

УДК 541.64:539.199.547.245

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕТИЛАЛЛИЛКАРБОСИЛАНА¹

© 2005 г. Е. Б. Тарабукина*, А. А. Шпырков*, Д. В. Потапова*, Э. В. Тарасова*, Н. А. Шумилкина**, А. П. Филиппов*, А. М. Музаров**

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

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 16.12.2004 г.
Принята в печать 22.06.2005 г.

Методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы свойства индивидуальных макромолекул сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана в растворах в хлороформе, гексане и декане. Показано, что при $M = (10-12) \times 10^3$ макромолекулы исследованного полимера имеют компактную структуру, а их форма незначительно отличается от сферической. Обнаружено изменение гидродинамического поведения сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана в растворах при переходе от хлороформа к декану.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пристальное внимание исследователей привлекают сверхразветвленные полимеры. Особенности их строения обусловливают появление новых свойств, отличающих такие полимеры от "обычных" линейных высокомолекулярных соединений. Из общих соображений понятно, что макромолекулы сверхразветвленных полимеров должны иметь в растворах более компактную и симметричную структуру, чем линейные высокомолекулярные соединения. Поскольку гидродинамические и оптические характеристики полимеров определяются не только химическим строением и размерами макромолекул, но также формой и плотностью молекулярного клубка, следует ожидать, что поведение сверхразветвленных и линейных систем в растворах будет достаточно сильно различаться. Данное заключение качественно подтверждается экспериментально [1–4].

Широкие возможности варьирования строения, количества и распределения по объему мак-

ромолекулы функциональных концевых групп открывают уникальные перспективы регулирования свойств сверхразветвленных полимеров, приближая их в этом смысле к дендримерам. Кроме того, относительная по сравнению с дендримерами простота синтеза позволяет предположить, что область применения таких разветвленных полимерных систем будет быстро расширяться.

Основное отличие дендримеров и сверхразветвленных аналогов (даже при полной идентичности химического состава сравниваемых систем) заключается в составе мономерных звеньев. Молекулярная структура дендримеров представлена дендритными и концевыми звеньями, в то время как у сверхразветвленных полимеров помимо двух названных присутствуют и линейные звенья [5]. Степень подобия однотипных дендримеров и их нерегулярных аналогов может быть formalизована достаточно однозначно по формулам, полученным в работах [6–9]. Для полиметилаллилкарбосилана необходимые для расчета соотношения звеньев достаточно легко получить из ЯМР-спектров. В то же время вопрос о том, в какой степени формальные различия сказываются на свойствах родственных систем, вплоть до последнего времени оставался открытым. Если в изучении гидродинамических свойств растворов дендримеров уже сделаны определенные успехи [10–13], то число работ, посвященных исследованию

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Программы "Ведущие научные школы" (проект НШ 1878.2003.3) и Научной программы СПбНЦ РАН (инициативный проект № 6, ИВС РАН).

E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

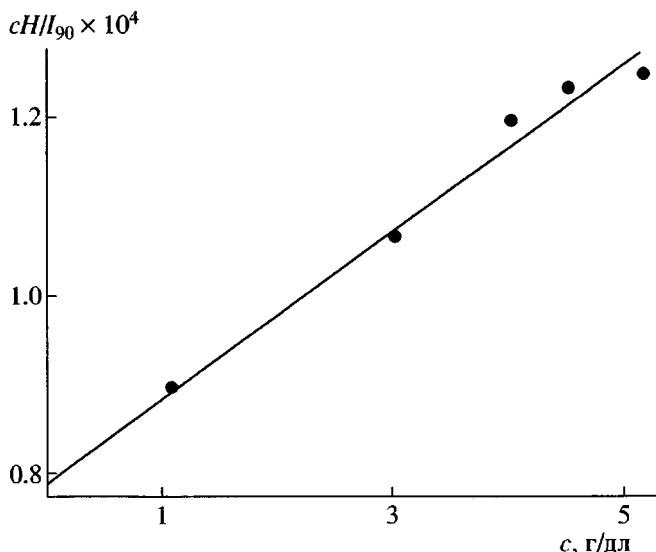


Рис. 1. Зависимость cH/I_{90} от c для растворов сверхразветвленного ПКС в декане.

сверхразветвленных полимеров в растворах, по состоянию на сегодняшний день ограничено, а их результаты неоднозначны.

