

Том 53, Номер 7

ISSN 0507-5475

Июль 2011



Высокомолекулярные СОЕДИНЕНИЯ

Серия А, Серия Б и Серия С

<http://www.naukaran.ru>
<http://www.maik.ru>

Журнал теоретической и экспериментальной
химии и физики высокомолекулярных соединений



“НАУКА”

УДК 541.64:532.72

СВОЙСТВА СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ¹

© 2011 г. А. П. Филиппов, Е. В. Беляева, Е. Б. Тарабукина, А. И. Амирова

Учреждение Российской академии наук
Институт высокомолекулярных соединений РАН
190004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Методами молекулярной гидродинамики и оптики в разбавленных растворах изучены сверхразветвленные поликарбосиланы. Проанализированы зависимости их гидродинамических и конформационных свойств от молекулярной массы, длины линейных цепей между точками ветвления и химического строения концевых групп. Особенности гидродинамического поведения сверхразветвленных поликарбосиланов обусловлены тем, что их макромолекулы характеризуются компактными размерами и формой, близкой к сферической. Свернутость цепей между точками ветвления возрастает при их удлинении и при уменьшении молекулярной массы полимера. При введении концевых фторированных групп в сверхразветвленный поликарбосилан в термодинамически хороших и θ -растворителях изменение гидродинамических характеристик, по-видимому, связано с изменением плотности его макромолекул в растворе. В плохом растворителе происходит компактизация фторированных макромолекул и уменьшение асимметрии их формы. При фиксированной степени ветвления гидродинамические свойства разветвленных полимеров зависят от регулярности структуры их макромолекул: сверхразветвленный поликарбосилан со степенью ветвления, равной единице, и случайным распределением центров ветвления по объему макромолекулы заметно отличается по гидродинамическим свойствам от дендримера той же химической природы и близок к поликарбосиланам со степенью ветвления 0.5.

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы синтеза обеспечивают получение широкого разнообразия полимерных архитектур — многолучевых звезд, дендримеров и сверхразветвленных полимеров, молекулярных щеток и т.д. Перечисленные системы заметно отличаются по комплексу физико-химических свойств от классических линейных полимеров [1–4]. Анализ этих различий и их причин представляется актуальной задачей. В частности, важно установить влияние архитектуры на поведение индивидуальных макромолекул в растворе.

Зависимости характеристик макромолекул от ММ удобно описывать скейлинговыми соотношениями: для радиуса инерции макромолекул $R_g \sim M^{\nu}$, коэффициента поступательного трения $f \sim M^b$ и характеристической вязкости $[\eta] \sim M^a$ [5]. Значения параметров ν , b и a для различных молекулярных архитектур могут заметно отличаться. Действительно, если в случае линейных полимеров R_g определяется в основном длиной и жест-

костью цепей, то для сверхразветвленных систем следует также учитывать степень ветвления и функциональность центров ветвления.

К настоящему времени синтезировано множество различных сверхразветвленных полимеров. При этом варьируются химическая природа мономерного звена, степень ветвления, длина линейных цепей, проводится функционализация концевых групп [4, 6–16]. Однако информация о свойствах индивидуальных сверхразветвленных макромолекул остается ограниченной, а имеющиеся в литературе экспериментальные данные часто противоречат друг другу и не согласуются с предсказаниями теории. Например, при исследовании фракций сверхразветвленного полиэфира [17] получены значения фактора формы R_g/R_h , лежащие в интервале от 1.1 до 2.1, т.е. между теоретическими величинами для жестких сфер и гибкоцепного линейного полимера (R_h — гидродинамический радиус макромолекул) [18]. Для сверхразветвленного полиэфирамоида показатель степени в уравнении Марка—Куна—Хауинка a достигает 1.5 [19]. Такое большое значение предсказывается теоретически и наблюдается экспериментально для линейных полимеров с очень высокой жесткостью, макромолекулы которых имеют конформацию слабо изогнутого тонкого стержня. Например, для типичных жесткоцепных поли(*n*-бензамида) (длина сегмента

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 08-03-00421) и Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН “Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений”.

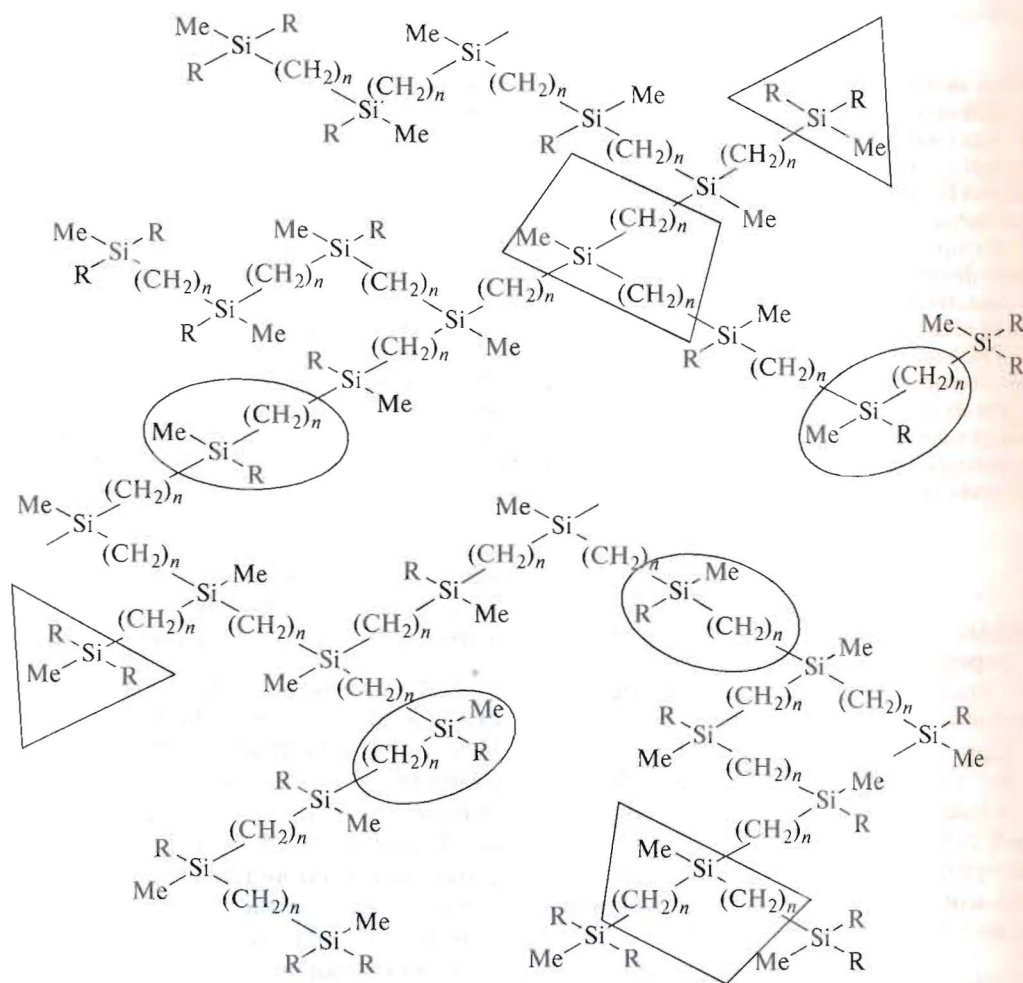
E-mail: afil@mail.macro.ru (Филиппов Александр Павлович).

