

УДК 541.64:539.2

## О СТРУКТУРЕ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИАЛЛИЛКАРБОСИЛАННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ<sup>1</sup>

© 1999 г. М. А. Фадеев, А. В. Ребров, Л. А. Озерина,  
О. Б. Горбацевич, А. Н. Озерин

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 14.01.98 г.  
Принята в печать 17.09.98 г.

Методами малоуглового рентгеновского рассеяния и молекулярного моделирования изучена пространственная структура сверхразветвленных полиаллилкарбосилановых макромолекул. Проведена оценка спектра полных энергий макромеров различных генераций, в том числе с учетом возможности образования внутримолекулярного циклического фрагмента. Показано, что сверхразветвленные полиаллилкарбосилановые макромолекулы в растворе являются достаточно плотными, однако по внутреннему строению пространственно неоднородными.

Дендритные (древоподобные) полимеры имеют хорошие перспективы практического использования при создании новых полимерных материалов [1].

К настоящему времени известны два основных подхода к синтезу дендритных полимеров на основе многофункциональных мономеров: синтез регулярных дендритных полимеров (дендримеров) с использованием различных вариантов контролируемого “послойного” многоступенчатого роста [2, 3] и одностадийный “неконтролируемый” синтез, приводящий к образованию нерегулярных сверхразветвленных полимеров [4, 5].

Для регулярных дендримеров молекулярная и пространственная структура может быть описана достаточно точно [1, 2, 6–9]. В то же время определение молекулярной, а тем более пространственной структуры сверхразветвленных полимеров является более сложной задачей, поскольку в них всегда существует определенный набор полностью замещенных, частично замещенных и незамещенных звеньев. Кроме этого, возможный процесс, сопровождающий синтез сверхразветвленных полимеров и осложняющий определение их структуры, – внутримолекулярное циклообразование.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33528а).

Схема “неконтролируемого” синтеза является одностадийной и не подразумевает (в отличие от схемы “послойного” синтеза) регулирования структуры цепей на молекулярном уровне. В соответствии с этой схемой, изначально не существует каких-либо ограничений для синтеза полимеров со сколь угодно большой ММ. Вместе с тем для ряда систем было обнаружено явление ограничения роста сверхразветвленных макромолекул (своевидное “саморегулирование”).

В работе [4] продемонстрировано, что принципиальных стерических затруднений для роста макромолекул в подобных системах не существует, и ограничения роста носят, вероятно, кинетический характер. Тем не менее, для более глубокого понимания данной проблемы необходимо получить дополнительные данные о структуре сверхразветвленных макромолекул.

Цель настоящей работы – изучение пространственной структуры макромолекул сверхразветвленного полиаллилкарбосилана, образующегося в процессе “саморегулируемого” синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служили сверхразветвленные полиаллилкарбосиланы (СКС), полученные по реакции катализитического гидросилирования (частный случай реакции