В настоящей работе методами молекулярной гидродинамики и оптики изучены свойства изолированных макромолекул сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана (ПКС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана подробно описан в работах [14, 15]. К раствору 25.2 г (0.199 моля) метилдиаллилсилина в 24 мл сухого гексана добавляли 47 мкл катализатора РС-072 (раствор комплекса нуль-валентной платины с 1,3-дивинилтетраметилдисилоксаном в ксиоле) и выдерживали в продутой аргоном и плотно закрытой колбе 24 ч при комнатной температуре. За это время достигалось практически полное исчерпывание связей Si-H по данным спектроскопии ЯМР. Реакционную смесь вакуумировали (133 Па) в течение 2 ч. Получили бесцветный вязкий полимер. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , 250 МГц, м.д.): $\delta = -0.03$ (м, 3Н); $\delta = 0.5$ (м, 4Н); $\delta = 1.3$ (м, 2Н); $\delta = 1.52$ (м, 2Н); $\delta = 4.82$ (м, 2Н); $\delta = 5.85$ (м, 1Н).

Исследовали нефракционированный образец сверхразветвленного ПКС. Все опыты проводили при 21.0°С. Растворителями служили хлороформ (плотность $\rho = 1.486$ г/см³, динамическая

вязкость $\eta_0 = 0.57$ сП, показатель преломления $n_0 = 1.446$), гексан ($\rho = 0.667$ г/см³, $\eta_0 = 0.31$ сП и $n_0 = 1.375$) и декан ($\rho = 0.731$ г/см³, $\eta_0 = 0.77$ сП, $n_0 = 1.412$).

Для определения ММ методом статического светорассеяния использовали фотогониодиффузометр "Sofica". Измерения проводили по стандартной методике [16] при длине волны света $\lambda_0 = 546$ нм, калибровка прибора по бензолу $R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см⁻¹. M_w полимера находили по формуле

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (1)$$

где H – оптическая постоянная, равная

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2)$$

Здесь c – концентрация раствора; I_{90} – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом 90°; $P(90^\circ)$ – дебаевский фактор рассеяния для угла 90°; A_2 – второй вириальный коэффициент; N_A – число Авогадро; dn/dc – инкремент показателя преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-23.

Методом динамического рассеяния света находили средний гидродинамический радиус R_H макромолекул полимера. Оптическая часть установки для этих экспериментов укомплектована гониометром ALV-SP (источник света Не-Не-лазер Spectra-Physics с длиной волны $\lambda_0 = 632.8$ нм и мощностью ~20 мВ). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Cor-FC с числом каналов 288 (ЗАО "Антекс", Россия). Данные обрабатывали методом кумулянтов и методом регуляризации Тихонова.

На рис. 1 в качестве примера приведена зависимость cH/I_{90} от концентрации для сверхразветвленного ПКС в декане. Она имеет вид, обычный для разбавленных растворов полимеров, и позволяет по соотношениям (1) и (2) определить M_w . Отметим, что вследствие относительно небольшой величины инкремента показателя преломления в хлороформе нам не удалось методами

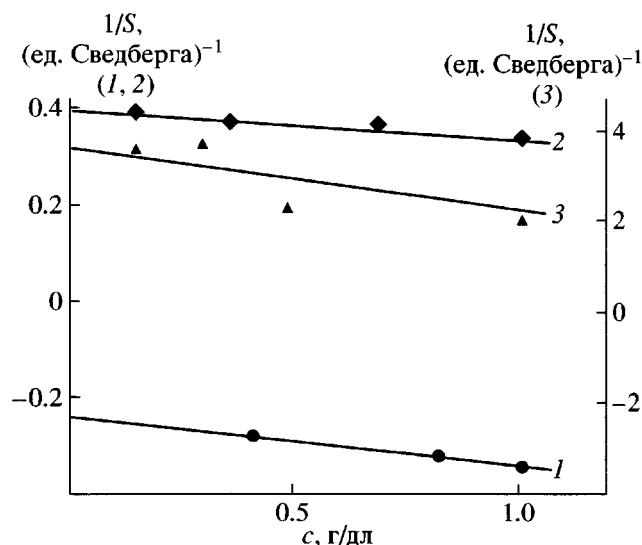


Рис. 2. Зависимость обратного коэффициента седиментации $1/S$ от концентрации c для растворов сверхразветвленного ПКС в хлороформе (1), гексане (2) и декане (3).