Куна $A = 65$ нм) и полибутилизоцианата ($A = 100$ нм) $a = 1.4$ и 1.36 соответственно [20].

В настоящей работе обобщаются результаты исследований гидродинамических и конформационных свойств сверхразветвленных поликарбосиланов (ПКС), анализируется их зависимость от ММ полимера, длины линейных цепей между центрами ветвления, химического строения кон-

цевых групп и термодинамического качества растворителя.

Структурная формула сверхразветвленных фрагментов макромолекул исследованных ПКС с дендритными (трапеции), линейными (овалы) и концевыми (треугольники) мономерными звеньями приведена ниже.



В исследованных полимерах варьируются длина цепей между точками ветвления и строение концевых групп R. В макромолекулах полиметил(аллил)карбосилана (ПКС-А) линейные цепочки содержат три метиленовые группы $-\text{CH}_2-$ ($n = 3$) и $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$; в полиметил(ундецил)карбосилане (ПКС-У) они гораздо длиннее: $n = 11$ и $\text{R} = -(\text{CH}_2)_9-\text{CH}=\text{CH}_2$. Функциональные ПКС с фторированными и бутильными концевыми группами получены путем модификации аллильных радикалов ПКС-А. Фторированные производные ПКС-А различаются содержанием фтора: в случае полимера с *трис*- γ -трифторпропильными концевыми группами (ПКС-Ф9) $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3)_3$, а

для полимера с массивными разветвленными перфторгексильными группами (ПКС-Ф13) $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3$. ПКС-А также модифицировали бутильными группами (ПКС-Б): $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$. Поскольку ПКС-Ф9, ПКС-Ф13 и ПКС-Б получены модификацией ПКС-А, для них $n = 3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные сверхразветвленные ПКС синтезировали в лаборатории профессора А.М. Музафарова по методам, подробно описанным в работах [11, 21–23]. Исходные полимеры ПКС-А и

Таблица 1. Значения M_w и M_{SD} образцов и фракций ПКС

Полимер	Образец, №	Растворитель	$M_w \times 10^{-3}$	$M_{SD} \times 10^{-3}$
ПКС-А	1*	Гексан	13.9	13.8
	2	»	76	66
	3	»	41	31
	4	»	18.6	15.3
	5	»	10.1	—
	6	»	—	3.0
	7	»	—	0.98
	8*	»	14.2	10.0
ПКС-У	1	Гексан	—	175
	2	»	65	53
	3	»	25	23
	4*	»	38	23
	5	»	16	9.7
	6	»	—	7.0
ПКС-Ф9	1	Гексафторбензол	440	—
	2	»	—	96
		Хлороформ	128	—
	3*	Гексафторбензол	67	47
		Хлороформ	—	51
	4	Гексафторбензол	58	46
	5	»	38	—
		Хлороформ	35	30
	6	Гексафторбензол	19	—
		Толуол	—	26
ПКС-Ф13		Гексафторбензол	—	4.8
		Толуол	5.3	—
ПКС-Б	1*	Гексан	116	118
		Хлороформ	49	44
		Хлороформ	44	46

* Нефракционированные образцы.

ПКС-У имели одинаковую степень ветвления $DB = 0.5$, которую определяли условиями синтеза и контролировали методом ЯМР-спектроскопии. Значение DB рассчитывали по известным формулам Frechet [24]

$$DB = (N_d + N_k)/(N_d + N_l + N_k) \quad (1)$$

и Frey [25]

$$DB = 2N_d/(2N_d + N_l), \quad (2)$$

где N_l , N_d и N_k — количество линейных, дендритных и концевых звеньев соответственно.

Исследовали нефракционированные образцы (ПКС-Ф13 и ПКС-Б) и узкие фракции полимеров (ПКС-А, ПКС-У и ПКС-Ф9) ($M_w/M_n = 1.1-1.3$). Значения M_w/M_n определены методом ГПХ

в ТГФ². Для нефракционированных образцов $M_w/M_n = 2-3$. Необходимо подчеркнуть, что степень ветвления всех исследованных ПКС при фракционировании не изменялась. Значения ММ исследованных фракций и образцов ПКС приведены в табл. 1.

В работе использовали методы статического и динамического рассеяния света, седиментацион-

² Следует отметить, что при изучении полимеров сложной архитектуры прямое применение хроматографических методов с использованием стандартов линейных полимеров-аналогов приводит к заниженным значениям ММ, так как скорость процесса определяется гидродинамическим объемом V_h , а не ММ [18]. Однако в случае гомологических рядов хроматография дает важную и относительно точную информацию о ММР, особенно в тех случаях, когда известна зависимость V_h от ММ.

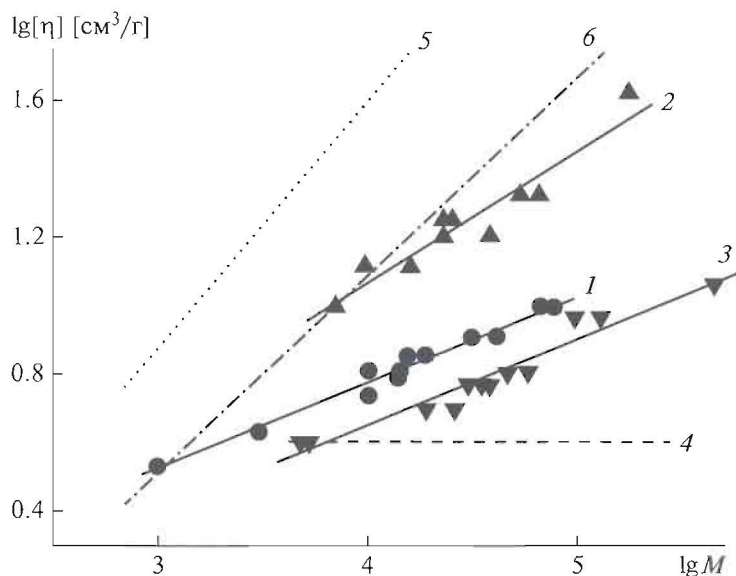


Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ от ММ для ПКС-А в гексане (1), ПКС-У в гексане (2) и ПКС-Ф9 в гексафторбензоле (3), карбосиланового дендримера в толуоле [33] (4), линейных полиэтилена в декалине [31] (5) и поликарбосилана в ТГФ [32] (6).

