

УДК 541.64:539.199:532.73

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННОГО ПОЛИМЕТИЛАЛЛИЛКАРБОСИЛАНА В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2006 г. Е. Б. Тарабукина*, А. А. Шырков*, Д. В. Потапова*,
А. П. Филиппов*, Н. А. Шумилкина**, А. М. Музафаров**

*Институт высокомолекулярных соединений
Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

**Институт синтетических полимерных материалов

Российской академии наук

117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 20.12.2005 г.

Принята в печать 04.05.2006 г.

Методами светорассеяния, седиментации, поступательной диффузии и вискозиметрии изучены гидродинамические и конформационные свойства сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана в растворах в гексане. Эксперименты проводили с фракциями с $M = (1-75) \times 10^3$. Поведение исследованного сверхразветвленного полимера в растворах заметно отличается от свойств как сферических частиц, так и линейных полимеров. Форма макромолекул сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана отличается от сферической – фактор асимметрии $p \leq 1.5$. При этом макромолекулы полиметилаллилкарбосилана в растворах характеризуются компактной структурой – значение гидродинамического радиуса не превышает 4 нм при $M = 75 \times 10^3$.

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования показывают, что при одинаковых ММ конформационные и гидродинамические свойства разветвленных полимеров в разбавленных растворах могут сильно отличаться от поведения их линейных аналогов [1 – 3]. Степень указанного различия не в последнюю очередь зависит от архитектуры макромолекулы (способа ветвления, размеров и числа ветвей, их жесткости и т.п.) и возрастает при переходе от звездообразных полимеров к сверхразветвленным и дендримерам. Важную роль в формировании свойств разветвленных макромолекул в растворах играют химическая природа и количество функциональных концевых групп, которые в полимерах сложной архитектуры расположены обычно по поверхности молекулярного клубка.

В работе [4] методами молекулярной гидродинамики и оптики исследованы свойства индивидуальных макромолекул сверхразветвленного полиметилаллилкарбосилана (ПКС) в разбавленных растворах в хлороформе, гексане и декане. Анализ экспериментальных данных показал, что при $M \sim 10^4$ макромолекулы ПКС характеризуются компактной структурой с плотностью полимерного вещества в молекулярном клубке, заметно превосходящей величины, характерные для линейных полимеров. Форма макромолекул исследованного нефракционированного образца ПКС несколько отличается от сферической: фактор асимметрии $p \leq 1.4$ ($p = L/l$, где L и l – длинная и короткая оси моделирующего макромолекулу эллипсоида вращения соответственно).

Цель настоящей работы – анализ зависимостей гидродинамических и конформационных характеристик сверхразветвленного ПКС от его ММ.

Следует отметить, что при изучении поведения полимеров сложной архитектуры в разбавленных растворах, например при определении ММ и ММР сверхразветвленных полимеров и

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-33152) и Научной программы Санкт-Петербургского научного центра РАН (инициативный проект, ИВС РАН).

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

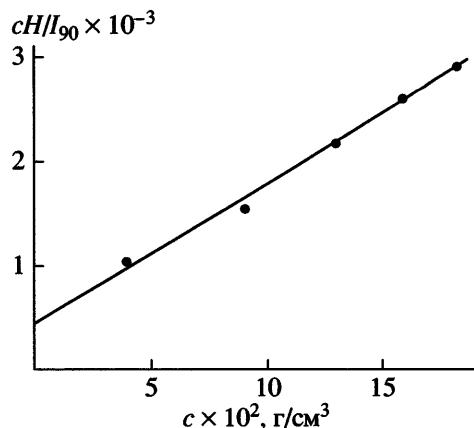


Рис. 1. Зависимость cH/I_{90} от c для раствора образца 1 ПКС в гексане.