светорассеяния надежно измерить ММ и гидродинамический радиус.

Скоростную седиментацию изучали в ультраконцентрифуге МОМ-3180 (Венгрия) при частоте вращения ротора 45000 об/мин. Седиментационную границу формировали искусственно методом наслаждания растворителя на раствор и регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота–Свенсона. Седиментационные диаграммы во всех растворителях имели унимодальный характер. Седиментация в декане и гексане была положительной, а в хлороформе, как и следовало ожидать, учитывая соотношение плотностей раствора и растворителя, – отрицательной (т.е. наблюдалась флотация). Коэффициент седиментации S рассчитывали по скорости движения седиментационной границы [16, 17]. На рис. 2 представлены зависимости коэффициента седиментации S от концентрации c . Экстраполяция S к $c = 0$ дает в соответствии с соотношением Гралена

$$1/S = 1/S_0(1 + k_S c) \quad (3)$$

величину константы седиментации S_0 (k_S – концентрационный седиментационный коэффициент).

Поступательную диффузию исследовали, используя диффузометр Цветкова, оснащенный по-

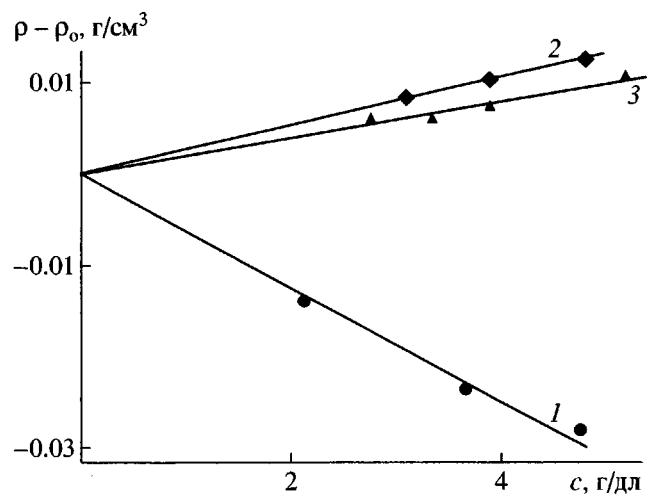


Рис. 3. Разность плотностей раствора и растворителя $\rho - \rho_0$ в зависимости от концентрации c для растворов сверхразветвленного ПКС в хлороформе (1), гексане (2) и декане (3).

ляризационным интерферометром. Коэффициент диффузии D раствора с концентрацией c рассчитывали по методу площадей и максимальных ординат [16, 17]. Зависимости дисперсии диффузионной границы от времени имели линейный характер; по их наклону определяли значения D . Учитывая, что в области сильного разбавления D обычно не зависит от c , в качестве константы поступательной диффузии D_0 макромолекул сверхразветвленного ПКС принимали значения коэффициента D , полученные в каждом растворителе при конечных концентрациях ($c \leq 0.10$ г/дл).

Седиментационно-диффузионные ММ полимера рассчитывали по уравнению Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho} \frac{S_0}{D_0}, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная и \bar{v} – удельный парциальный объем. Величину \bar{v} определяли пикнометрически (рис. 3); использовали стеклянный пикнометр объемом 2.038 см 3 . Во всех растворителях получили одно и то же значение $\bar{v} = (1.095 \pm 0.001)$ см 3 /г, которое находится в хорошем соответствии с величиной относительной плотности сверхразветвленного ПКС, определенной в работе [15].

Молекулярные и гидродинамические характеристики сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана

Растворитель	$[\eta]$, см ³ /г	k'	dn/dc , см ³ /г	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$S_0 \times 10^{13}$, с	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{SD} \times 10^{-3}$	R_H , нм
Хлороформ	7.3	0.7	0.070	21.0	-4.3	-	8.4	-
Гексан	6.5	0.8	0.135	16.0	2.5	10.0	14.2	1.8–2.4
Декан	6.4	1.1	0.090	4.6	0.3	12.7	12.6	1.8–2.4

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярных вискозиметрах Оствальда с временами течения $t_0 = 71.8, 88.7$ и 246.8 с для хлороформа, гексана и декана соответственно. Значения $[\eta]$ находили, экстраполируя приведенную вязкость η_{ud}/c к нулевой концентрации (рис. 4) в соответствии с уравнением Хаггинса