полиприсоединения) с использованием в качестве реагента метилдиаллилсилана

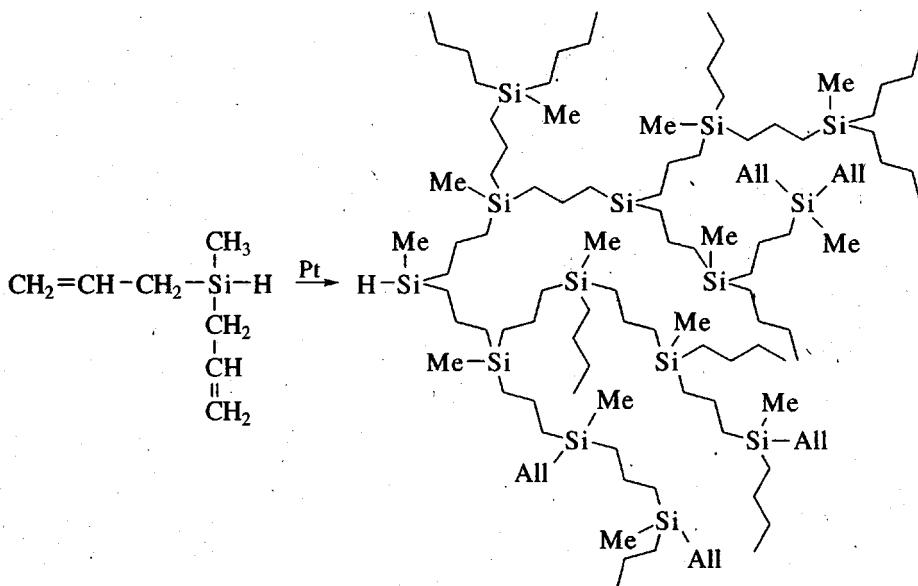


Схема 1

Среднее значение ММ исследуемых СКС составляло  $6 \times 10^3$ . При нормальных условиях полимер представлял собой прозрачную вязкую жидкость.

Структурные характеристики СКС определяли из кривых малоуглового рентгеновского рассеяния для серии растворов СКС в декане, с изменением концентрации от 20 до 4 мас. %, после внесения поправки на щелевую коллимацию первичного пучка и соответствующей математической обработки [10–12]. Теоретические кривые рассеяния модельных систем рассчитывали по модифицированной формуле Дебая [11, с. 86; 13]. В качестве координаты рассеяния использовали абсолютную величину вектора рассеяния  $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ , где  $\theta$  – угол дифракции, длина волны излучения ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ -линия)  $\lambda = 0.1542$  нм.

Молекулярное моделирование структуры СКС проводили с использованием программного комплекса HyperChem rel. 3 фирмы "Autodesk" (сило-вое поле MM+).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что специфика строения и реакционной способности функциональных групп используемого метилдиаллилсилана при синтезе СКС обуславливает формирование некоторой, в

общем случае "нерегулярной", сверхразветвленной пространственной структуры

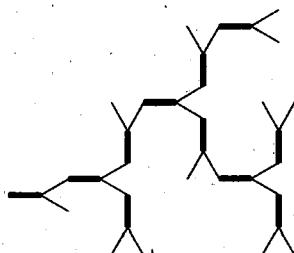
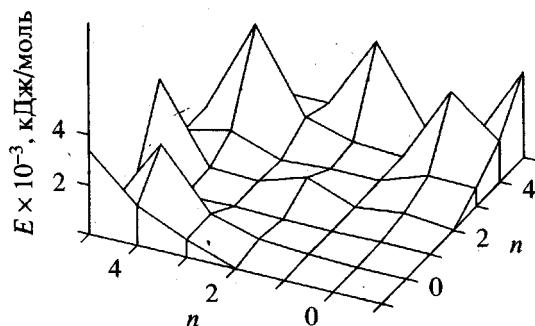


Схема 2

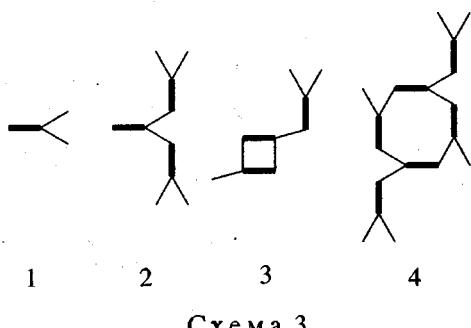
Известно также [5], что одним из возможных процессов, влияющих на молекулярно-массовые характеристики СКС, является образование циклического фрагмента, регистрация которого традиционными структурными методами весьма затруднительна.

Для СКС характерным в этом отношении является наличие циклосодержащей структуры с единственным циклом, образованным за счет внутримолекулярного взаимодействия гидридной группы исходного разветвляющего центра (схема 3, структура 1) с одной из периферийных аллильных групп той же самой макромолекулы (структуре 3, самоциклизация структуры типа 2), или за счет межмолекулярного взаимодействия таких же групп, принадлежащих двум сверхраз-



**Рис. 1.** Полная энергия нециклических и циклосодержащих макромолекул СКС, образованных макромерами различных генераций, по данным молекулярного моделирования. Значения координат на плоскости номеров генераций  $n$  пояснены в тексте.