дендримеров, а также звездообразных полимеров с большим числом лучей, существенным становится вопрос о применимости традиционных экспериментальных методик. В частности, прямое применение хроматографических методов с использованием стандартов линейных полимеров-аналогов может привести к заниженным значениям ММ вследствие того, что скорость процесса определяется гидродинамическим объемом, а не ММ [1]. Поэтому хроматография, обеспечивая получение ценной информации о ММР, на вопрос о значении ММ сверхразветвленного полимера часто дает только качественный ответ “большеменьше” в ряду исследуемых фракций. Соответственно всегда следует либо проводить специальную калибровку, либо параллельно измерять ММ каким-либо абсолютным методом. Учитывая сказанное, в настоящей работе для определения молекулярных характеристик ПКС мы использовали именно абсолютные методы – светорассеяние и седиментационно-диффузионный анализ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер синтезировали по методике [5, 6]. Полученный образец очищали колоночной хроматографией на силикагеле 60 (0.063 – 0.100 мм, “Merck”, растворитель толуол) и расфракционировали на шесть фракций методом препаративной эксклюзационной гель-фильтрации. Препаративная хроматографическая система состояла из изократического насоса высокого давления фирмы “Аквилон”, рефрактометрического детектора RIDK-102 (Чехия) и препаративных колонок

300 × 21.2 мм “Phenomenex” (США), заполненных сорбентом “Phenogel” с размером частиц 10 мкм, элюент ТГФ. Растворители удаляли вакуумированием до постоянной массы 40°C при остаточном давлении 1 мм рт. ст.

Нефракционированный образец и фракции исследовали методами молекулярной оптики и гидродинамики в растворах в гексане (плотность 0.667 г/см³, динамическая вязкость $\eta_0 = 0.31$ сП и показатель преломления $n_0 = 1.375$). Все опыты проводили при 21.0°C.

Средневесовые молекулярные массы M_w полимера измеряли методом статического светорассеяния на стандартном фотогониодиффузометре “Sofica”. В качестве источника света использовали ртутную лампу (зеленая линия с длиной волны света $\lambda_0 = 546$ нм). Калибровка прибора по бензолу – $R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см⁻¹. Измерения проводили по обычной процедуре [7, 8], и значения M_w полимера рассчитывали 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. Значения dn/dc для исследованных фракций совпадали в пределах погрешности, и при расчетах использовали усредненную величину $dn/dc = 0.135$ см³/г. Экспериментальные зависимости cH/I_{90} от концентрации c имели вид, обычный для разбавленных растворов полимеров (рис. 1), что позволило по соотношениям (1) и (2) рассчитать M_w . Значения M_w и A_2 приведены в табл. 1. Для наиболее низкомолекулярных фракций 6 и 7 определить значения M_w не удалось вследствие их малости (метод статического рассеяния света позволяет надежно измерять $M \geq 10^4$). Для изученных образцов и фракций

Таблица 1. Молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики фракций сверхразветвленного ПКС

Образец, №	$[\eta]$, см ³ /г	k'	S_0 , ед. Сvedberga	k_s	$D_0 \times 10^7$, см ² /с	$M_{SD} \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$A_2 \times 10^3$, см ³ моль/г ²	R_h , нм	$A_0^* \times 10^{10}$, эр/град/моль ^{1/3}
1**	6.2	0.96	3.2	—	21	13.8	13.9	—	2.4	2.13/2.12/2.14
2	10.0	0.9	5.6	0.26	7.7	66	76	0.5	3.4	1.52/1.38/1.59
3	8.2	0.9	4.3	0.20	13	31	41	0.73	3.2	1.83/1.50/2.03
4	7.2	0.7	3.0	0.29	17	15.3	18.6	0.61	1.6	1.91/1.67/2.03
5	5.5	0.9	1.7	0.07	—	—	10.1	1.3	1.7	—/1.33/—
6	4.3	0.8	1.33	0.05	40	3.0	—	—	—	2.12/—/—
7	3.4	0.7	0.63	—	58	0.98	—	—	—	2.02/—/—
8**	6.5	0.8	2.5	—	16	10.0	13.9	1.6	2.1	1.64/2.07/1.46

* Определено с использованием экспериментальных величин S_0 , D_0 , $[\eta]$; S_0 , $[\eta]$ и M_w и D_0 , $[\eta]$, M_w соответственно.

** Нефракционированные образцы, образец 8 исследован в работе [4].

второй вириальный коэффициент положителен и имеет высокие значения ($A_2 \sim 10^{-3}$ см³ моль/г²), т.е. гексан для ПКС является термодинамически хорошим растворителем.