но-диффузионного анализа, вискозиметрии и другие. Их применение позволяет получить практически полную информацию о характеристиках индивидуальных макромолекул. Отметим, что светорассеяние и седиментационно-диффузионный анализ являются абсолютными методами определения ММ, что важно при исследовании сложных полимерных систем [18]. Детали эксперимента приведены в работах [26–29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общие закономерности гидродинамического и конформационного поведения сверхразветвленных поликарбосиланов

По гидродинамическим свойствам сверхразветвленные ПКС отличаются как от линейных полимеров, так и от дендримеров. Это хорошо видно на рис. 1, где представлены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ в логарифмических координатах для ПКС-А, ПКС-У и ПКС-Ф9. Для всех изученных ПКС получены низкие значения $[\eta]$; причем они заметно меньше, чем для линейных полимеров близкой химической природы [30–32]. Например, видно, что величина характеристической вязкости ПКС-У отличается от $[\eta]$ для ПЭ в декалине (зависимость построена по данным работы [31] путем усреднения зависимостей Марка–Куна–Хаувинка, полученных разными авторами). Отметим, что в ПКС-У между точками ветвления находится 11 групп SiH_2 , что заметно уменьшает вклад кремниевой части макромолекулы и по химической природе приближает ее к ПЭ. При этом, однако,

надо учитывать, что вследствие плохой растворимости эксперименты с ПЭ проводились при высоких температурах ($>100^\circ\text{C}$). Более интересно сопоставить данные для ПКС-А и линейного полиаллилкарбосилана (повторяющееся звено $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$), который по химической природе совпадает с ПКС-А [32]. За исключением области $M < 2000$ значения $[\eta]$ для линейного полимера больше, чем для сверхразветвленного, и это различие увеличивается с ММ. Совпадение значений характеристической вязкости для сравниваемых полимеров при $M \sim 1000$ представляется естественным. Действительно, при такой ММ степень полимеризации ПКС-А P составляет 8. Следовательно, учитывая, что степень ветвления $DB = 0.5$, в среднем в каждой макромолекуле реализуется всего два ветвления, т.е. в первом приближении ее можно рассматривать как гребнеобразную.

В низкомолекулярной области ($M < 5000$) значения $[\eta]$ для сверхразветвленных ПКС с $n = 3$ близки к $[\eta]$ карбосиланового дендримера с бутильными концевыми группами [33]. С ростом ММ характеристическая вязкость ПКС увеличивается, в то время как $[\eta]$ их дендримерного аналога не зависит от ММ. При $M = 10^5$ значения $[\eta]$ для сверхразветвленного полимера и дендримера различаются почти в 3 раза.

Особенности гидродинамических свойств сверхразветвленных полимеров, вероятно, обусловлены конформацией их макромолекул. Низкие значения $[\eta]$ свидетельствуют о сравнительно большой плотности полимерного вещества в объ-

сое, занимаемом макромолекулами ПКС в растворе, т.е. об их компактной структуре.

Чувствительным индикатором формы макромолекул являются значения показателей степени в уравнениях типа Марка–Куна для характеристической вязкости

$$[\eta] = K_{\eta} M^a \quad (3)$$

и для гидродинамического радиуса макромолекул R_h

$$R_h = K_{Rh} M^b \quad (4)$$

R_h вычисляли по величинам коэффициента поступательной диффузии D_0 с использованием соотношения Стокса

$$R_{h-D} = f/6\pi\eta_0 = k_B T/6\pi\eta_0 D_0 \quad (5)$$

и по значениям $[\eta]$ по формуле Эйнштейна

$$R_{h-[\eta]} = (3M[\eta]/10\pi N_A)^{1/3} \quad (6)$$

Здесь R_{h-D} и $R_{h-[\eta]}$ – диффузионный и вязкостный гидродинамические радиусы соответственно, η_0 – вязкость растворителя, T – абсолютная температура, k_B – постоянная Больцмана и N_A – число Авогадро.

Значения a и b , рассчитанные из экспериментальных данных для ПКС, представлены в табл. 2. Отметим, что параметр b вычислен по величинам вязкостных гидродинамических радиусов $R_{h-[\eta]}$. Это связано с тем, что эксперименты по поступательной диффузии (для фракций ПКС-Ф9) проводили не во всех растворителях; кроме того, для фракций всех полимеров значения b , полученные из данных по вязкости $R_{h-[\eta]}$ и поступательной диффузии R_{h-D} , совпадали с учетом погрешности.

Значения параметра a заметно выше величин, полученных для дендримеров ($a = 0-0.2$ и $b = 0.33-0.45$) [34–36]. Отметим, что для дендримеров иногда получают зависимость $[\eta]$ от ММ с максимумом в области четвертой-пятой генерации [37]. С другой стороны, экспоненты a и b для ПКС существенно меньше соответствующих значений для линейных гибкоцепных полимеров в хороших растворителях ($a = 0.6-0.8$ и $b = 0.55-0.65$) [30, 31]. Следовательно, форма изолированных молекул сверхразветвленных поликарбосиланов отличается как от конформации линейных цепей, так и от сферической ($a = 0$).

Чтобы оценить степень этого отличия, воспользуемся моделью жесткого эллипсоида вращения. Для фракций ПКС-А в области умеренных ММ по соотношениям для коэффициента поступательного трения

$$f = 6\pi\eta_0 L_{\text{э}} \frac{(p^2 - 1)^{1/2}}{p \ln \frac{p + (p^2 - 1)^{1/2}}{p - (p^2 - 1)^{1/2}}} \quad (7)$$

Таблица 2. Значения показателей степени в уравнениях (1) и (2)

Полимер	Растворитель	a	b
ПКС-А	Гексан	0.27	0.41
ПКС-У	Гексан	0.39	0.44
ПКС-Ф9	Гексафторбензол	0.26	0.42
	Метил-трет-бутиловый эфир	0.26	0.42
	Хлороформ	0.25	0.42
	ТГФ	0.25	0.42
	Толуол	0.10	0.37

и характеристической вязкости

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

получены невысокие значения осевого отношения $p \leq 1.5$ (V и $L_{\text{э}}$ – объем и длина большей оси моделирующего эллипсоида вращения). Следовательно, можно заключить, что форма макромолекул сверхразветвленных ПКС не очень сильно отличается от сферической.

