параметр, характеризующий отклонение статистических размеров цепи от гауссовых размеров за счет объемных эффектов. Функция $\Psi(\epsilon)$ табулирована [7] для двух моделей молекулы: для

цепи свободносочлененных сегментов и для перистентной червеобразной цепи.

Для анализа экспериментальных данных в соответствии с уравнением (5) следует оценить значение параметра ϵ . Для него установлена связь с коэффициентом объемного набухания α [7, 8], которая имеет вид

$$\alpha^2 = \frac{6}{(\epsilon+2)(\epsilon+3)} (L/A)^\epsilon \frac{1 - \frac{A\epsilon + 2}{24\epsilon + 1}}{1 - L/A} \quad (6)$$

При $N = L/A \gg 1$ (N – число сегментов в молекуле) выражение (6) переходит в уравнение

$$\alpha^2 = \frac{6}{(\epsilon+2)(\epsilon+3)} (L/A)^\epsilon \quad (7)$$

Экспериментальным величинам $\alpha = 1.14$, $A \sim 100 \times 10^{-8}$ см и $L = 20000 \times 10^{-8}$ см соответствует ϵ в интервале 0.05–0.06. На рис. 2 показаны зависимости $[\eta]$ от M в координатах уравнения (5) при $\epsilon = 0.06$ (прямая 2) и 0.08 (прямая 3). Наклон прямой 2 составляет 1.51, ему соответствует длина статистического сегмента $A = (105 \pm 5) \times 10^{-8}$ см; прямая 3 имеет наклон, равный 1.76, и определяет $A = (97 \pm 3) \times 10^{-8}$ см. Отсекаемые прямыми 2 и 3 отрезки равны

$$M_L P_\infty (3\pi\Phi)^{-1} [\ln A/d - 1 + \Psi(\epsilon)] = \\ = 41.8 [\ln A/d + 1 + \Psi(\epsilon)]$$

при $\Phi_\infty = 2.87 \times 10^{23}$, $P_\infty = 5.1$. Тогда при $\epsilon = 0.06$, $\Psi(\epsilon) = -2.5408$ поперечник молекулы $d = (7.2 \pm 0.2) \times 10^{-8}$ см.

Таким образом, несмотря на повышенную равновесную жесткость молекул ПТМСП ($A = 100 \times 10^{-8}$ см), для правильной оценки величины A и особенно гидродинамического поперечника молекул из зависимости $[\eta]$ от M необходим учет объемных эффектов. Более того, формула (4), учитывающая только протекаемость макромолекул, не позволяет корректно оценить величину d , а соотношение (5) приводит к значению диаметра молекулы, хорошо коррелирующему с химической структурой полимера.

Следует отметить также, что зависимость (5), учитывающая как влияние протекаемости макромолекул, так и объемные эффекты в них, отражает существенное влияние термодинамического параметра ϵ на параметры молекулярного клубка. Увеличение ϵ от 0 до 0.10 уменьшает размер сегмента от 150×10^{-8} см до 90×10^{-8} см, а при $\epsilon = 0.12$ величина $A = 70 \times 10^{-8}$ см. Это определяет необходимость точной оценки термодинамиче-

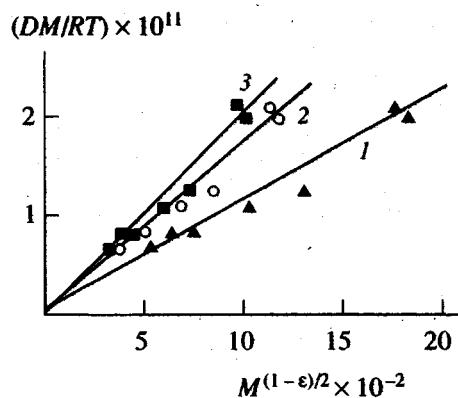


Рис. 3. Зависимость величины DM/RT от $M^{(1-\epsilon)/2}$ для фракций ПТМСП в гептане. $\epsilon = 0$ (1), 0.06 (2) и 0.08 (3).

ского параметра ϵ из экспериментальных данных. Анализ данных для молекул ПТМСП с использованием функций $\Psi(\epsilon)$ для двух разных моделей позволяет сделать вывод, что модель свободносочлененных сегментов не дает удовлетворительных результатов в оценке гидродинамического поперечника. В то же время применение $\Psi(\epsilon)$ для модели червеобразной цепи дает результаты, разумно отвечающие строению исследуемой полимерной молекулы.

Для количественной оценки степени равновесной жесткости молекул ПТМСП можно использовать также экспериментальные данные по поступательному трению макромолекул – коэффициенты поступательной диффузии или седиментации.