Величину среднего гидродинамического радиуса R_h макромолекул ПКС определяли методом динамического рассеяния света. 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 мВт). Корреляционную функцию интенсивности рассеянного света получали с помощью коррелятора Photo Corr-FC с числом каналов 288 (ЗАО “Антекс”, Россия). Обработку данных осуществляли методом кумулянтов и методом регуляризации Тихонова. В исследованной области концентраций для всех образцов гидродинамические радиусы R_h макромолекул ПКС не зависели от c (рис. 2). Как видно из табл. 1, размеры макромолекул ПКС невелики (для всех исследованных образцов $R_h < 4$ нм), поэтому необходимо отметить, что используемая методика позволяет определять значения R_h большие 1–1.5 нм. При этом точность измерения в области малых R_h составляет ~0.3 нм, т.е. в нашем случае экспериментальная погрешность достигает 20%.

Поступательную диффузию изучали на диффузометре Цветкова, оснащенном поляризационным интерферометром Лебедева. Коэффициент диффузии D раствора концентрации находили по методу площадей и максимальных ординат [7, 9].

Зависимости дисперсии σ^2 диффузионной границы от времени t хорошо аппроксимируются прямыми линиями (рис. 3), наклон которых дает значения коэффициента D . Поскольку в области сильного разбавления D обычно не зависит от концентрации c [7, 9], в качестве константы поступательной диффузии D_0 (табл. 1) макромолекул ПКС принимали значения коэффициента D , полученные при конечных концентрациях (все измерения проводили при $c \leq 10^{-3}$ г/см³).

Для исследования скоростной седиментации использовали аналитическую ультрацентрифугу МОМ-3180 (Венгрия). Частота вращения ротора $\omega = 45000$ об/мин. Седиментационную границу формировали искусственно методом наслаждания

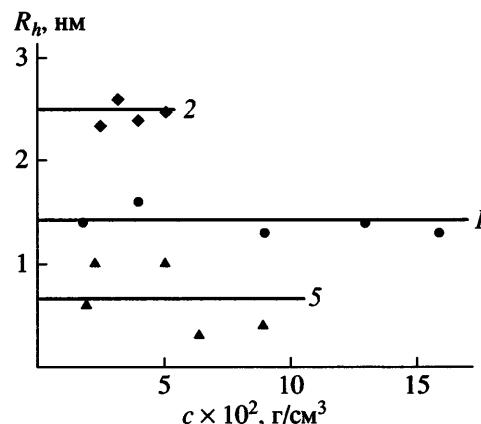


Рис. 2. Зависимость R_h от c для растворов ПКС в гексане. Здесь и на рис. 4 и 5 номера экспериментальных точек соответствуют номерам образцов в табл. 1.

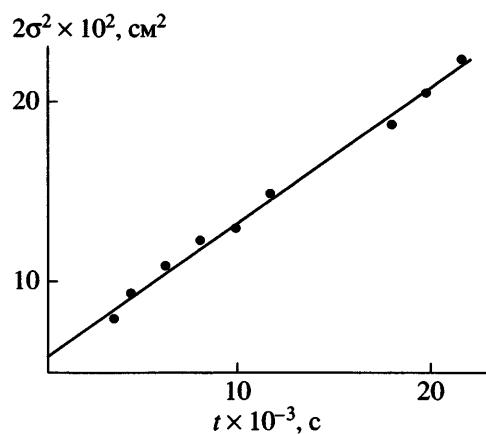


Рис. 3. Зависимость дисперсии σ^2 диффузионной границы от времени t для раствора образца 4 ПКС в гексане при концентрации $c = 0.6 \times 10^{-3}$ г/см³.

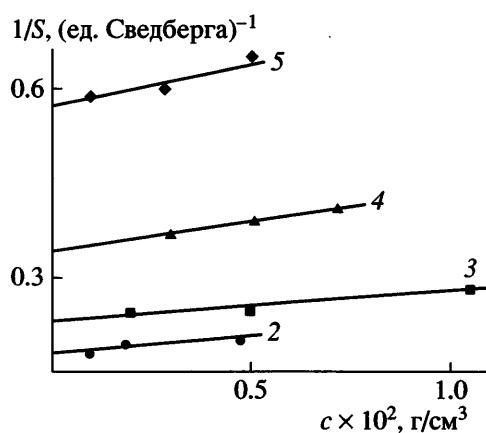


Рис. 4. Зависимость обратного коэффициента седиментации $1/S$ от концентрации c для растворов ПКС в гексане.