Важной характеристикой поведения макромолекул в растворах является так называемый гидродинамический инвариант [20, 38, 39]

$$A_0 \equiv \eta_0 \left(\frac{D_0}{T} \right)^{2/3} \left[\frac{[\eta] S_0 R}{100(1 - \bar{v} \rho_0)} \right]^{1/3} \quad (9)$$

Здесь S_0 – константа седиментации, R – универсальная газовая постоянная, $\bar{v}$ – удельный парциальный объем полимера, ρ_0 – плотность растворителя. Для линейных макромолекул A_0 постоянен в широкой области ММ: средние экспериментальные значения составляют 3.2×10^{-17} Дж/К моль^{1/3} для гибкоцепных полимеров, 3.8×10^{-17} Дж/К моль^{1/3} для жесткоцепных [20, 39] и хорошо согласуются с теоретическими величинами A_0 , полученными при различных способах учета гидродинамического взаимодействия и при использовании разных статистических моделей линейных макромолекул [20, 39].

На рис. 2 значения A_0 для исследованных ПКС представлены в зависимости от ММ. Разброс экспериментальных точек достаточно большой, однако систематического изменения A_0 с ММ не прослеживается. Средние значения $A_0 = (1.8 \pm 0.3) \times 10^{-17}$ для ПКС-А, $(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-17}$ для ПКС-У и $(2.6 \pm 0.5) \times 10^{-17}$ Дж/К моль^{1/3} для ПКС-Ф9 меньше теоретической величины для непроницаемых сфер (2.88×10^{-17} Дж/К моль^{1/3}). Пониженные A_0 зафиксированы также для сверх-

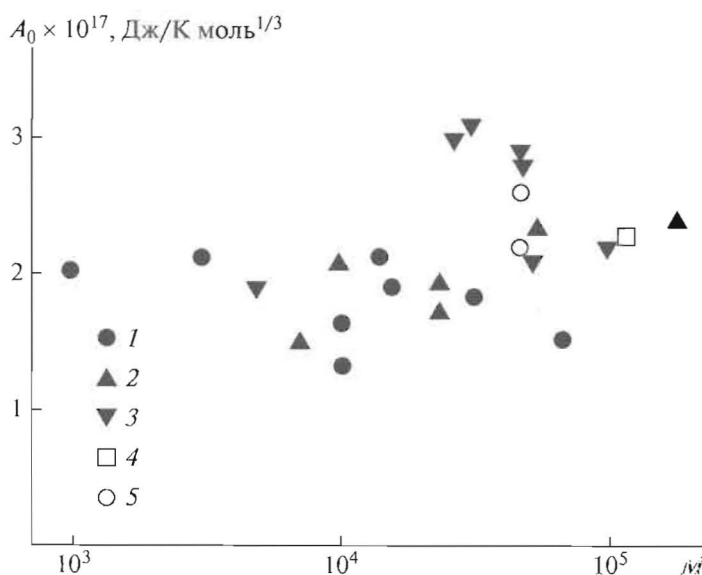


Рис. 2. Зависимость гидродинамического инварианта A_0 от ММ для ПКС-А (1), ПКС-У (2), ПКС-Ф9 (3), ПКС-Ф13 (4) и ПКС-Б (5).

разветвленных полилизиннов [40] и дендримеров [41, 42].

Причина уменьшения A_0 для разветвленных макромолекул остается непонятной и требует дополнительных исследований. Прояснить ситуацию мог бы анализ значений коэффициента Флори Φ_0

$$[\eta] = 6^{3/2} \Phi_0 R_g^3 / M \quad (10)$$

и параметра гидродинамического взаимодействия P_0 в явлении поступательного трения

$$f = 6^{1/2} \eta_0 P_0 R_g, \quad (11)$$

которые связаны простым соотношением с инвариантом A_0 :

$$A_0 = k_B P_0^{-1} (\Phi_0 / 100)^{1/3} \quad (12)$$

Как видно из соотношений (10) и (11), для определения Φ_0 и P_0 необходимо знать значения радиуса инерции R_g . Однако вследствие небольших размеров макромолекул сверхразветвленных полимеров экспериментальное измерение R_g является сложной задачей, и в настоящее время в литературе имеются лишь единичные работы, в которых приводятся величины R_g .

Параметр Φ_0 можно оценить, вычислив радиус инерции R_g по значению гидродинамического радиуса R_h , используя теоретическое соотношение $R_g/R_h = 1.225$ для сверхразветвленных молекул [18]. Такой подход приводит к следующим результатам.

Для ПКС получены невысокие значения $\Phi_0 < 2 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, что несколько меньше величин, наблюдаемых экспериментально и предсказываемых

теоретически для высокомолекулярных линейных полимеров [20]. Однако если для ПКС-У и ПКС-Ф9 параметр Флори не зависит от ММ (средние значения $\Phi_0 = (1.2 \pm 0.5) \times 10^{23}$ для ПКС-У и $(1.5 \pm 0.4) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ для ПКС-Ф9), то в случае ПКС-А он увеличивается от 0.7×10^{23} до $2 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ с ростом ММ от 10^3 до 7.6×10^4 .

Эти результаты можно сопоставить с данными для других сверхразветвленных полимеров — полиэфира [17] и полиэтилметакрилата [14], для которых радиус инерции R_g макромолекул определен методами светорассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния соответственно. Используя приведенные в цитируемых работах величины R_g и $[\eta]$, находим, что параметр Флори сверхразветвленного полиэфира не зависит от ММ, а его среднее значение $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ близко к полученному нами. В случае полиэтилметакрилата наблюдается рост параметра Флори от 3.8×10^{23} для образца с $M = 4.4 \times 10^4$ до $(8.6 - 9.8) \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ для образцов с $M = (1.57 - 1.75) \times 10^5$. Последние значения практически совпадают с теоретической величиной для жесткой непротекаемой сферы ($\Phi_0 = 9.23 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Отметим, что для полиэтилметакрилата экспериментальное отношение $R_g/R_h = 0.79$ также близко к теоретическому $(3/5)^{1/2}$ для сферической частицы.