ветвленным нециклическим макромолекулам (структура 4, объединение двух структур типа 2):



**Схема 3**

В настоящей работе для оценки возможности образования в СКС внутримолекулярного циклического фрагмента различных размеров использовали расчет энергетического спектра макромолекул с применением метода молекулярного моделирования.

С этой целью находили полную (кинетическая плюс потенциальная) энергию олигомеров (макромеров) различной генерации, включая соответствующие нециклические и циклосодержащие олигомеры.

Во всех случаях предполагалось, что образование циклического фрагмента происходило вследствие взаимодействия гидридной группировки макромера с ненасыщенной двойной связью аллильной группы этого же макромера (самоциклизация) или другого макромера (межмолекулярная циклизация) соответствующей генерации.

Статистика присоединения мономеров и макромеров к растущей макромолекуле СКС определяется реакционной способностью функциональных групп и условиями проведения реакции.

В общем случае для построения точной пространственной модели СКС необходимы априорные сведения о кинетике процесса роста СКС и молекулярной структуре образующихся продуктов. При этом количество возможных пространственных структур (сочетаний структурных элементов), удовлетворяющих известной молекулярной структуре с величиной средней ММ типа исследуемой в настоящей работе, является весьма значительным, что осложняет моделирование.

В данной работе для выявления наиболее общих закономерностей и характерных особенностей процесса моделирование молекулярной структуры СКС было сознательно ограничено приближением регулярного строения макромера каждой генерации (пример – схема 3, структура 2), т.е. в качестве базисных элементов для построения модельной структуры СКС использовали только макромеры с эквивалентными периферийными группами (аналог монодендрона регулярного строения при конвергентной схеме роста дендримеров).

Как будет показано ниже, подобное приближение, при сохранении случайного характера присоединения макромеров к растущей макромолекуле, не приводит к чрезмерному огрублению модели и позволяет достаточно адекватно отразить основные особенности строения сверхразветвленных макромолекул СКС.

Молекулярная структура СКС была оптимизирована методом молекулярной механики и подвергнута последующему отжигу с использованием молекулярно-динамического моделирования (шаг интегрирования 0.5 фемтосекунды) сначала при 400 К с последующим медленным охлаждением до 300 К, а затем при постоянной температуре 300 К. Установление стационарных значений потенциальной и полной энергий при постоянной температуре происходило за ~20 пс, длительность численного эксперимента составляла 60 пс. В процессе эксперимента контролировали сохранение полного и вращательного импульсов макромолекулы.

На рис. 1 приведены значения полной энергии, усредненные по области их стационарных значений, рассчитанные для макромеров различной генерации.

Для удобства представления результатов координаты  $(-1, y)$  и  $(x, -1)$  на плоскости номеров генераций отвечают нециклическим макромерам (схема 3, тип 2),  $(0, y)$  и  $(x, 0)$  – самоциклизованным (тип 3), остальные – циклическим макроме-

рам, образованным двумя различными нециклическими макромерами различной генерации (тип 4).

Исходный мономер (метилдiallyлсилан) был принят за первую генерацию (схема 3, тип 1).

Анализ значений полной энергии циклосодержащих полиаллилкарбосиланов показывает, что минимальным значением полной энергии обладает структура (3, 3), т.е. циклосодержащий олигомер, образованный двумя макромерами третьей генерации, каждый из которых сам по себе не содержит внутренних циклов. Такой внутримолекулярный циклический фрагмент состоит из шести атомов Si, разделенных между собой группами  $(CH_2)_3$ .

К сожалению, полученные результаты позволяют определить лишь область существования энергетически предпочтительных циклических структур, в то время как вопрос о моделировании кинетики их образования остается в настоящее время открытым, поскольку ни структура переходного состояния, ни подходы к расчету вероятности образования такого переходного состояния не получили пока достаточного обоснования.