Теория поступательного трения перистентных цепей без объемных эффектов [6] приводит к следующей формуле для коэффициента поступательной диффузии:

$$DM/RT = (P_\infty \eta_0 N_A)^{-1} (M_L/A)^{1/2} A^{1/2} + \\ + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} M_L (\ln A/d - 1.056), \quad (8)$$

где $P_\infty = 5.11$, N_A – число Авогадро. Для гомологического ряда фракций полимера величина DM/RT должна быть линейной функцией от $M^{1/2}$. Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 3, прямая 1). Из наклона этой прямой (0.56×10^{-14}) определяется длина сегмента $A_D = (80 \pm 5) \times 10^{-8}$ см. Отсекаемый по оси ординат отрезок, равный 0.03×10^{-11} , определяет диаметр цепи $d = (5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ см. Анализ диффузионных

данных показывает, что зависимость DM/RT от $M^{1/2}$ в отличие от вискозиметрических данных аппроксимируется прямой, и величина A_D коррелирует с оценкой жесткости, полученной по формуле (5). Это значит, что в первом приближении для данного полимера эффекты объемного набухания молекул не искажают линейный характер зависимости (8).

Однако, принимая во внимание влияние эффектов исключенного объема на характеристическую вязкость, следует учесть возможность такого влияния и на диффузионные результаты.

Теория поступательного трения жесткоцепного полимера, моделируемого червеобразным ожерельем с учетом эффектов исключенного объема, предсказывает такую зависимость коэффициента поступательной диффузии D от ММ [7, 9]:

$$DM/RT = [P_\infty \eta_0 N_A (1 - \varepsilon) (1 - 3/\varepsilon)]^{-1} \times \\ \times \{M_L^{(1+\varepsilon)/2} / A^{(1-\varepsilon)/2}\} M^{(1-\varepsilon)/2} + \quad (9) \\ + (3\pi\eta_0 N_A)^{-1} M_L^{-1} [\ln A/d + 1 + \Psi(\varepsilon)]$$

Объемные эффекты здесь, как и прежде, учтены параметрами ε и $\Psi(\varepsilon)$.

Для оцененного выше значения $\varepsilon = 0.06$ и соответствующей ему функции $\Psi(\varepsilon)$, экспериментальные данные по диффузии представлены прямой 2 на рис. 3. Этой прямой (имеющей наклон 0.84×10^{-14} и отрезок, отсекаемый на оси ординат $(0.01 \pm 0.005) \times 10^{-11}$) соответствуют следующие характеристики макромолекулы: $A = (70 \pm 5) \times 10^{-8}$ см, $d = (7.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ см. Как и в случае вискозиметрических данных, равновесная жесткость несколько понижается при учете объемных эффектов. При этом гидродинамический попечник в данном случае остается практически неизменным. На рис. 3 приведена также экспериментальная зависимость DM/RT от $M^{(1-\varepsilon)/2}$ при $\varepsilon = 0.08$. Учитывая разброс данных, можно сказать, что экспериментальные зависимости DM/RT от $M^{(1-\varepsilon)/2}$ при $\varepsilon = 0.06$ и $\varepsilon = 0.08$ соответствуют одной прямой.

Сопоставляя результаты анализа поступательного и вращательного трения, можно отметить, что эффекты исключенного объема в данном случае (при небольшом набухании макромолекул в термодинамически хорошем растворителе) больше проявляются в вязкостных свойствах растворов, чем в явлении поступательной диффузии.

Оценки равновесной жесткости A_η и A_D , полученные из вискозиметрических и диффузионных данных, близки, но не совпадают. Это обусловлено использованием в формулах (5), (8) и (9) теоретических значений $P_\infty = 5.11$ и $\Phi_\infty = 2.8 \times 10^{23}$, которые, как показал Цветков [2], взаимно несовместимы. Однако величины A_η и A_D свидетельствуют о значительной равновесной жесткости макромолекул ПТМСП: длина сегмента Куна исследуемого полимера в 4–5 раз выше, чем размеры сегмента гибкоцепных полимеров.