Приведенные результаты показывают, что значения Φ_0 для сверхразветвленных полимеров лежат в широких пределах и даже в высокомолекулярной области могут сильно зависеть от ММ. На сегодняшний день выявить какую-либо корреля-

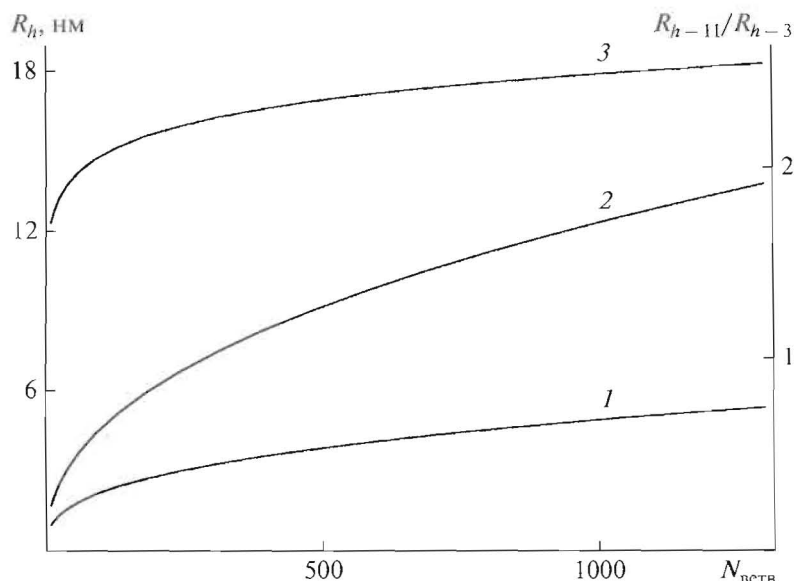


Рис. 3. Зависимости гидродинамических радиусов R_{h-3} (1), R_{h-11} (2) и их отношения R_{h-11}/R_{h-3} (3) от числа ветвей $N_{\text{ветв}}$.

цию между химическим строением, структурными параметрами сверхразветвленных полимеров, термодинамическим качеством растворителя, с одной стороны, и величиной Φ_0 , с другой, не представляется возможным.

Влияние длины цепей между центрами ветвления на свойства сверхразветвленных поликарбосианов в растворах

Для установления влияния внутренней структуры макромолекул на конформационные и гидродинамические свойства сверхразветвленных полимеров сопоставили данные, полученные для ПКС-А и ПКС-У, в макромолекулах которых длина цепей между точками ветвления различается в ~ 3 раза. Удлинение таких цепей приводит к изменению гидродинамических характеристик сверхразветвленного полимера. Данные рис. 1 и табл. 2 показывают, что при этом возрастают как абсолютные значения гидродинамических параметров, так и наклон зависимостей типа Марка—Куна. Действительно, при удлинении линейных цепей возрастает асимметрия формы макромолекулы и увеличивается их размер.

Последнее иллюстрирует рис. 3, на котором значения гидродинамических радиусов макромолекул ПКС-У (R_{h-11}) и ПКС-А (R_{h-3}) и их отношения R_{h-11}/R_{h-3} отложены в зависимости от числа ветвей $N_{\text{ветв}}$. Под ветвью понимаются структурные элементы двух типов: внутренние цепи, т.е. линейные фрагменты от одного центра ветвления до другого; концевые цепи, т.е. линейные участки от центра ветвления до группы

$=\text{CH}_2$. Тогда сверхразветвленную макромолекулу можно представить как структуру, построенную из линейных сегментов, или ветвей. Отметим, что при сопоставлении свойств сверхразветвленных макромолекул, различающихся длиной линейных цепей, анализ зависимостей физических характеристик от числа ветвей $N_{\text{ветв}}$ нагляднее, чем обсуждение зависимостей от ММ, поскольку при этом учитывается различие в ММ повторяющихся звеньев. Такое построение более удобно и по сравнению с зависимостями от степени полимеризации P , поскольку мы имеем дело с более простым по форме фрагментом макромолекулы. В частности, учесть искривление линейной цепочки легче, чем изменение формы V-образного повторяющегося звена.

При фиксированном $N_{\text{ветв}}$ гидродинамические размеры макромолекул ПКС-У превосходят соответствующие характеристики ПКС-А (рис. 3). Если предположить, что цепи между центрами ветвления имеют полностью вытянутую плоскую *транс*-конформацию, то можно показать, что размеры макромолекул ПКС-У и ПКС-А должны различаться в ~ 3 раза, т.е. $R_{h-11}/R_{h-3} \sim 3$. Учитывая, что экспериментальные значения $R_{h-11}/R_{h-3} < 2.5$, можно предположить, что конформация ветвей в макромолекулах сравниваемых полимеров различается. Вероятно, в ПКС-У в цепях между точками ветвления реализуется значительное количество *гош*-изомеров, и цепи имеют конформацию изогнутого стержня, в то время как в макромолекулах ПКС-А между точками ветвления преобладают *транс*-цепи.

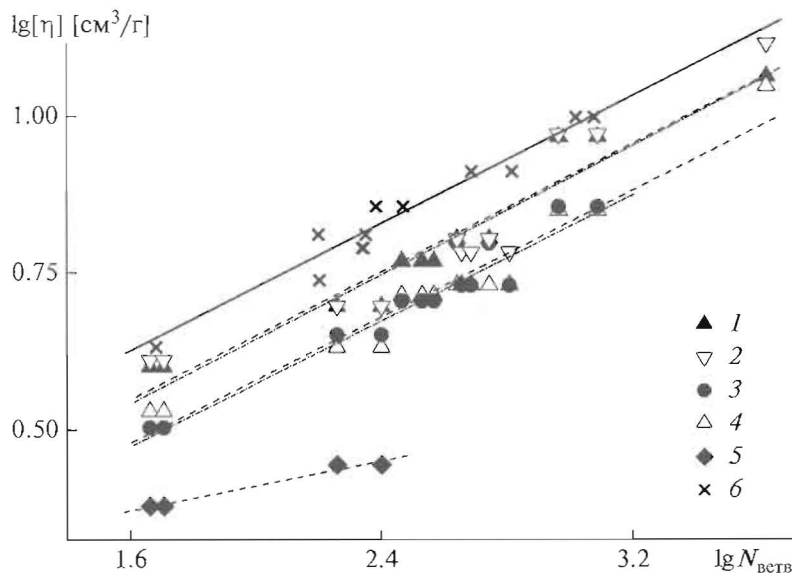


Рис. 4. Зависимость $[\eta]$ от $N_{\text{ветв}}$ для ПКС-Ф9 в гексафторбензоле (1), метил-трет-бутиловом эфире (2), хлороформе (3), ТГФ (4), толуоле (5) и для ПКС-А в гексане (6).

Качественное подтверждение последнего заключения получено при исследовании образца ПКС-Б. В температурном интервале 15–60°C его характеристическая вязкость $[\eta]$ практически не изменяется, при этом значение второго вириального коэффициента A_2 возрастает от 0.8×10^{-3} до 1.6×10^{-3} см³ моль/г². Следовательно, при заметном улучшении термодинамического качества раствора размер макромолекул остается постоянным. Одним из объяснений данного факта может быть то, что практически все цепи в сверхразветвленной макромолекуле находятся в полностью вытянутой *транс*-конформации.