Однако, поскольку для большой молекулы СКС со структурой типа (3, 3) энергия активации образования единичной связи при взаимодействии гидридной и аллильной групп является малой величиной по сравнению с полной энергией молекулы, можно допустить, что рассчитанные полные энергии продуктов реакции достаточно близки к значениям этой величины для исходных макромеров, вступающих в реакцию образования цикла. Это в свою очередь позволяет предположить, что образование структур типа (3, 3) более предпочтительно по сравнению со структурами другого типа. Тем не менее доказательство справедливости подобного вывода требует прямого экспериментального подтверждения.

Дополнительную информацию о структуре СКС получали из экспериментов по малоугловому рентгеновскому рассеянию.

На рис. 2 приведена кривая малоуглового рентгеновского рассеяния для индивидуальной СКС, полученная стандартным приемом [12] экстраполяции экспериментальных кривых рассеяния растворов СКС различной концентрации в декане на бесконечное разбавление с целью исключения влияния межчастичной интерференции. Значение величины радиуса инерции СКС, рассчитанное из начального участка кривой в приближении Гинье, составило 2.6 нм.

Хорошо известно [14], что линейная макромолекула в  $\theta$ -растворителе имеет конформацию од-

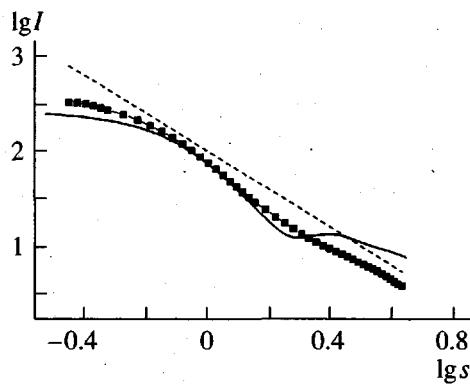


Рис. 2. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния индивидуальной макромолекулы СКС в координатах  $lg I - lg s$ , полученная экстраполяцией серии экспериментальных кривых для различных концентраций в декане на бесконечное разбавление. Штриховая линия отвечает асимптотике рассеяния гауссовым клубком ( $d_f = -2.0$ ). Сплошная линия представляет собой теоретическую кривую рассеяния структурой "б" (рис. 4).

нородного самоподобного гауссового клубка (частный случай "траектории случайного блуждания"), для которого интенсивность малоуглового рассеяния в большом диапазоне значений координаты рассеяния  $s$  описывается зависимостью вида  $I(s) \sim 1/s^2$  и, следовательно, его кривая рассеяния, представленная в двойных логарифмических координатах  $lg I - lg s$ , должна содержать протяженный линейный участок с тангенсом угла наклона  $d_f = -2.0$ . Представленная на рис. 2 кривая рассеяния демонстрирует, что приближение гауссового клубка выполняется для СКС только как усредненное для всей кривой. Хвост кривой рассеяния при значениях  $s > 1 \text{ нм}^{-1}$ , определяемый статистикой малых и средних расстояний между рассеивающими мотивами в СКС, хорошо аппроксимируется линейной функцией с  $d_f = -1.8$ .

Сопоставление экспериментальной кривой рассеяния СКС с рассчитанной теоретической кривой рассеяния гауссовым клубком с радиусом инерции 2.6 нм, выполненное для наглядности в координатах Кратки  $I s^2 - s$  (рис. 3), показало, что кривая рассеяния СКС в отличие от гауссового клубка характеризуется наличием локальных экстремумов. В соответствии с теоретическими представлениями [12] это означает, что макромолекула СКС обладает неоднородным (несамоподобным) внутренним строением.

Для визуализации пространственного строения СКС с близким к случайному расположением рассеивающих мотивов были построены струк-

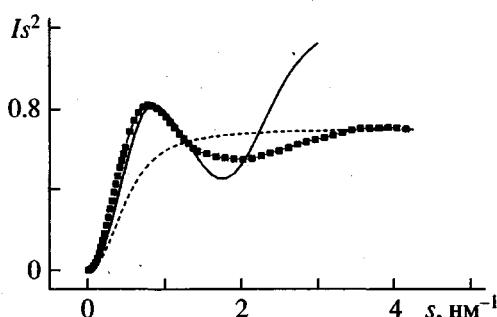


Рис. 3. Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния индивидуальной макромолекулы СКС в координатах Кратки  $I_s^2 - s$ . Штриховая линия – теоретическая кривая рассеяния гауссовым клубком с радиусом инерции 2.6 нм, сплошная линия – теоретическая кривая рассеяния структурой “б” (рис. 4).

