

УДК 678.84:678.01:53

**ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ РАСТВОРОВ
ПОЛИДИМИТИЛСИЛМЕТИЛЕНА**

*М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, Л. И. Мекеницкая,
Э. Н. Солова*

В работах Цветкова и его школы [1—3], а также в работах зарубежных авторов [4—6] приведен большой экспериментальный материал и изложены теоретические результаты, относящиеся к использованию эффекта Максвелла для изучения структуры и анизотропии макромолекул. В последние годы опубликованы работы, посвященные исследованию макромолекул кремнийорганических соединений молекулярно-оптическими методами [7, 8] и в том числе методом двойного лучепреломления [9]. Среди высокомолекулярных кремнийорганических соединений большой интерес представляет недавно синтезированный [10] полидиметилсилметилен, являющийся эластомером и представляющий собой структурный аналог полизобутилена. Поэтому целесообразно было исследовать влияние замены четвертичного атома углерода атомом кремния на структурные характеристики макромолекулы, получаемые при изучении оптической анизотропии в потоке.

Объекты и методика исследования

Исследовали образец полидиметилсилметиlena* с характеристиками: плотность $\rho_4^{25} = 0,9093 \text{ г/см}^3$, показатель преломления $n = 1,497$ ($\lambda = 523 \text{ мкм}$), характеристическая вязкость $[\eta]$ при 25° в толуоле $8,3 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ и в *n*-гептане $9,7 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$, молекулярный вес $M_w = 4,2 \cdot 10^6$, средневесовая длина макромолекулы в гептане $(\bar{n}_w)^{1/2} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ и соответственно второй вириальный коэффициент $A_2 = -7,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$ (значения M_w , \bar{n}_w и A_2 , приведенные в этой статье, получены в нашей лаборатории А. Ю. Копшевиком и Э. А. Разумовской методом рассеяния света на приборе ФПС-1). Кроме полидиметилсилметиlena для сравнения исследовался образец полизобутилена: $\rho_4^{25} = 0,9894 \text{ г/см}^3$, $n = 1,506$ ($\lambda = 523 \text{ мкм}$), характеристическая вязкость $[\eta]$ при 25° в толуоле $4,3 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ и в *n*-гептане $7,6 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$, $M_w = 3,3 \cdot 10^6$, $\bar{n}_w^2 = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ (в гептане) и соответственно $A_2 = 8,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$. При определении характеристической вязкости использовали растворы таких концентраций, для которых соблюдалось неравенство $1,2 \leq \eta_c / \eta_0 \leq 1,9$ [11], где η_0 и η_c — вязкость растворителя и раствора.

Двойное лучепреломление измеряли на установке **, состоящей в основном из динамооптиметра, электрического редуктора и оптической части, имеющей некоторые конструктивные отличия от описанных в литературе.

Динамооптиметр представлял собой вариант прибора, описанного в [12, 13], и имел следующие параметры: ширина щели при врачающемся внешнем роторе $0,08 \text{ см}$, радиус ротора $3,53 \text{ см}$ и высота 10 см . Размеры прибора обеспечивали возможность работы в ламинарном режиме. Динамооптиметр, закрепленный в опорном столике, мог посредством микрометрических винтов перемещаться в горизонтальной плоскости. Нижней плоскостью динамооптиметра при помощи вертикальных установочных винтов могло быть придано любое (в пределах малых углов поворота) положение.

* Авторы выражают благодарность Н. С. Наметкину, В. М. Вдовину и В. И. Завьялову за предоставление образца полидиметилсилметиlena.

** Установка была сконструирована по нашим техническим условиям в ЦКБ УП АН СССР конструктором В. С. Андреевым и изготовлена там же.