Анализ зависимости размеров макромолекул ПКС-У и ПКС-А от их ММ позволяет сделать еще ряд интересных заключений. На рис. 3 видно, что R_{h-11}/R_{h-3} зависит от $N_{\text{ветв}}$. По-видимому, при увеличении ММ исследованных ПКС происходит изменение конформации ветвей, по крайней мере в случае ПКС-У. В низкомолекулярной области ветви этого полимера достаточно сильно изогнуты, и отношение R_{h-11}/R_{h-3} имеет минимальное значение. С ростом ММ значение R_{h-11}/R_{h-3} увеличивается. Вероятно, вследствие стерических взаимодействий цепи выпрямляются. Ослабление зависимости R_{h-11}/R_{h-3} от $N_{\text{ветв}}$ в высокомолекулярной области позволяет предположить, что внутренняя структура макромолекул остается “замороженной”, т.е. конформация внутренних ветвей почти не изменяется, так как стерические препятствия достигают максимума.

Влияние фторсодержащих концевых групп на гидродинамические и конформационные характеристики сверхразветвленных поликарбосианов

Эффективным способом управления свойствами сверхразветвленных полимеров является введение в макромолекулы функциональных групп [7, 8, 43]. Особый интерес представляет получение фторированных производных [23, 44, 45]. Модификация фтором позволяет повысить, в частности, избирательность полимера к растворителям. Поскольку гидродинамические характеристики определяются размерами, формой и плотностью макромолекул, модификация структуры может вызвать заметные изменения в поведении сверхразветвленных полимеров в растворах. Поэтому мы изучили ПКС-А, фторированный по концевым группам (ПКС-Ф9). Исследования проводили в наборе растворителей (гексафторбензол, метил-трет-бутиловый эфир, хлороформ, ТГФ, толуол), чтобы проследить, как изменяются гидродинамические характеристики сверхразветвленных полимеров в зависимости от термодинамического качества растворителя.

На рис. 4 приведены данные для фторированного и исходного ПКС. Видно, что характеристическая вязкость ПКС-Ф9 изменяется при переходе от растворителя к растворителю. Наибольшие значения $[\eta]$ получены в гексафторбензоле и метил-трет-бутиловом эфире. В хлороформе и ТГФ наблюдается небольшое уменьшение величины $[\eta]$, а самые низкие значения зафиксированы в толуоле. Отметим, что характеристическая

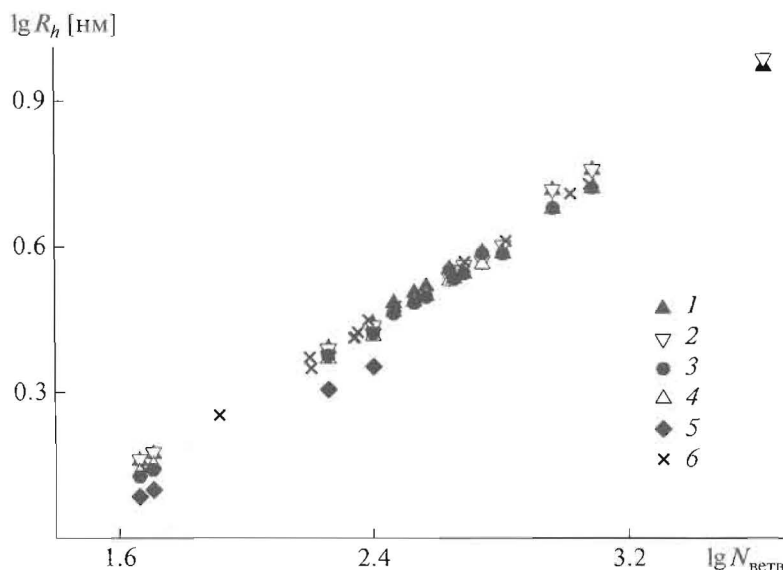


Рис. 5. Зависимость R_h от $N_{\text{ветв}}$ для ПКС-Ф9 в гексафторбензоле (1), метил-*трет*-бутиловом эфире (2), хлороформе (3), ТГФ (4), толуоле (5) и для ПКС-А в гексане (6).

вязкость ПКС-А практически одинакова в растворах в гексане, декане и хлороформе [26].

Существенно, что в хороших растворителях при фиксированном числе ветвей значения $[\eta]$ ПКС-Ф9 заметно ниже, чем для ПКС-А. Уменьшение величины $[\eta]$ может быть вызвано изменением размеров, формы и плотности макромолекул. Чтобы понять, какой из факторов имеет наибольшее значение, прежде всего сравним показатели степени a в уравнении Марка–Куна (табл. 2). Они не изменяются в ряду наиболее хороших растворителей (второй вириальный коэффициент $A_2 \geq 0$), и, главное, практически совпадают с величиной $a = 0.27$ для ПКС-А. Соответственно можно заключить, что форма макромолекул ПКС-Ф9 в указанных растворителях близка к форме ПКС-А. В толуоле ($A_2 < 0$) показатель степени заметно меньше ($a = 0.10$), что, в частности, свидетельствует об уменьшении асимметрии формы макромолекул ПКС-Ф9 в этом растворителе.

Сопоставление размеров макромолекул ПКС-Ф9 и ПКС-А мы проводим в терминах гидродинамического радиуса R_h . В термодинамически лучших из использованных растворителей (гексафторбензоле, метил-*трет*-бутиловом эфире, хлороформе и ТГФ) размер макромолекул ПКС-Ф9 совпадает. При этом размер макромолекул фторированного и исходного полимеров оказался одинаковым (рис. 5). Следовательно, введение в макромолекулы массивных концевых групп не сопровождается существенным изменением гидродинамических размеров макромолекул сверхразветвленного полимера.

Это означает, что уменьшение характеристической вязкости обусловлено главным образом изменением плотности макромолекул, т.е. увеличением доли полимерного вещества в объеме, занимаемом молекулой в растворе. Качественно в пользу данного заключения свидетельствует уменьшение удельного парциального объема $\bar{v}$ от 1.09 для ПКС-А до 0.87 см³/г для ПКС-Ф9.

Изменение гидродинамического поведения ПКС-Ф9 в толуоле можно объяснить компактизацией макромолекул, увеличением их плотности и уменьшением асимметрии их формы. Это может быть связано с различным термодинамическим качеством толуола по отношению к карбосилановой или фторированной составляющим макромолекулы: он хороший для первой и плохой для второй. Наблюдаемое изменение формы молекулярного клубка, по-видимому, невелико, поскольку и в хороших растворителях она незначительно отличается от сферической.

Влияние термодинамического качества растворителя на гидродинамические и конформационные характеристики сверхразветвленных полимеров проанализировано также на примере ПКС с массивными фторированными концевыми группами — ПКС-Ф13. Увеличение содержания фтора приводит к изменению растворимости. Как и ПКС-Ф9, рассматриваемый полимер достаточно хорошо растворим в гексафторбензоле и метил-*трет*-бутиловом эфире, однако ТГФ становится для ПКС-Ф13 плохим растворителем, а в хлороформе (θ-растворитель для ПКС-Ф9 при 21°C) и толуоле он не растворяется.