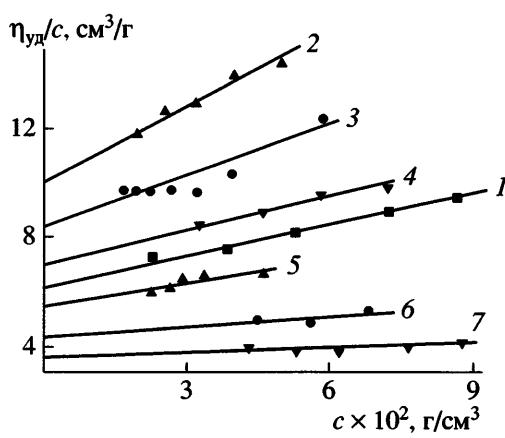


Рис. 5. Зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$ от концентрации c для растворов ПКС в гексане.

растворителя на раствор и регистрировали с помощью рефрактометрической оптической системы Филпота–Свенссона. Седиментационные диаграммы для всех изученных образцов и фракций были унимодальными, и коэффициент седиментации S рассчитывали по скорости движения седиментационной границы [7, 9]. Как видно на рис. 4, для концентрационных зависимостей S с хорошей точностью выполняется закономерность Гранена $1/S = 1/S_0(1 + k_S c)$, где k_S – концентрационный седиментационный коэффициент. Экстраполяция S^{-1} к нулевой концентрации дает значение константы седиментации S_0 . Значения S_0 и k_S приведены в табл. 1. Для всех изученных образцов ПКС получены положительные k_S , лежащие в области значений, обычных для растворов полимеров [7, 9]. Только для самой низкомолекулярной фракции не удалось обнаружить зависимость коэффициента седиментации S от концентрации, что, вероятно, связано с очень низкими значениями S и k_S (в этом случае в качестве константы S_0 брали среднее по всем исследованным концентрациям значение S).

Удельный парциальный объем \bar{v} определяли пикнометрически, используя стеклянный пикнометр объемом 2.038 см³. Величина \bar{v} для разных фракций совпадает в пределах погрешности, и в дальнейших вычислениях использовали среднее значение: $\bar{v} = (1.09 \pm 0.03)$ см³/г.

Гидродинамические молекулярные массы M_{SD} фракций и образцов ПКС (таблица 1) рассчитывали по формуле Сведберга

$$M_{SD} = \frac{RT}{1 - \bar{v}\rho} \frac{S_0}{D_0}$$

(R – универсальная газовая постоянная, ρ – плотность и T – абсолютная температура).

Характеристическую вязкость $[\eta]$ измеряли в капиллярном вискозиметре Оствальда с временем течения растворителя $t_0 = 88.5$ с. На рис. 5 представлены полученные для растворов фракций ПКС концентрационные зависимости приведенной вязкости $\eta_{\text{уд}}/c$, которые анализировали, используя уравнение Хаггинса

$$\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c,$$

где k' – константа Хаггинса, характеризующая термодинамическое взаимодействие полимер-

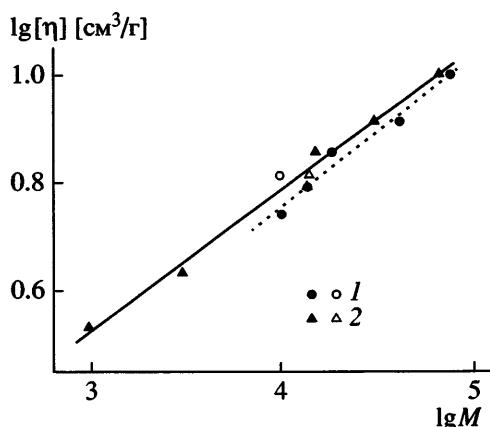


Рис. 6. Зависимость $[\eta]$ от средневесовой M_w (1) и гидродинамической M_{SD} (2) ММ образцов ПКС. Светлые точки здесь и на рис. 7 и 8 соответствуют характеристикам образца, исследованного в работе [4].

