

УДК 678.01 : 53 + 678.84

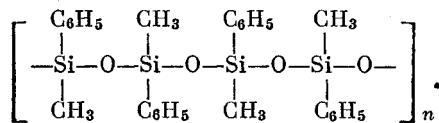
ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ
ЛИНЕЙНЫХ И ЦИКЛОЛИНЕЙНЫХ ФЕНИЛСИЛОКСАНОВ*В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов,
В. И. Пахомов, С. Е. Якушина*

В недавно опубликованной работе [1] сообщалось о синтезе и полимеризации циклических фенилсилесквиоксанов, на основе которых был получен высокомолекулярный продукт, растворимый в ряде органических растворителей. Можно было ожидать, что полученный полимер имеет циклолинейную «двухтяжевую» структуру [2] с высокой степенью упорядоченности и жесткости молекулярного скелета.

В настоящей работе с целью получения количественных данных о жесткости и упорядоченности молекулярных цепей циклолинейного полифенилсилоксана (ЦЛФ) исследуются гидродинамические и оптические свойства его растворов, а также растворов некоторых линейных полидиметилфенилсилоксанов (МФС). В качестве основной характеристики упорядоченности и жесткости молекулярной структуры используется оптическая анизотропия молекул [3] исследуемых полимеров.

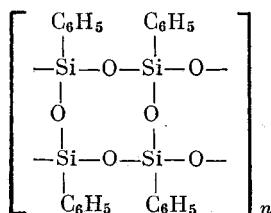
Образцы и методика

Исследуемые образцы МФС отличались степенью замещения метильных групп на фенильные в соответствии с формулой повторяющегося звена цепи



Кроме полностью замещенного полимера S-4, представленного структурной формулой (степень замещения 100%), изучались образцы S-2 и S-1, степени замещения которых составляли соответственно 50 и 25% (см. 2-й столбец таблицы).

Циклолинейный полимер ЦЛФ, структурная формула которого, вероятно, имеет вид:



растворялся в бензоле, хлороформе и бромоформе.

В 3-м столбце таблицы приведены показатели преломления образцов n_d , определенные методом поляризационного интерферометра [4]. Значения n_d растут линейно с увеличением степени замещения.

Образец	Степень замещения, %	n_k	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	Растворитель	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$[\eta]/[\eta] \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{см}^3$	S	$\Delta a \cdot 10^{25}, \text{см}^3$
ПДМС [5]	0	1,403	1800	Бензин	3,3	0,37	+4,7	5	+0,94
МФС [5]	10	1,427	600	То же	1,4	-0,20	-2,3	5	-0,46
МФС, S-1	25	1,454	130	Бензол	0,67	-0,70	-13,6	5	-2,72
МФС, S-2	50	1,491	60	То же	0,50	-2,1	-25,5	5	-5,1
МФС, S-4	100	1,550	40	» »	0,13	-6,1	-85,5	5	-17
	100	1,580	200	Хлороформ	1,6	-116	-1950	от 58	-40
ЦЛФ				Бромоформ	1,0	-173		до 45	
ПС [3]	--	--	--	—	--	--	-145	8	-18

Седиментационный анализ растворов в ультрацентрифуге показал, что все исследуемые полимеры имели широкое молекулярновесовое распределение. Измерение коэффициентов диффузии и использование максимумов седиментационных диаграмм в бензольных растворах позволили определить средние молекулярные веса M_{SD} образцов. Полученные данные приведены в 4-м столбце таблицы.

Вискозиметрические измерения были проведены со стандартными капиллярами вискозиметрами с использованием бензола в качестве растворителя для всех образцов МФС. Для ЦЛФ измерения проводили в хлороформе и бромоформе. Полученные характеристические вязкости $[\eta]$ приведены в 6-м столбце таблицы.

Для определения оптической анизотропии молекул был использован метод двойного лучепреломления в потоке. Применялся динамооптиметр с внутренним ротором [3] длиною 3 см. Все измерения были проведены при 21°.