Наблюдается и изменение гидродинамического поведения ПКС-Ф13 по сравнению с менее

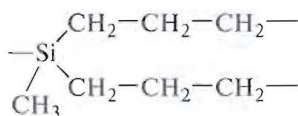
фторированным ПКС. Во-первых, характеристическая вязкость ПКС-Ф13 зависит от термодинамического качества растворителя, уменьшаясь при переходе от гексафторбензола ($[\eta] = 6.1 \text{ см}^3/\text{г}$) и метил-*трет*-бутилового эфира ($5.8 \text{ см}^3/\text{г}$) к ТГФ ($4.4 \text{ см}^3/\text{г}$). Во-вторых, и это более существенно, в одном и том же растворителе характеристическая вязкость ПКС-Ф13 ниже, чем ПКС-Ф9. Для последнего в соответствии с данными рис. 4 при том же числе ветвей $N_{\text{ветв}}$ следует ожидать $[\eta] = 7.9 \text{ см}^3/\text{г}$ в гексафторбензоле и метил-*трет*-бутиловом эфире и $6.6 \text{ см}^3/\text{г}$ в ТГФ.

Что касается гидродинамических размеров, то в термодинамически хороших растворителях R_h макромолекул сравниваемых полимеров практически совпадают: $\approx 4.8 \text{ нм}$ для ПКС-Ф13 и ≈ 4.9 для ПКС-Ф9. Некоторое уменьшение размеров макромолекул ПКС-Ф13 наблюдается в термодинамически плохом растворителе ТГФ, в котором $R_h \approx 4.3 \text{ нм}$.

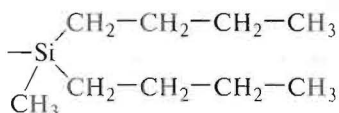
Следовательно, приведенные данные подтверждают вывод, что изменение гидродинамических характеристик при вариации химического строения концевых групп обусловлено главным образом изменением плотности макромолекул в растворе. При этом, как указывалось выше, имеет место качественное соответствие с изменением значения удельного парциального объема: чем ниже $\bar{v}$, тем меньше $[\eta]$ раствора ПКС ($\bar{v} = 0.80 \text{ см}^3/\text{г}$ для ПКС-Ф13).

Влияние регулярности ветвления на свойства разветвленных макромолекул

Образец ПКС-Б получен путем "присоединения" ко всем аллильным группам ПКС-А групп $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$. В результате по составу мономерных звеньев он радикально отличается от ПКС-А. Его макромолекулы содержат только дендритные



и концевые



звенья, а линейные звенья отсутствуют. Соответственно, согласно формулам (1) и (2), получаем, что степень ветвления образца ПКС-Б равна единице, т.е. такая же, как у дендримеров.

По набору мономерных звеньев ПКС-Б практически полностью идентичен карбосилановому дендримеру с бутильными концевыми группами (Д-Б), исследованному в работе [33]. Основное

отличие в их структуре заключается в том, что точки ветвления в дендримере распределены по объему макромолекул в строго определенном порядке, в то время как для сверхразветвленного полимера характерно случайное распределение. В связи со сказанным представляется интересным сопоставить свойства ПКС-Б с поведением не только исходного сверхразветвленного ПКС-А, но и дендримера Д-Б.

Прежде всего отметим, что характеристическая вязкость ПКС-Б практически не меняется при изменении качества растворителя. Примечательно, что значения $[\eta]$ совпадают в хорошем и θ -растворителях — гексане и хлороформе. Это отличает данный образец от обсуждавшихся выше ПКС с фторированными концевыми группами. С другой стороны, для исходного ПКС-А [26] величины характеристической вязкости в разных растворителях также совпадают в пределах экспериментальной ошибки.

Наиболее важно то, что при одинаковой степени полимеризации значения $[\eta]$ для образцов ПКС-Б и ПКС-А близки ($8.5 \text{ см}^3/\text{г}$ в гексане) и много больше, чем для дендримера.

Подобная закономерность наблюдается и для гидродинамических размеров макромолекул сравниваемых полимеров. При фиксированном числе мономерных звеньев значения R_h для сверхразветвленных полимеров ПКС-Б и ПКС-А различаются менее чем на 8% (3.9 ± 0.1 и 4.2 нм соответственно). В то же время гидродинамический радиус молекул дендримера Д-Б меньше в 1.3 раза.

Таким образом, представленные результаты позволяют заключить, что по гидродинамическому и конформационному поведению сверхразветвленный ПКС со степенью ветвления, равной единице, гораздо ближе к сверхразветвленным полимерам со степенью ветвления 0.5, чем к дендримеру. Следовательно, при прочих равных условиях (химическое строение мономерных единиц, ММ, степень ветвления) гидродинамические свойства разветвленных полимеров в значительной мере определяются регулярностью ветвления. Статистическое распределение центров ветвления по объему макромолекулы даже при $DB = 1$ приводит к тому, что гидродинамические свойства такого полимера существенно отличаются от таковых для дендримера — разветвленного полимера с регулярной структурой.

Данное различие обусловлено изменением конформации при переходе от дендримера к сверхразветвленному полимеру с $DB = 1$. Учитывая высокие по сравнению с дендримером значения $[\eta]$ и R_h , можно полагать, что макромолекулы ПКС-Б, как и исходного ПКС-А, имеют более "рыхлую" структуру, т.е. меньшую плотность полимерного вещества в объеме, занимаемом ими в

растворе. Они также, вероятно, характеризуются большей геометрической асимметрией, чем молекулы дендримера. Однако, чтобы делать более строгие выводы о форме макромолекул ПКС-Б, необходимы дополнительные исследования, например установление зависимостей типа Марка–Куна для гидродинамических параметров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных при исследовании влияния ММ, размера повторяющегося звена и химического строения концевых групп на поведение сверхразветвленных поликарбосилов в разбавленных растворах позволяет сделать следующие выводы.

Макромолекулы сверхразветвленных полимеров имеют относительно компактные размеры, высокую плотность полимерного вещества в объеме, который они занимают в растворе. По этому показателю они стоят между линейными полимерами и дендримерами. Асимметрия их формы ниже, чем для линейных полимеров, но выше, чем для дендримеров. Особенности конформации определяют гидродинамическое поведение сверхразветвленных полимеров, что проявляется в изменении по сравнению с линейными и дендримерными системами как абсолютных значений гидродинамических параметров, так и характера их зависимости от ММ.