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c, \quad (5)$$

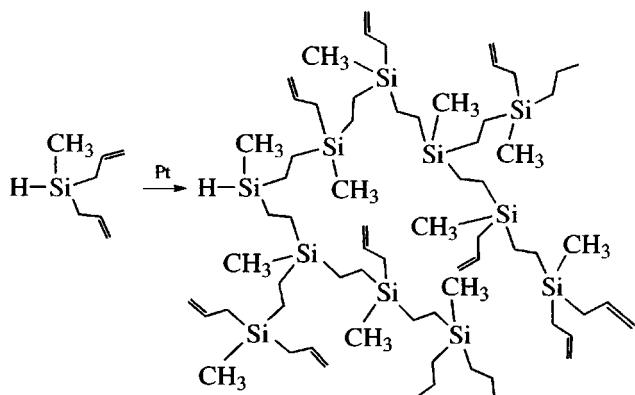
где k' – константа Хаггинса, характеризующая молекулярные взаимодействия в растворе [6].

Значения $[\eta]$, k' , dn/dc , D_0 , S_0 , M_w , M_{SD} и R_H представлены в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На приведенной ниже схеме получения полиметилаллилкарбосилана целевой полимер представлен фрагментом молекулярной структуры, отражающим наличие всех основных мономер-

ных единиц, характерных для сверхразветвленного полимера – дендритных, линейных и концевых.



Как видно из таблицы, ММ исследованного полимера относительно невелика. При этом значения и M_w и M_{SD} , определенные в разных растворителях, соответствуют друг другу. Напомним, что в случае невысоких ММ погрешность их определения в методе светорассеяния может достигать 15%, а в методе седиментации и диффузии 20%.

Характеристическая вязкость сверхразветвленного ПКС невелика и очень слабо изменяется при переходе от растворителя к растворителю. Полученные значения $[\eta]$ хорошо согласуются с величинами характеристической вязкости близких по ММ образцов сверхразветвленного сополимера 2-(2-бромопропионилокси)этилакрилата с *tert*-бутилакрилатом [3] и дендримеров (см., например, работы [10–13]). Это и неудивительно, поскольку, во-первых, как и в случае дендримеров, изолированные молекулы сверхразветвленных низкомолекулярных полимеров должны иметь в растворах форму, достаточно близкую к сферической. Во-вторых, плотность полимерного вещества в объеме, занимаемом макромолекулой сверхразветвленного ПКС, достаточно велика и практически совпадает с соответствующей характеристикой для дендримеров. Действительно, ес-

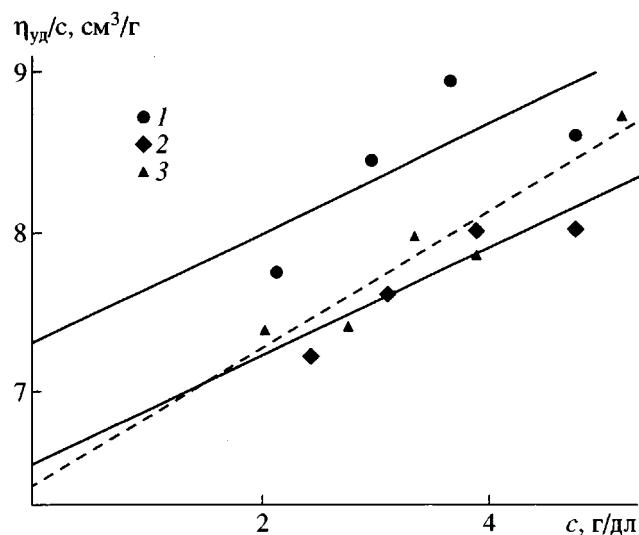


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c от концентрации c для растворов сверхразветвленного ПКС в хлороформе (1), гексане (2) и декане (3).

ли бы молекулы сверхразветвленного ПКС представляли собой жесткие сферы, то характеристическая вязкость их растворов в соответствии с известным соотношением $[\eta]_{\text{сф}} = 2.5 \bar{v}$ составляла бы около $2.7 \text{ см}^3/\text{г}$. Сопоставление этой величины с экспериментальными значениями $[\eta]$ позволяет оценить объемную долю γ полимерного вещества в моделирующей сферической частице: $\gamma = [\eta]_{\text{сф}}/[\eta] \approx 0.4$, что во много раз превосходит типичные значения γ для "обычных" линейных макромолекул и свидетельствует о высокой плотности полимерного вещества в объеме макромолекулы.