Экспериментальные данные

В растворах всех образцов МФС было обнаружено двойное лучепреломление в потоке Δn , отрицательное по знаку. На рис. 1, а представлены величины удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ бензольных растворов МФС при различных концентрациях c (g — градиент скорости потока,

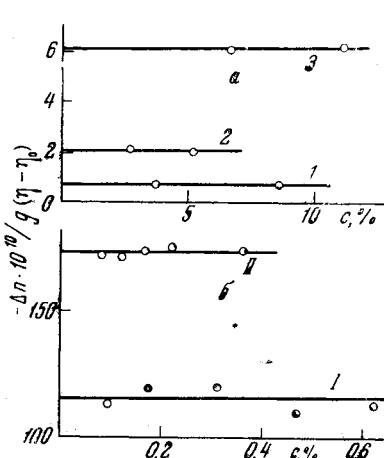


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельной анизотропии $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$: а — растворов МФС: 1 — МФС-1; 2 — МФС-2; 3 — МФС-4; 6 — растворов ЦЛФ в хлороформе (I) и бромоформе (II)

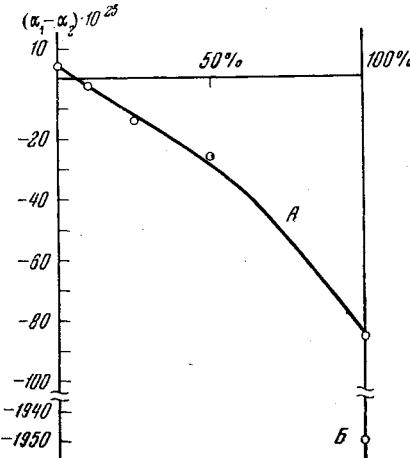


Рис. 2. А — зависимость сегментной анизотропии МФС от степени замещения метильных групп на фенильные; Б — сегментная анизотропия ЦЛФ

η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно). Значения $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ для одного и того же образца практически не зависят от концентрации, что указывает на отсутствие заметного влияния анизотропии макроформы [3] в наблюдаемом двойном лучепреломлении. Отношения характеристических величин двойного лучепреломления и вязкости $[\eta] / [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ представлены в 7-м столбце таблицы. Ве-

личины $[n] / [\eta]$ различны у различных образцов и по абсолютной величине возрастают с увеличением степени замещения метильных групп на фенильные.

Для сравнения в таблице представлены данные, полученные в работе [5] для полидиметилфенилсилоксана (ПДМФС) со степенью замещения метильных групп 10% и для незамещенного полидиметилсилоксана (ПДМС).

На рис. 1, б представлены значения $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ для растворов ЦЛФ в хлороформе и бромоформе при разных c . Отсутствие концентрационной зависимости и в этом случае означает отсутствие влияния эффекта макроформы.

Двойное лучепреломление ЦЛФ в обоих растворителях также отрицательно по знаку и весьма велико по абсолютной величине, превосходя анизотропию образцов МФС в десятки и сотни раз. Это обстоятельство имеет фундаментальное значение для характеристики структуры циклического полимера.

Обсуждение результатов

Характеристическая величина $[n]$ двойного лучепреломления, наблюдаемого в потоке раствора цепного полимера, является суммой трех эффектов: собственной анизотропии $[n]_i$, макроформы $[n]_f$ и микроформы $[n]_{fs}$ [3]:

$$[n] = [n]_i + [n]_f + [n]_{fs}. \quad (1)$$

При этом для гауссовых цепей:

$$[n]_i = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta](\alpha_1 - \alpha_2), \quad (2)$$

$$[n]_f = \frac{0,058\Phi(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2}{\pi\rho^2 N_A R T n_s^3} M, \quad (3)$$

$$[n]_{fs} = \frac{(n_s^2 + 2)^2(n_k^2 - n_s^2)^2}{90RTn_s^3\rho} [\eta]M_0S. \quad (4)$$

Здесь n_s и n_k — показатели преломления растворителя и полимера соответственно, ρ — плотность полимера, M_0 — молекулярный вес мономерного звена макромолекулы, коэффициент Флори $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$, S — число мономерных звеньев в статистическом сегменте молекулярной цепи, $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность главных поляризуемостей сегмента. Две последние величины характеризуют жесткость и собственную анизотропию цепной молекулы.