растворитель и гидродинамическое поведение раствора [7, 10 – 12]. Полученные для фракций сверхразветвленного ПКС значения $[\eta]$ и k' приведены в табл. 1, из которой видно, что для изученных образцов ПКС величина k' лежит в интервале 0.7–0.96, т.е. приближается к теоретическому пределу для раствора твердых сфер.

В табл. 1 представлены также данные, полученные для исследованного ранее [4] нефракционированного образца ПКС. Способ и условия синтеза этого образца полностью совпадают с таковыми для ПКС, изучавшегося в настоящей работе, однако при дальнейшем анализе гидродинамических и конформационных свойств сверхразветвленного ПКС характеристики для образца, исследованного в работе [4], не учитывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1, значения ММ фракций и образцов ПКС, определенные разными методами, хорошо соответствуют друг с другом. Различие между M_w и M_{SD} практически никогда не превышает 20%. Напомним, что погрешность при определении ММ методами светорассеяния и седиментационно-диффузионного анализа составляет ~10%, а в области низких ММ ($<2 \times 10^4$) может достигать 15 и 20% соответственно.

На рис. 6–8 в логарифмическом масштабе приведены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$, константы седиментации S_0 , константы поступательной диффузии D_0 и гидродинамиче-

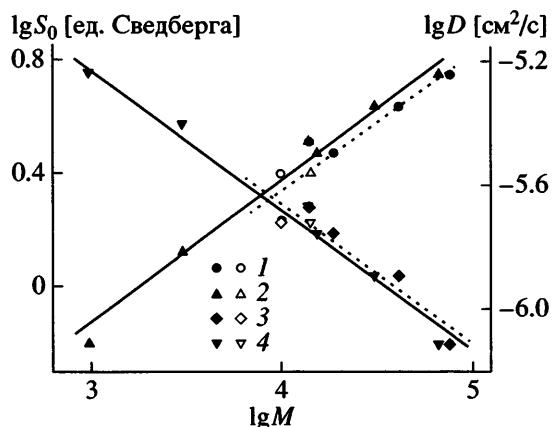


Рис. 7. Зависимость коэффициентов седиментации S_0 (1, 2) и поступательной диффузии D_0 (3, 4) от средневесовой M_w (1, 3) и гидродинамической M_{SD} (2, 4) ММ образцов ПКС.

ского радиуса R_h макромолекул ПКС от ММ. Во всех случаях экспериментальные точки группируются около прямых, наклон которых определяет величину показателей степени в уравнениях типа Марка–Куна–Хаувинка

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha \quad (3)$$

$$S_0 = K_S M^{1-b} \quad (4)$$

$$D_0 = K_D M^{-b} \quad (5)$$

$$R_h = K_{R_h} M^\nu \quad (6)$$

Полученные значения a , b и ν представлены в табл. 2. Прежде всего отметим, что использова-

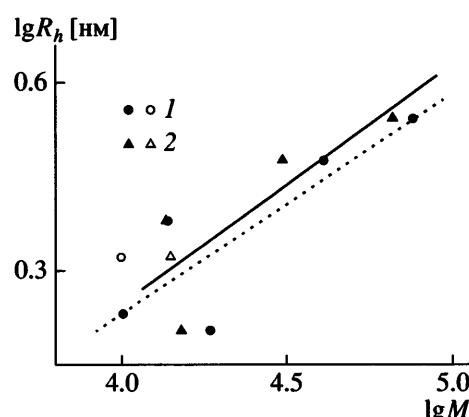


Рис. 8. Зависимость гидродинамического радиуса R_h макромолекул сверхразветвленного ПКС от средневесовой M_w (1) и гидродинамической M_{SD} (2) ММ образцов ПКС.