Повышенная равновесная жесткость исследуемых макромолекул может быть обусловлена разными причинами. Во-первых, молекулы ПТМСП содержат объемные боковые группы, взаимодействие которых может ограничивать гибкость основной цепи. Так, для аналога ПТМСП – поливинилтритиометилсилона (ПВТМС) [10], имеющего те же боковые группы, экспериментально был определен стерический фактор $\sigma = (\overline{h_0^2}/\overline{h_{cb}^2})^{1/2}$. Это отношение невозмущенных размеров $(\overline{h_0^2})^{1/2}$ к тем, которые имел бы клубок в случае свободного вращения звеньев молекулы $(\overline{h_{cb}^2})^{1/2}$, отражает ограничение гибкости молекулы за счет взаимодействия боковых групп. Для ПВТМС $\sigma = 1.5$, как и для многих гибкоцепных полимеров [3]. Можно полагать, что и для ПТМСП стерический фактор не превышает 1.5.

Второй существенной причиной повышенной жесткости полиацетиленовых цепей являются чередующиеся двойные связи $-C=C-$. Они определяют сопряжение вдоль основной цепи и, как показано в работе [11], плоскую конфигурацию распо-

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ -C=C-C- \\ | \\ R \end{array}$$

ложения звеньев мономера. В этих условиях гибкость цепи определяется деформацией этой плоской структуры, обусловленной малыми крутильными колебаниями вокруг сопряженных связей С–С. Параметр жесткости таких молекул, S , определяемый числом мономерных звеньев в сегменте, описывается формулой

$$S = 2\sigma^2 / [\sin^2 \theta (1 - \langle \cos \phi \rangle)], \quad (10)$$

в которой множитель σ^2 отражает стерические взаимодействия в молекуле, ограничивающие ее гибкость, а $\langle \cos \phi \rangle$ учитывает стабилизацию плоской структуры, нарушающую ее тепловыми

деформациями. Среднее значение $\langle \cos\phi \rangle$ зависит от энергии *транс*-*цик*-перехода в такой структуре и определяется уравнением

$$\langle \cos\phi \rangle = \int_0^{\pi} \exp[-U(1 - \cos\phi)/2RT] \times \\ \times \cos\phi d\phi / \int_0^{\pi} \exp[U(1 - \cos\phi)/2RT] d\phi \quad (11)$$

Зависимость (11) табулирована [12], что позволяет по величине $\langle \cos\phi \rangle$ определить соответствующее значение U . Угол $(\pi - \theta)$ есть угол между связями $-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$. Для исследуемых молекул величина θ , входящая в формулу (10), лежит в пределах $121^\circ - 125^\circ$. Если выбрать параметр σ , то из экспериментальных величин S (оцененных выше) и θ по формуле (11) можно оценить $\langle \cos\phi \rangle$ и соответствующее ему значение U . Результаты этих расчетов приведены в табл. 3. Полученные значения U изменяются от 14.23 до 27.17 кДж/моль. На примере бутена показано [11], что барьер, разделяющий *цик*-*транс*-формы в структуре чередующихся двойных и одинарных связей, составляет 20.51 кДж/моль.

Из табл. 3 видно, что значения U , полученные в предположении о полном отсутствии стерических взаимодействий ($\sigma = 1$), (при разных экспериментальных S и θ), значительно превышают 20.51 кДж/моль. Если считать, что в молекулах ПТМСП взаимодействие боковых групп столь же велико, как и в молекулах ПВТМС (т.е. в отсутствии двойных связей), то значения U получаются слишком низкими (ниже (14.23–27.17) кДж/моль). Из результатов представленного расчета можно выбрать значение параметра $\sigma = 1.2$, которому соответствуют величины U , близкие к 20.51 кДж/моль. Меньшее значение σ (по сравнению с таковым для ПВТМС) означает, что при существенно ограниченной за счет двойных связей гибкости основной цепи возможность взаимодействия боковых групп уменьшается.

Поскольку рассчитанные при $\sigma = 1.2$ и среднем экспериментальном значении S величины U близки к величине потенциального барьера бутена [11], можно полагать, что рассматриваемый механизм повышенной жесткости молекул ПМСП коррелирует с оценкой равновесной жесткости, полученной из анализа гидродинамических данных. Все приведенные выше данные позволяют сделать вывод, что определяющим фактором в формировании молекулярной конформации ПТМСП являются чередующиеся двойные связи в основной цепи.

Таблица 3. Значения энергии U *цик*-*транс*-перехода для молекул ПТМСП, рассчитанные при разных значениях σ

θ , град	σ^2	U , кДж/моль	
		$S_{\eta}^* = 40$	$S_D^* = 28$
122	1.0	27.17	26.16
	1.44	25.0	18.29
	2.25	16.74	—
125	1.0	26.66	24.57
	1.44	24.53	16.28
	2.25	14.23	—

* Экспериментальные значения параметра жесткости S .