Используя значения n_k , n_s и M и формулу (3), легко показать, что для всех исследованных нами систем полимер — растворитель величина $[n]_f$ мала по сравнению с $[n]_i$ и может не приниматься во внимание. То же самое относится к эффекту микроформы $[n]_{fs}$ для всех образцов полидиметилфенилсилоксанов в применявшихся растворителях, а также для циклонинейного полимера ЦЛФ в бромоформе ($n_s = 1,59$), где разность $n_k - n_s$ достаточно мала. Поэтому в указанных случаях экспериментальные значения $[n] = [n]_i$ позволяют по формуле (2) вычислить собственную сегментную анизотропию цепи ($\alpha_1 - \alpha_2$). Полученные таким образом значения $\alpha_1 - \alpha_2$ представлены в 8-м столбце таблицы. Здесь же для сравнения приведены соответствующие данные для полистирола [3].

Отрицательная анизотропия линейных цепей с силоксановым скелетом (МФС) монотонно возрастает с увеличением числа фенильных циклов в боковых группах, что иллюстрирует рис. 2. В принципе такое изменение можно было бы приписать как возрастанию средней разности поляризуе-

мостей Δa мономерного звена цепи, так и увеличению ее скелетной жесткости (т. е. числа S) в соответствии с равенством:

$$a_1 - a_2 = S\Delta a. \quad (5)$$

Однако, как показывает опыт [6], равновесная гибкость цепей МФС в растворе меняется сравнительно слабо с изменением степени замещения метильных групп фенильными. Поэтому в первом приближении для всех линейных полисилоксанов можно принять S одинаковым и равным 5 [5–7]. Отсюда получаем значения Δa , представленные в 10-м столбце таблицы.

Средняя разность поляризумостей мономерного звена цепи МФС при значительных степенях замещения практически определяется долей, вносимой анизотропией фенильной боковой группы, поскольку анизотропия связей основной цепи Si—O мала [5]. Но эта доля зависит от характера вращения (или ориентации) плоскости фенильного цикла относительно направления основной цепи [3, 5]. Поэтому возрастание отрицательной анизотропии Δa со степенью замещения, несколько более быстрое, чем по линейной закономерности (рис. 2), может быть объяснено параллельным увеличением заторможенности вращения фенильных циклов с преимущественной ориентацией их плоскостей под большими углами к направлению основной цепи.

В связи с этим интересно сопоставление оптических свойств полностью замещенного образца S-4 и полистирола, поскольку в обоих этих полимерах на две валентные связи основной цепи приходится боковой фенильный цикл, ответственный за анизотропию молекулы. Отрицательная сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ полистирола значительно больше анизотропии S-4, что, очевидно, вызвано большей скелетной жесткостью его основной цепи ($S = 8$). В то же время анизотропия мономера ($-17; -18 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$) для обоих полимеров практически одинакова, что указывает на близкую степень вращательной заторможенности их боковых фенильных групп.

Сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ циклонейного полимера по абсолютному значению весьма велика, более чем на порядок отличаясь от анизотропии полистирола. Она в несколько раз превосходит сегментную анизотропию даже столь жестких молекулярных цепей, как производные целлюлозы [3], и по порядку величины сравнима с анизотропией молекул синтетических полипептидов с упорядоченной вторичной α -спиральной структурой [8]. Этот факт указывает на высокую степень жесткости и упорядоченности структуры молекул ЦЛФ.

В то же время отрицательный знак анизотропии свидетельствует о том, что источником ее и в этом случае являются фенильные кольца, составляющие боковые группы молекул. Для решения вопроса о том, в какой мере большую величину $a_1 - a_2$, полученную для ЦЛФ, можно приписать заторможенности вращения фенильных групп или упорядоченности ее основной цепи, следует оценить скелетную жесткость последней. Это можно сделать, используя эффект микроформы, наблюдаемый в растворах ЦЛФ в хлороформе. Сравнение величин $[n] / [\eta]$, полученных для растворов ЦЛФ в хлороформе и бромоформе (7-ой столбец таблицы) и использование формул (1) и (2) дает для эффекта микроформы $[n]_{fs} / [\eta] = 38 \cdot 10^{-10}$. Подставляя эту величину в формулу (4) и используя данные таблицы и значения $n_s = 1,446$ (хлороформ), $\rho = 1,37$ и $M_0 = 258$ (в соответствии со структурой мономера $(\text{SiOC}_6\text{H}_5)_2\text{O}$, получаем для числа мономерных звеньев в сегменте двухцепной молекулы ЦЛФ значение $S = 45$.