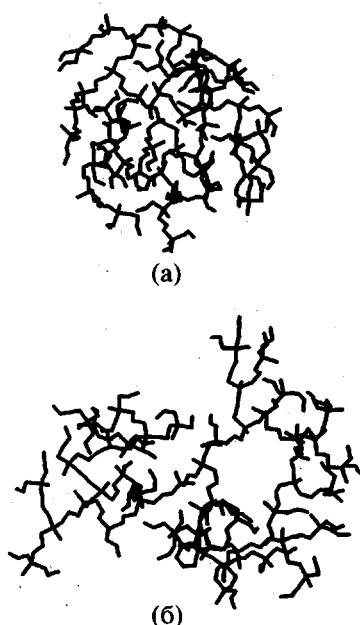


Рис. 4. Скелетная пространственная структурная модель макромолекулы СКС с  $M = 6 \times 10^3$ , построенная случайным присоединением мономера (“а”) и макромера третьей генерации (“б”). Для упрощения схемы атомы водорода не показаны.

турные модели, образованные случайным присоединением структурного элемента к аллильным группам СКС в процессе роста. Последовательность присоединения структурного элемента задавалась с помощью генератора случайных чисел системной библиотеки Borland C++.

ММ модельной СКС полагали равной  $6 \times 10^3$ , что совпадало с экспериментально определенным средним значением ММ данной системы.

В первом случае в качестве структурного элемента был выбран исходный мономер (метилдиаллилсилан).

После геометрической оптимизации и симулированного отжига при 300 К модельная СКС имела вид компактного однородного пространственного образования (рис. 4, структура “а”), радиус инерции которого составлял всего лишь 1.1 нм, что существенно ниже ожидаемого экспериментально измеренного значения 2.6 нм. В силу этого подобная модель строения сверхразветвленной макромолекулы СКС не может быть выбрана в качестве основы для дальнейшего анализа.

Отметим при этом, что одиночная случайная структура “а” (рис. 4), образованная присоединением мономера к растущей молекуле, хорошо моделирует усредненную структуру для данного приближения роста, поскольку число случайно присоединяемых структурных элементов в этом случае велико.

Если же в качестве случайно присоединяемого мотива взять, например, макромер третьей генерации, склонный, как показано выше, к образованию энергетически выгодных молекулярных фрагментов, то формируется более рыхлое неоднородное пространственное образование (рис. 4, структура “б”), радиус инерции которого равен уже 2.3 нм, что практически совпадает с экспериментальным значением 2.6 нм.

В таком случае одиночная случайная структура построена присоединением небольшого количества элементов к растущей макромолекуле, что, безусловно, ограничивает возможность обобщения полученного результата.

Можно, однако, предположить, что подобная структура все же достаточно хорошо отражает характерные особенности реального строения макромолекул СКС в растворе.

Действительно, теоретические кривые малоуглового рассеяния, рассчитанные для найденной пространственной структуры СКС, хорошо совпадают с экспериментальной кривой рассеяния в большом диапазоне углов дифракции (рис. 2 и 3). Наблюдаемое различие кривых рассеяния в области больших углов (малых относительных размеров) связано прежде всего с ограничением числа типов структурных элементов (только макромеры третьей генерации), использованных при моделировании пространственной структуры макромолекулы СКС.

Найденные в данной работе значения структурных параметров позволяют оценить среднюю (по занимаемому индивидуальной СКС объему)

плотность сверхразветвленных макромолекул и сравнить ее со средней плотностью звеньев линейной макромолекулы той же самой ММ в конформации гауссового клубка [14, с. 35].

Рассчитанные значения плотности составили 10 и 1% от найденного ранее в работе [5] экспериментального значения средней объемной плотности СКС в блоке для моделируемой системы (рис. 4, структура "б") и линейной макромолекулы соответственно.