О компактной структуре макромолекул ПКС свидетельствуют и невысокие значения среднего гидродинамического радиуса R_H (таблица), определенные методом динамического светорассеяния. Эти величины интересно сопоставить с радиусом гидродинамически эквивалентной сферы, который можно найти из коэффициента диффузии, используя соотношение Стокса

$$f = k_B T / D_0 = 6\pi\eta_0 R_{H-D}, \quad (6)$$

и характеристической вязкости по формуле Эйнштейна

$$[\eta] = 2.5N_A(V/M) = (10\pi/3)N_A R_{H-\eta}^3 / M \quad (7)$$

Здесь R_{H-D} и $R_{H-\eta}$ – гидродинамические радиусы эквивалентной сферы в явлениях поступательной диффузии и вязкости соответственно, f – коэффициент поступательного трения сферической частицы в растворе, V – ее объем, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Вычисления по соотношениям (6) и (7) приводят к значениям $R_{H-D} = 1.8, 4.3, 6.1 \text{ нм}$ и $R_{H-\eta} = 4.6, 5.3, 5.0 \text{ нм}$ в хлороформе, гексане и декане. Видно, что гидродинамические радиусы эквивалентной сферы, определенные в различных растворителях (кроме R_{H-D} , вычисленному по коэффициенту диффузии в хлороформе), находятся в хорошем соответствии между собой. Тот факт, что значения R_{H-D} и $R_{H-\eta}$ в гексане и декане практически совпадают, свидетельствует в пользу того, что в этих растворителях достаточно хорошо выполняется принцип эквивалентности размеров при поступательном и вращательном движении макромолекул (например, монография [17]). С другой стороны, вычисленные по соотношениям (6) и (7) радиусы R_{H-D} и $R_{H-\eta}$ значительно превос-

ходят гидродинамический радиус R_H , определенный методом динамического рассеяния света (таблица). Такое расхождение, вероятно, можно объяснить тем, что модель жесткой сферы неадекватно описывает свойства макромолекул исследованного сверхразветвленного ПКС, т.е. их форма отличается от сферической и растворитель проникает внутрь молекулярного клубка.

Анизотропию формы молекул сверхразветвленного ПКС в гексане и декане можно оценить, воспользовавшись известными соотношениями для поступательного трения

$$f = \frac{k_B t}{D_0} = 6\pi\eta_0 L \frac{(p^2 - 1)^{1/2}}{p \ln \frac{p + (p^2 - 1)^{1/2}}{p - (p^2 - 1)^{1/2}}} \quad (8)$$

и характеристической вязкости

$$[\eta] = \frac{N_A V}{M} v(p) = \frac{N_A V}{M} [2.5 + 0.4075(p - 1)^{1.508}], \quad (9)$$

справедливыми для частиц, моделируемых жестким эллипсоидом вращения. Осевое отношение $p = L/a$ характеризует его форму (L и a – длинная и короткая оси эллипсоида). Подставляя в формулы (8) и (9) экспериментальные величины D_0 и $[\eta]$ и полагая $L = R_H$ и $V = 4\pi R_H^3 / 3$ (при этом мы завышаем вычисляемое p), получаем верхнюю границу коэффициента асимметрии формы: $p < 1.4$. Это значение, фиксируя асферичность макромолекул сверхразветвленного ПКС, заметно меньше величины $p \sim 2$, которую можно было бы ожидать для молекулярного клубка линейного поликарбосилана с $M = (10-12) \times 10^3$.

Что касается отличия значения R_{H-D} , вычисленного по коэффициенту поступательной диффузии D_0 в хлороформе, от радиусов гидродинамически эквивалентной сферы R_{H-D} и $R_{H-\eta}$, полученных для ПКС в растворах в гексане и декане, а также от величины $R_{H-\eta}$, определенной по вискозиметрическим данным в хлороформе, то оно остается непонятным. Несколько прояснить ситуацию, вероятно, поможет проведенный ниже анализ концентрационной зависимости коэффициента седиментации S (рис. 2).