Таблица 2. Значения показателя степени в уравнениях типа Марка–Куна–Хаувинка

Метод определения ММ	<i>a</i>	<i>b</i> (по зависимости $S_0 = f(M)$)	<i>b</i> (по зависимости $D_0 = f(M)$)	<i>v</i>
Светорассеяние M_w	0.28 ± 0.01	0.50 ± 0.09	0.47 ± 0.09	0.35 ± 0.09
Седиментация и диффузия M_{SD}	0.26 ± 0.02	0.47 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.38 ± 0.12

ние ММ, определенных разными методами (M_w и M_{SD}), приводит к величинам a , b и v , совпадающим в пределах погрешности измерения. Кроме того, точки, отвечающие нефракционированному образцу, исследованному в работе [4], также укладываются на рассматриваемые зависимости. Соответственно использование данных для этого образца ПКС для вычисления показателей степени в уравнениях (3) – (6) практически не скажется на их значениях (при этом, однако, погрешность определения a , b и v заметно уменьшится).

Величина показателя степени a в соотношении (3) для ПКС находится в хорошем соответствии с данными для разветвленных полимеров с высокой степенью ветвления [13, 14]. При этом значение a для сверхразветвленного ПКС заметно больше величин a , получаемых обычно для растворов дендримеров [15, 16]. Для последних обычно $a < 0.2$, т.е. всегда близко к теоретическому значению $a = 0$ для сферической частицы. Поэтому при интерпретации гидродинамического поведения дендримеров часто используют модель непротекаемой жесткой сферы. Для линейных гибкоцепных полимеров величина показателя степени в уравнении (3) находится в интервале 0.6–0.8 [7, 9], что много больше $a = 0.26$ –0.28, полученного для ПКС. Сами же значения характеристической вязкости фракций ПКС невелики: они близки к $[\eta]$ для дендримеров и заметно меньше $[\eta]$ для линейных полимеров соответствующей ММ. Невысокие $[\eta]$ для ПКС свидетельствуют о сравнительно высокой плотности полимерного вещества в объеме, занимаемом макромолекулами в растворе, т.е. указывают на их компактную структуру.

Таким образом, гидродинамическое поведение сверхразветвленного ПКС в явлении вязкости (вращательное трение) заметно отличается от свойств как дендримеров, так и высокомолекулярных гибкоцепных полимеров. К подобному выводу можно также придти, анализируя данные

по поступательному трению (рис. 7). Как известно, теоретически предсказывается изменение b от 1/3 для твердой сферы до единицы для длинной палочкообразной макромолекулы [9]. Для дендримеров обычно получают экспериментальные значения, близкие к теоретическим величинам для сферы: $b = 0.3$ –0.45 [16, 17]. Для линейных высокомолекулярных полимеров в хороших растворителях $b = 0.55$ –0.65 [7]. Следовательно, полученное для ПКС значение $b \approx 0.48$, как и показатель степени a , больше, чем соответствующие характеристики для дендримеров, и меньше, чем таковые для линейных полимеров в хорошем растворителе.

Итак, анализ данных, полученных транспортными методами, позволяет заключить, что конформация изолированных молекул сверхразветвленного ПКС отличается как от сферической конформации, так и от конформации гауссова клубка. Чтобы оценить степень этого отличия, воспользуемся для описания гидродинамических свойств макромолекул ПКС моделью жесткого эллипсоида вращения. Для поступательного трения таких частиц в растворах справедливо выражение

$$f = \frac{k_B T}{D_0} = \frac{M(1 - \bar{v}\rho)}{S_0 N_A} = 6\pi\eta_0 L \frac{(p^2 - 1)^{1/2}}{p \ln \frac{p + (p^2 - 1)^{1/2}}{p - (p^2 - 1)^{1/2}}} \quad (7)$$

(k_B – постоянная Больцмана). Зависимость характеристической вязкости от фактора формы p описывается соотношением

$$[\eta] = \frac{N_A V}{M} v(p) = \frac{N_A V}{M} [2.5 + 0.4075(p - 1)^{1.508}], \quad (8)$$

где $V = 4\pi Ll^2/3$ – объем эллипсоида вращения. Подставляя в уравнения (7) и (8) экспериментальные величины D_0 и $[\eta]$ и, полагая $l = R_h$ (при этом мы завышаем вычисляемое p), легко определить осевое отношение макромолекул для каждой фракции ПКС. Полученные значения p различа-

ются от фракции к фракции весьма сильно, однако при этом всегда $p \leq 1.5$ по данным по поступательному трению, и $p \leq 1.3$, если использовать уравнение (8). Эти значения, с одной стороны, указывают, что форма макромолекул сверхразветвленного ПКС при $M > 10^4$ отличается от сферической, а с другой, они значительно меньше величины $p = 2$ для линейных макромолекул в конформации гауссова клубка.