Величину S можно оценить также из гидродинамических данных, используя значение характеристической вязкости $[\eta]$ полимера в хлороформе и полагая, что статистические размеры молекул ЦЛФ, хотя бы в грубом приближении, можно вычислить по формуле (6), основанной на

статистике Куна [9] и теории вязкости Флори [10] для гауссовых цепей:

$$S = \frac{M_0}{\lambda} \left(\frac{[\eta]}{\Phi} \right)^{2/3} \frac{1}{M^{1/3}}. \quad (6)$$

Здесь λ — длина мономерного звена в направлении полностью вытянутой (без деформации валентных углов) молекулярной цепи.

Полагая для силоксановой цепи $\lambda = 2,5 \cdot 10^{-8}$ см [2] и используя данные таблицы, находим по (6): $S = 58$.

Принимая во внимание грубость сделанной оценки, согласие между результатами, полученными из оптических и гидродинамических данных, следует считать, по крайней мере, удовлетворительным.

Сопоставление данных 9-го столбца таблицы показывает, что величина S , являющаяся количественной мерой жесткости цепной молекулы, увеличивается в десять раз при переходе от структуры линейных силоксановых цепей к структуре циклонинейных.

Такое большое повышение жесткости линейных цепных молекул представляется совершенно необычным в практике химического синтеза высокомолекулярных соединений. Очевидно, оно является следствием двухцепного строения ЦЛФ и имеет аналогии лишь в области биологических полимеров, где жесткая форма молекул стабилизирована внутримолекулярными водородными связями (полипептиды, нуклеиновые кислоты).

Используя значение $S = 50$ и величину $\alpha_1 - \alpha_2$ (8-й столбец таблицы), можно по формуле (5) определить разность главных поляризуемостей мономерного звена Δa циклонинейного полимера. Полученное таким образом значение $\Delta a = -40 \cdot 10^{-25}$ см³ для ЦЛФ лишь вдвое превышает анизотропию мономерного звена полностью замещенного МФС или полистирола. Если при этом учесть, что при двухтяжевой структуре молекулы на каждый мономер приходится по две фенильные группы, то окажется, что средняя анизотропия, вносимая в мономерное звено одним ароматическим циклом, близка к величине $-20 \cdot 10^{-25}$ см³ и мало отличается у линейных и циклонинейного полифенилсилоксанов. Это значит, что перечные кислородные связи, скрепляющие двухцепную молекулу и этим резко повышающие жесткость ее скелета, слабо влияют на вращательную подвижность боковых фенильных групп. С другой стороны, тот факт, что величина Δa для ЦЛФ вдвое больше соответствующего значения для полистирола и МФС, можно рассматривать как прямое доказательство двухцепного строения молекул фенилсилесквиоксана, соответствующего структурной формуле, представленной в начале этой статьи.

В заключение заметим, что полученные данные о гибкости молекул циклонинейного полимера (т. е. о величине S) не могут претендовать на большую количественную точность, поскольку эксперименты проведены с нефракционированным образцом, имеющим широкое молекулярновесовое распределение. Однако общие закономерности, указанные выше и выраженные данными таблицы, не вызывают сомнений и в последующем будут подтверждены при исследовании ряда узких фракций в широкой области молекулярных весов.

Авторы выражают благодарность И. Н. Штенниковой и Е. В. Корнеевой за определение молекулярных весов исследованных полимеров.

Выводы

1. Исследованы гидродинамические и динамооптические свойства растворов циклонинейного полифенилсилоксана (ЦЛФ), а также растворов линейных полидиметилфенилсилоксанов (МФС), отличающихся степенью замещения метильных групп на фенильные. Полученные экспериментальные данные используются для определения оптической анизотропии и жесткости молекул исследованных полимеров.