Таким образом, СКС в растворе представляют собой существенно более плотные по сравнению с гауссовыми клубками той же ММ структурные образования. В свою очередь объемная плотность звеньев сверхразветвленных карбосилановых макромолекул в растворе оказывается значительно ниже, чем плотность регулярных дендримерных макромолекул в растворе, для которых это значение практически совпадает с плотностью макромолекул в блоке [6–9].

Полученный результат хорошо согласуется с результатами работы [7], где показано, что радиус инерции сверхразветвленных макромолекул как минимум в 2 раза (объем соответственно в 8 раз) больше, чем для регулярных дендримерных макромолекул той же ММ.

Вместе с тем макромолекулы СКС в растворе, по всей видимости, как и дендримерные макромолекулы, способны все же сохранять свою форму, поскольку флуктуация размеров (радиуса инерции) при моделировании структуры СКС была невелика по сравнению с самими размерами.

В заключение отметим, что вариант моделирования строения СКС по схеме случайного присоединения мономера, согласно работе [15], отвечал приближению так называемой реакционно-ограниченной агрегации, а второй был ближе к модели кластер-кластерной агрегации.

Анализ асимптотического поведения экспериментальной кривой рассеяния в двойных логарифмических координатах позволяет сделать обоснованный выбор между указанными моделями роста. Действительно, значение  $d_f = -1.8$  на линейном участке хвоста экспериментальной кривой малоуглового рассеяния (рис. 2), протяженность которого отвечает диапазону относительных расстояний от 1.5 до 6.0 нм между рассеивающими мотивами в частице, практически совпадало с теоретически рассчитанным значением  $d_f = -1.78$  для малоуглового рассеяния на модельной пространственной структуре, построенной по принципу кластер-кластерной агрегации.

Поэтому представляется вероятным, что реальная пространственная структура СКС может действительно определяться условиями кластер-кластерной агрегации или близкой ей по природе диффузионно-ограниченной агрегации [15].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dvornic P.R., Tomalia D.A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1996. № 1. Р. 221.
2. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Ченская Т.Б., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1271.
3. Игнатьева Г.М., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Музафаров А.М., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1302.
4. Музафаров А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.
5. Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 7. С. 1596.
6. Fadeev M.A., Rebrov A.V., Rebrov E.A., Ozerin A.N. // 2nd Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St.-Petersburg, 1996. Р. 115.
7. Prosa T.J., Bauer B.J., Amis E.J., Tomalia D.A., Sherrenberg R. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. 1997. V. 35. № 17. Р. 2913.
8. Sherrenberg R., Coussens B., van Vliet P., Edouard G., Brackman J., de Brabander E., Mortensen K. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. Р. 456.
9. Ребров А.В., Фадеев М.А., Озерин А.Н. // Докл. РАН. 1998. Т. 360. № 2. С. 224.
10. Semenyuk A.V., Svergun D.I. // J. Appl. Crystallogr. 1991. V. 24. Pt. 5. P. 537.
11. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
12. Small-Angle X-ray Scattering / Ed. by Glatter O., Kratky O. London: Acad. Press, 1982.
13. Glatter O. // Acta Phys. Austr. 1980. V. 52. P. 243.
14. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
15. Martin J.E., Hurd A.J. // J. Appl. Crystallogr. 1987. V. 20. № 1. Р. 61.

**The Structure of Hyperbranched Poly(allylcarbosilane) Macromolecules****M. A. Fadeev, A. V. Rebrov, L. A. Ozerina, O. B. Gorbatshevich, and A. N. Ozerin***Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

**Abstract**—The spatial structure of hyperbranched poly(allylcarbosilane) macromolecules was studied by methods of small-angle X-ray scattering and molecular modeling. The spectrum of total energies of the macromers from various generations was assessed with an allowance for the formation of intramolecular cyclic fragments. It is demonstrated that the hyperbranched poly(allylcarbosilane) macromolecules in solution are sufficiently dense, despite having an inhomogeneous internal spatial structure.