Как отмечалось выше, макромолекулы ПКС в растворах имеют компактную структуру: значения гидродинамического радиуса R_h лежат в пределах 1.5–3.5 нм при $M = (10–75) \times 10^3$ (табл. 1). Изменение R_h с ММ описывается соотношением (6) с показателем степени $v = 0.35–0.38$. Отметим, однако, что разброс экспериментальных точек на зависимости $R_h = f(\text{ММ})$ велик (рис. 8), поэтому точность определения v невысока, погрешность достигает 30%.

Теория предсказывает, что зависимость радиуса инерции R_g изолированной макромолекулы от ММ можно аппроксимировать соотношением типа (3)–(6):

$$R_g = K_{R_g} M^{v_1}, \quad (6a)$$

в котором значение показателя степени $v_1 = 1/3$ для сферической частицы, $v_1 = 0.588$ для гауссова клубка в хорошем растворителе [18], а для прямой стрежнеобразной молекулы $v_1 \rightarrow 1$. Экспериментально для линейных полимеров обычно получают значения v_1 , хорошо согласующиеся с теоретическими величинами.

Размеры молекул дендримеров очень малы, и обычно не удается проследить изменение R_g с номером генерации в достаточно широком интервале, даже применяя такой чувствительный метод, как светорассеяние. Несколько проще экспериментально определить зависимость гидродинамического радиуса R_h от ММ. Однако следует помнить, что в общем случае $R_h \neq R_g$, и более того, отношение $x = R_g/R_h$ изменяется в очень широких пределах при изменении конформации макромолекулы. Например, для твердой сферы $x = 0.78$ [1], для гауссова клубка в хорошем растворителе $x = 1.78–2.05$ в зависимости от качества растворителя [19, 20], а для сверхразветвленных макро-

молекул $x = 1.225$ [21]. Соответственно в общем случае при изменении ММ полимера показатели степени v и v_1 в уравнениях (6) и (6a) могут сильно различаться. Однако, если при увеличении ММ конформация макромолекул не изменяется вообще или изменяется очень слабо, то $x = \text{const}$, и в таком случае показатели степени в соотношениях (6) и (6a) совпадают. Из общих соображений понятно, что для дендримеров даже невысоких генераций форма молекул не зависит от ММ, и $v = v_1$. Вероятно, подобная ситуация имеет место для исследованного сверхразветвленного ПКС, особенно если учесть, что значения R_h определены для фракций с $M \geq 10^4$, т.е. для относительно больших макромолекул, когда число “повторяющихся” звеньев превышает 100. Соответственно можно полагать, что и в данном случае $v = v_1$.

Найденное для сверхразветвленного ПКС значение показателя степени в уравнении (6) близко к тому, что обычно получают для дендримеров, и заметно меньше величин v (или v_1) для гауссовых клубков [1]. Отличие v от $1/3$ еще раз свидетельствует в пользу того, что форма макромолекул ПКС не сферическая (однако следует помнить о высокой погрешности определения v). Значение v для ПКС заметно больше величины $v_1 = 0.25$, предсказываемой теоретически для разветвленных полимеров (см., например, [22]). При этом необходимо отметить, что изменение размеров макромолекул по закону $R_g \sim M^{0.25}$ может происходить только в ограниченном интервале ММ, поскольку при этом должна быстро возрастать средняя плотность молекулярного клубка.