Последний вывод можно подтвердить также непосредственным сопоставлением экспериментальных величин M и $[\eta]$ для молекул ПТМСП и ПВТМС [10] в одном и том же растворителе – гептане. На рис. 4 показана зависимость M от $[\eta]$ для ПТМСП, которая построена по уравнению

$$[\eta] = M^2(270 + 0.9M^{1/2})^{-3} \quad (12)$$

Уравнение (12) соответствует экспериментальной прямой 1 на рис. 2 и отражает изменение характеристической вязкости $[\eta]$ во всем интервале M [1, 13]. Точки на кривой 1 – экспериментальные данные для ПТМСП. Прямая 2 – зависимость $[\eta] = 0.16 \times 10^{-4}M^{0.86}$ для ПВТМС в циклогексане, прямая 3 – $[\eta] = 0.26 \times 10^{-4}M^{0.82}$ для ПВТМС в гептане [10]. Сравнение кривой 1 и прямых 2 и 3 показывает, что при одинаковой M

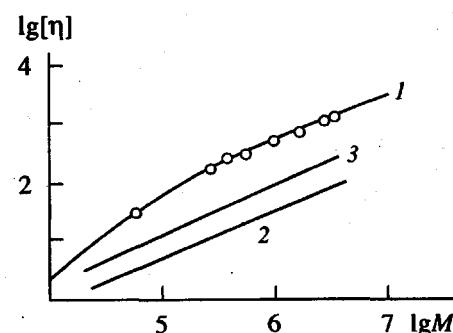


Рис. 4. Зависимость $lg[\eta]$ от $lg M$: 1 – ПТМСП в гептане, 2 – ПВТМС в циклогексане, 3 – ПВТМС в гептане.

(величины ММ мономерных звеньев M_0 у сопоставляемых полимеров одинаковы) размеры молекул ПТМСП (величины $[\eta]$) значительно превышают размеры молекул ПВТМС в одном и том же растворителе. Следует отметить существенное различие параметров уравнений Марка–Куна–Хаувинка для данных полимеров – показателей степени и предэкспоненциальных членов. Мономерные звенья сравниваемых полимеров различаются только наличием чередующихся двойных связей в молекуле ПТМСП. Это и подтверждает вывод о их главной роли в повышении равновесной жесткости молекул ПТМСП, в 5–6 раз превышающей жесткость молекул ПВТМС [10] ($A = 16 \times 10^{-8}$ см). Объемные боковые группы также оказывают влияние на специфику конформации молекул ПТМСП. Об этом свидетельствуют различия в характере температурных зависимостей характеристической вязкости молекул ПТМСП и разные знаки второго вироального коэффициента A_2 в разных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штенникова И.Н., Колбина Г.Ф., Корнеева Е.В., Хотимский В.С., Литвинова Е.Г. // Журн. прикл. химии (в печати).
2. Цветков В.Н. // Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
3. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. С. 350.
4. Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Polym. Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
5. Цветков В.Н., Бушин С.В., Астапенко Э.П., Цветков Н.В., Скородюк С.С., Зуев В.В., Центель Р., Поти Х. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 983.
6. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
7. Gray H.B., Bloomfield V.N. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 4. P. 1493.
8. Sharp P., Bloomfield V.N. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 5. P. 2149.
9. Бушин С.В., Астапенко Э.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1499.
10. Ходжеванов Ф.Ф., Дургарьян С.Г., Семенов О.Б. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. № 5. С. 1090.
11. Дащевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. С. 432.
12. Tsvetkov V.N., Bushin S.V., Andreeva L.N., Smirnov K.P., Beljaeva E.V., Bilibin A.Yu., Stepanova A.R. // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. № 1. P. 1.
13. Lavrenko P.N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.

Hydrodynamic Properties and Conformation of Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] Molecules in Solution

I. N. Shtennikova*, G. F. Kolbina*, V. S. Khotimskii**, E. G. Litvinova**, and N. A. Platé**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia

Abstract—Samples and fractions of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] were studied by light scattering, translational diffusion measurements, sedimentation, and viscometry. The second virial coefficients and volume swelling coefficients of these macromolecules were determined. The theory of translational and rotational friction of persistent wormlike chains was applied to estimate the equilibrium rigidity of the polymer molecules. The Kuhn segment length A was found to be $(90 \pm 5) \times 10^{-8}$ cm. It is shown that the correct estimation of the rigidity and hydrodynamic diameter of macromolecules requires theoretical consideration of both short-range and long-range interactions in a molecular chain. The presence of alternating double bonds in the backbone chain determines the enhanced increased rigidity and defines the conformation adapted by the molecules of the considered polymer.