2. Отрицательная сегментная анизотропия молекул МФС практически определяется вкладом, вносимым ароматическими циклами цепи, и монотонно возрастает с увеличением степени замещения метильных групп на

фенильные. Это возрастание не сопровождается заметным изменением скелетной жесткости основной цепи и пропорционально увеличению средней оптической анизотропии мономерного звена Δa , которое возрастает (по абсолютной величине) с увеличением степени замещения несколько быстрее, чем по линейной закономерности, что объясняется параллельным увеличением заторможенности вращения фенильных групп цепи. Для полностью замещенного МФС анизотропия мономера и степень заторможенности фенильных групп мало отличаются от тех же величин для цепей полистирола.

3. Сегментная анизотропия молекул циклонинейного полимера (ЦЛФ) отрицательна и по абсолютному значению весьма велика ($a_1 - a_2 = -2 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$), что является следствием большой скелетной жесткости молекулярной цепи. Число мономерных звеньев в сегменте цепи, вычисленное по гидродинамическим и оптическим экспериментальным данным, оказывается близким к $S = 50$. Эта величина в десять раз больше соответствующего значения, полученного для линейных МФС.

4. Средняя анизотропия, вносимая в мономерное звено цепи одним ароматическим циклом, мало отличается у циклонинейного и линейных полифенилсилоxанов. Это значит, что образование циклической структуры, приводящее к резкому увеличению жесткости основной цепи, практически не влияет на вращательную подвижность боковых фенильных групп.

5. Обнаруженные оптические свойства циклонинейного полимера качественно и количественно соответствуют структуре молекулы, в которой две параллельные фенилсилоxановые цепи скреплены поперечными кислородными связями.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова
Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
22 X 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Г. А. К у р а к о в, Ф. Ф. С у ш е н ц о в а, В. А. М я г к о в, В. А. А в и л о в, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.
2. J. F. B r o w n, J. Polym Sci., A1, 89, 1963.
3. В. Н. Ц в е т к о в, Успехи физич. наук, 81, 51, 1963.
4. В. Н. Ц в е т к о в, Ж. эксперим. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
5. В. Н. Ц в е т к о в, Э. В. Ф р и с м а н, Н. Н. Б о й ц о в а, Высокомолек. соед. 2, 1001, 1960.
6. В. С. С к а з к а, Л. Г. Ш а л ты к о, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
7. P. J. Flory, L. Mandelkern, I. Kinsinger, N. B. Schulz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
8. В. Н. Ц в е т к о в, И. Н. Ш т е н н и к о в а, Е. И. Р ю м ц е в, Г. И. О х р и м е н к о, Высокомолек. соед., 7, 1104, 1965.
9. В. Н. Ц в е т к о в, В. Е. Э с к и н, С. Я. Ф р е н к е л ь, Структура макромолекул в растворах. Изд. «Наука», М., 1964.
10. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Press, N. Y., 1953.

OPTICAL ANISOTROPY AND STRUCTURE OF LINEAR
AND CYCLOLINEAR PHENYLSILOXANE MOLECULES
V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. L. Vinogradov,
V. I. Pakhomov, S. E. Yakushkina

С у м м а г у

Optical anisotropy and rigidity of cyclolinear polyphenylsiloxane (CLP) and linear pelydimethylphenylsiloxanes (MPS) with different degree of substitution of methyl on phenyl groups have been determined by means of dynamic birefringence and viscosity. Negative segmental anisotropy of MPS molecules mainly due to the contribution of aromatic cycles increases on absolute value with growth of the substitution degree somewhat faster than on a linear way owing to the parallel increase of hindrances of phenyl groups rotation. The higher negative segmental anisotropy of CLP molecules correlates with higher equilibrium rigidity of the cyclolinear chains (the number of the monomer units in segment is 50) and corresponds to the structure with two parallel phenylsiloxane chains fastened with crosslinks. At the same time mean anisotropy originated from the aromatic cycle are not much different for CLP and MPS.