Важной характеристикой поведения макромолекул в растворах является так называемый гидродинамический инвариант [9, 23, 24]

$$\begin{aligned} A_0 &\equiv \eta_0 \left(\frac{D_0}{T} \right)^{2/3} \left[\frac{[\eta] S_0 R}{100(1 - \bar{\nu}\rho)} \right]^{1/3} = \\ &= \eta_0 D_0 \left(\frac{M[\eta]}{100} \right)^{1/3} / T = \eta_0 \frac{S_0 R}{1 - \bar{\nu}\rho} \left(\frac{M^{-2}[\eta]}{100} \right)^{1/3} \end{aligned} \quad (9)$$

Для линейных макромолекул A_0 постоянен в широкой области ММ. В случае длинных гибкозцепенных полимеров среднее экспериментальное значение $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град/моль $^{1/3}$, а для длинных жесткоцепенных макромолекул – $A_0 =$

$= 3.8 \times 10^{-10}$ эрг/град/моль $^{1/3}$ [9, 24]. Эти значения хорошо согласуются с теоретическими величинами A_0 , полученными при различных способах учета гидродинамического взаимодействия в растворах полимеров и при использовании разных статистических моделей линейных макромолекул.

Учитывая полученные экспериментальные данные, гидродинамический инвариант для растворов сверхразветвленного ПКС можно рассчитать тремя способами: по величинам $[\eta]$, S_0 и D_0 ; по величинам $[\eta]$, S_0 и M_w ; по величинам $[\eta]$, D_0 и M_w . Определенные таким образом для фракций ПКС значения A_0 приведены в табл. 1. Видно, что A_0 сильно изменяется от фракции к фракции, однако при этом систематического изменения A_0 не прослеживается. Среднее по всему массиву данных значение $A_0 = (1.9 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ эрг/град/моль $^{1/3}$ намного меньше теоретического значения для непроницаемых сфер (2.88×10^{-10} эрг/град/моль $^{1/3}$) и указанных выше экспериментальных величин для линейных макромолекул. Однако и для дендримеров получают значения $A_0 < 2.5 \times 10^{-10}$ эрг/град/моль $^{1/3}$ [17]. Причина столь существенного различия остается непонятной и требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
2. Freire J.J. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 35.
3. Музаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2003. Т. 42. № 11. С. 2015.
4. Тарабукина Е.Б., Штырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
5. Музаров А.М., Горбачевич 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.
6. Drohmann C., Möller M., Gorbatsevich O.B., Muzararov A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 3. P. 741.
7. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров. Л.: Наука, 1986.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971.
11. Rueb C.J., Zukoski C.F. // J. Reol. 1998. V. 42. № 6. P. 1451.
12. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
13. Mori H., Seng D.C., Lecher H., Zhang M., Muller A.H.E. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9270.
14. Mori H., Walther A., Andre X., Lanzendorfer M.G., Muller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 6. P. 2054.
15. 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., Музаров А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
16. Pavlov G.M., Korneeva E.V., Meijer E.W. // Colloid Polym. Sci. 2002. V. 280. № 2. P. 416.
17. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Непогодьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
18. Freed K.F. Renormalization Group Theory of Macromolecules. New York: Wiley, 1987.
19. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1983. V. 48. P. 1.
20. Schmidt M., Stockmayer W.H. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 4. P. 509.
21. Burchard W. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 5. P. 919.
22. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
23. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
24. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.

Hydrodynamic and Conformational Properties of a Hyperbranched Polymethylallylcarbosilane in Dilute Solutions

E. B. Tarabukina^a, A. A. Shpyrkov^a, D. V. Potapova^a, A. P. Filippov^a,
N. A. Shumilkina^b, and A. M. Muzafarov^b

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

^b Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia
e-mail: afil@mail.macro.ru

Abstract—The hydrodynamic and conformational properties of the hyperbranched polymethylallylcarbosilane in hexane solutions have been studied by light scattering, sedimentation, translational diffusion, and viscometry. Fractions with $M = (1-75) \times 10^3$ have been used in experiments. The solution behavior of the hyperbranched polymer significantly differs from the properties of both spherical particles and linear polymers. The shape of hyperbranched polymethylallylcarbosilane macromolecules differs from spherical—the asymmetry factor is $p \leq 1.5$. Polymethylallylcarbosilane macromolecules in solutions are characterized by the compact structure—the hydrodynamic radius is not higher than 4 nm at $M = 75 \times 10^3$.