Как известно, справедливое для разбавленных растворов полимеров правило Гранена (соотно-

шение (3)) отражает увеличение коэффициента седиментации с уменьшением концентрации. Такое поведение обусловлено тем, что межмолекулярные гидродинамические взаимодействия, приводящие к взаимному торможению движущихся в растворителе частиц, уменьшаются с разбавлением раствора. Для хлороформа наблюдается типичный ход этой зависимости (рис. 2), в то время как для систем полимер–гексан и полимер–декан коэффициент k_s является отрицательным. Следовательно, можно предположить, что при переходе от хлороформа к декану и гексану не только изменяются гидродинамические взаимодействия в растворе, но и ухудшается его термодинамическое качество. Хотя последнее мы не можем подтвердить экспериментально, непосредственно определяя A_2 , поскольку вследствие малой величины инкремента показателя преломления светорассеяние растворов сверхразветвленного ПКС в хлороформе не исследовали. Качественно об изменении взаимодействий в изученных растворах свидетельствует увеличение константы Хаггинса k' в декане по сравнению с ее величиной в хлороформе (таблица) [18].

Сравнить величины S_0 , характеризующие размеры и форму макромолекулы в трех использованных растворителях, можно, определив значения характеристической константы седиментации $[S] = S_0 \eta_0 / (1 - \bar{v} \rho)$, учитывая различие вязкости и плотности растворителей. Оказалось, что $[S] = 3.9, 2.9$ и 0.7×10^{-15} г/см для хлороформа, гексана и декана, соответственно. Аналогичный ряд характеристических величин $[D] = D_0 \eta_0 / T$ получен для коэффициента диффузии: $[D] = 3.8, 1.5$ и 0.8×10^{-9} г/с³ град. Поскольку $S \sim M/f$ и $D \sim 1/f$, можно предположить, что коэффициент трения f в приведенном ряду возрастает при переходе от хлороформа к декану. Принимая во внимание относительно компактную структуру сильноразветвленных макромолекул и небольшие значения полученных ММ (таблица), такое увеличение происходит, по-видимому, не за счет объемных эффектов, а за счет межмолекулярных контактов. Этот вывод согласуется с результатами анализа концентрационной зависимости коэффициента седиментации.

Таким образом, проведенные исследования гидродинамических и конформационных свойств сверхразветвленного полиметилаллилкарбосиала-

на позволяют заключить, что его макромолекулы в растворах характеризуются компактной структурой с плотностью полимерного вещества в молекулярном клубке, заметно превосходящей величины, характерные для линейных полимеров. Форма макромолекул сверхразветвленного ПКС при $M = (10-12) \times 10^3$ несколько отличается от сферической, фактор асимметрии p не превышает 1.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simon P.F.W., Müller A.H.E., Pakula T. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 5. P. 1677.
2. Simon P.F.W., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 16. P. 6206.
3. Mori H., Seng D.C., Lecher H., Zhang M., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9270.
4. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzendorfer M.G., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2054.
5. Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 12. P. 4583.
6. Hoelter D., Frey H. // Acta Polymerica. 1997. V. 48. № 8. P. 298.
7. Mueller A.H.E., Yan D., Wulkow M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 7016.
8. Yan D., Mueller A.H.E., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 23. P. 7024.
9. Beginn U., Drohmann C., Möller M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 14. P. 4112.
10. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Пономаренко С.А., Бойко Н.И., Коссмель Э., Рюмцев Е.И., Шибаев В.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 638.
11. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
12. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушкина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Шибаев В.П., Рюмцев Е.И., Музрафов А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
13. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Meijer E.W. // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. № 2. P. 416.

14. Музагаров А.М., Горбатевич 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.]
15. Drohmann C., Möller M., Gorbatshevich O.B., Muzafarov A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 3. P. 741.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
18. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. Спб.: Химия, 1992.

Molecular Characteristics of a Hyperbranched Polymethylallylcarbosilane

E. B. Tarabukina*, A. A. Shpyrkov*, D. V. Potapova*, E. V. Tarasova*,
N. A. Shumilkina**, A. P. Filippov*, and A. M. Muzafarov**

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

**Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

Abstract—Properties of individual hyperbranched polymethylallylcarbosilane macromolecules in chloroform, hexane, and decane solutions were studied by methods of molecular hydrodynamics and optics. It was shown that, in the molecular-mass range $M = (10-12) \times 10^3$, macromolecules of the polymer in question have a compact structure and their shape is slightly different than spherical. It was observed that the hydrodynamic behavior of the hyperbranched polymethylallylcarbosilane in solution changes when decane is used instead of chloroform.