Сопоставление свойств ПКС, различающихся длиной цепей между точками ветвления, показало, что конфигурация ветвей зависит от их длины и ММ сверхразветвленного полимера. Конформация коротких цепей близка к палочкообразной, а длинные ветви, в которых реализуется значительное число *gauche*-изомеров, более или менее изогнуты. При увеличении ММ вследствие нарастания стерических препятствий средняя свернутость ветвей уменьшается, а внутренняя структура высокомолекулярных сверхразветвленных макромолекул оказывается, вероятно, “замороженной”, т.е. в ней затруднены конформационные переходы.

В термодинамически лучших из использованных нами растворителях макромолекулы фторированного и исходного ПКС имеют близкую форму и практически одинаковый размер. Изменение гидродинамических характеристик при введении фторированных групп обусловлено главным образом увеличением плотности молекулярного клубка в растворе, о чем, в частности, свидетельствует уменьшение удельного парциального объема. В плохих растворителях изменения гидродинамических свойств модифицированных фтором ПКС вызваны компактизацией молекул и уменьшением асимметрии их формы в результате ухода внутрь молекулярного клубка фторированных групп.

Помимо степени ветвления на конформацию и гидродинамические свойства разветвленных полимеров существенное влияние оказывает регулярность структуры их макромолекул. В дендримере реализуется строгая закономерность в расположении точек ветвления в пространстве, что обеспечивает компактные размеры макромолекул и малую асимметрию их формы. Для сверхразветвленных полимеров даже с максимальной степенью ветвления имеет место случайное распределение по объему макромолекулы дендритных и концевых мономерных звеньев. Соответственно изменяется конформация: увеличивается асимметрия формы и уменьшается плотность макромолекул. Это обуславливает заметное отличие гидродинамических свойств сверхразветвленных полимеров с $DB = 1$ по сравнению с дендримерами. При фиксированной степени полимеризации существенно возрастают значения характеристической вязкости и коэффициента поступательного трения макромолекул. По гидродинамическому поведению полимер с $DB = 1$ оказывается гораздо ближе к сверхразветвленным полимерам с $DB = 0.5$, чем к дендримерам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. № 11. P. 5924.
2. Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules / Ed. by F. Ciardelli, S. Penczek. Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2004.
3. Ishizu K., Tsubaki K., Mori A., Uchida S. // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. № 1. P. 27.
4. Yates C.R., Hayes W. // Eur. Polym. J. 2004. V. 40. № 7. P. 1257.
5. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
6. Voit B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 13. P. 2679.
7. Inoue K. // Progr. Polym. Sci. 2000. V. 25. № 4. P. 453.
8. Silicon-Containing Dendritic Polymers / Ed. by P.R. Dvornic, M.J. Owen. The Netherlands: Springer, 2009. V. 2.
9. Kim Y.H., Webster O.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.
10. Trollsås M., Kelly M.A., Claesson H., Siemens R., Hedrick J.L. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 15. P. 4917.
11. Drohmann C., Möller M., Gorbatshevich O.B., Muzafarov A.M. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2000. V. 38. № 4. P. 741.
12. Ishizu K., Mori A. // Polym. Int. 2001. V. 50. № 8. P. 906.
13. Mori H., Seng D.C., Lecher H., Zhang M., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 25. P. 9270.
14. Ishizu K., Shibuya T., Mori A. // Polym. Int. 2002. V. 51. № 5. P. 424.

15. Fang K., Xu Zh., Jiang X., Zhang X., Fu Sh. // Polym. Bull. 2008. V. 60. № 4. P. 533.
16. Власов Г.П., Тарасенко И.И., Панкова Г.А., Ильина И.Е., Воробьев В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1559.
17. de Luca E., Richards R.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. V. 41. № 12. P. 1339.
18. Burchard W. // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113.
19. Lederer A., Voigt D., Clausnitzer S., Voit B. // J. Chromatogr. A. 2002. V. 976. № 1-2. P. 171.
20. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
21. Музафаров 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.
22. Белов Н.А., Шереметьева Н.А., Ямпольский Ю.П., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 5. С. 775.
23. Шумилкина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИСПМ РАН, 2006.
24. Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M.J. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 12. P. 4583.
25. Hölter D., Burgath A., Frey H. // Acta Polymerica. 1997. V. 48. № 1-2. P. 30.
26. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Тарасова Э.В., Шумилкина Н.А., Филиппов А.П., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2157.
27. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Потапова Д.В., Филиппов А.П., Шумилкина Н.А., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 9. С. 1655.
28. Тарабукина Е.Б., Шпырков А.А., Тарасова Э.В., Амирова А.И., Филиппов А.П., Шереметьева Н.А., Музафаров А.М. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 196.
29. Амирова А.И., Беляева Е.В., Тарабукина Е.Б., Шереметьева Н.А., Музафаров А.М., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. С. 2010. Т. 52. № 7. С. 1304.
30. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
31. Polymer Handbook / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut. New York: Wiley, 1975.
32. Zhang G.-B., Kong J., Fan X.-G., Li X.-G., Tian W., Huang M.R. // Appl. Organomet. Chem. 2009. V. 29. № 7. P. 277.
33. Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В., Музафаров А.М. // Изв. РАН. Сер. хим. 2004. № 11. С. 2484.
34. Scherrenberg R., Coussens B., Vliet P., Edouard G., Brackman J., Brabander E. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 2. P. 456.
35. Лезов А.В., Мельников А.Б., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Новицкая М.Е., Бойко Н.И., Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Шibaев В.П., Рюмцев Е.И., Музафаров А.М. // Докл. РАН. 2001. Т. 381. № 1. С. 69.
36. Rietveld I.B., Smith J.A.M. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 14. P. 4608.
37. Mourey T.H., Turner S.R., Rubinstein M., Frechet J.M.J., Hawker C.J., Wooley K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 9. P. 2401.
38. Цветков В.Н., Кленин С.И. // Докл. АН СССР. 1953. Т. 88. № 1. С. 49.
39. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
40. Шпырков А.А., Тарасенко И.И., Панкова Г.А., Ильина И.Е., Тарасова Э.В., Тарабукина Е.Б., Власов Г.П., Филиппов А.П. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 3. С. 377.
41. Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Неподобьев С.А., Jumel K., Harding S.E. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 12. С. 2056.
42. Антонов Е.А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. СПб: СПбГУ, 2004.
43. Музафаров А.М., Ребров Е.А. // Высокомолек. соед. С. 2000. Т. 42. № 11. С. 2015.
44. Johns K., Stead G. // J. Fluorine Chem. 2000. V. 104. № 1. P. 5.
45. Willoughby B.G., Banks R.E. // Encyclopedia of Advanced Materials / Ed. by D. Bloor, R.J. Brook, M.C. Flemings, S. Mahajan. Oxford: Pergamon Press, 1994.