жение, при котором, однако, точка входа снизу светового пучка в щель динамооптиметра всегда оставалась в одном и том же месте. Это достигалось при помощи сферического опорного шарнира специальной конструкции. Ротор динамооптиметра приводили во вращение снизу. Схема питания электродвигателя обеспечивала изменение числа оборотов в пределах от 20 до 1000 об/мин, а также реверс. Регистрацию числа оборотов производили при помощи малогабаритного тахогенератора. Оптическая часть установки отличалась от ранее описанных расположением полуутеневой пластины (поляризатор, динамооптиметр, полуутеневая пластина, эллиптический слюдянный компенсатор, анализатор), а также закреплением поляризационных призм (сферические шарниры) и нижней части поворотного устройства (опорный подшипник), обеспечивающего постоянство соосности всех оптических деталей при работе с поворотным устройством. Положение оптической оси и разность фаз для исследуемого раствора определяли по полуутеневой схеме Брейса [14, 15], в условиях максимальной чувствительности полуутеневой пластины [16]. Измерения производили визуальным методом со светофильтром с максимумом пропускания при $\lambda = 523 \text{ мкм}$. В работе использовали полуутеневые слюдянные пластины толщиной 0,002–0,004 μ и слюдянный компенсатор, дающий разность хода 0,0203 λ . Динамическую вязкость исследованных растворов измеряли капиллярным вискозиметром типа Уббелоде—Гольде. Все измерения производились при 25° . Растворы предварительно центрифугировали.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 и рис. 2 изображена зависимость двойного лучепреломления Δn (в рассматриваемом случае $\Delta n > 0$) от градиента скорости (g) для растворов полидиметилсилметилен различных концентраций в толуоле

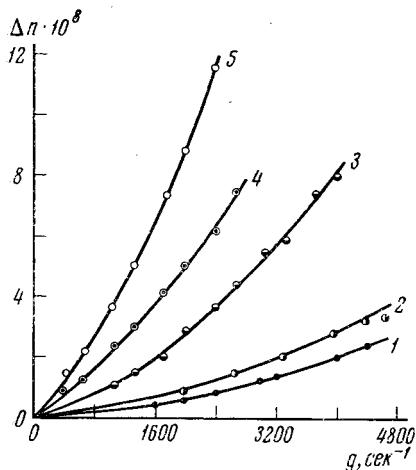


Рис. 1. Зависимость двойного лучепреломления (n) от градиента скорости (g) растворов различных концентраций полидиметилсилметилен в толуоле ($\text{г}/100 \text{ мл}$):

1 — 0,10; 2 — 0,12; 3 — 0,25; 4 — 0,35;
5 — 0,50

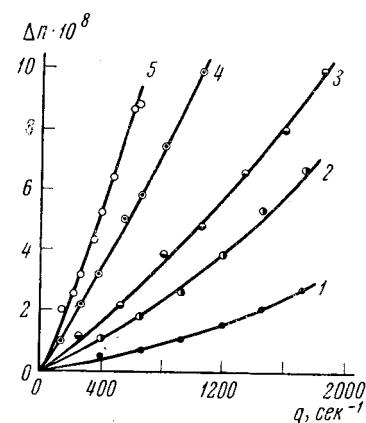


Рис. 2. Зависимость двойного лучепреломления (n) от градиента скорости (g) растворов различных концентраций полидиметилсилметилен в гептане ($\text{г}/100 \text{ мл}$):

1 — 0,100; 2 — 0,172; 3 — 0,254; 4 — 0,344; 5 — 0,516

и n -гептане. Эта зависимость приближенно может быть описана квадратичной функцией. Характеристическую величину двойного лучепреломления $[n] = \lim_{\substack{g \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} (\Delta n / g c \eta_0)$ в толуоле, ввиду равенства показателей пре-

ломления растворителя (n_s) и твердого полидиметилсилметилена (n_k), характеризующую эффект собственной анизотропии $[n]_e$, определяли из экспериментальных данных $\Delta n = f(g)$ методом Петерлина [17], а также изложенным ниже графическим способом. Если справедливо допущение о том, что зависимость $\Delta n = f(g)$ может быть приближенно описана квадратичной функцией, то уравнению $\Delta n / g = f(g)$ должна соответствовать прямая линия, отсекающая на оси ординат отрезок, равный $(\Delta n / g)_{g=0}$. На рис. 3 приведен график зависимости $\Delta n / g = f(g)$ для растворов полидиметилсилметилен разных концентраций в толуоле (за

вычетом анизотропии толуола, для которого было принято $\Delta n / g = 0,79 \cdot 10^{-12}$ сек [3]). По данным, представленным на рис. 3, строился график зависимости $(\Delta n / g c \eta_0)_{g \rightarrow 0} = f(c)$, по которому экстраполяцией (при $c \rightarrow 0$) была определена величина собственной анизотропии $[n]_e = 27 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^2 / \text{г}^2$. По методу Петерлина, из зависимости $\Delta n / g(\eta - \eta_0) = f(g(\eta - \eta_0) / c)$ (рис. 4), экстраполяцией (при $g(\eta - \eta_0) / c \rightarrow 0$) было найдено $[n]_e = 31 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^2 / \text{г}^2$. Указанная зависимость обычно используется при наличии экспериментальных данных, относящихся к широкой области значений напряжений на сдвиг *.

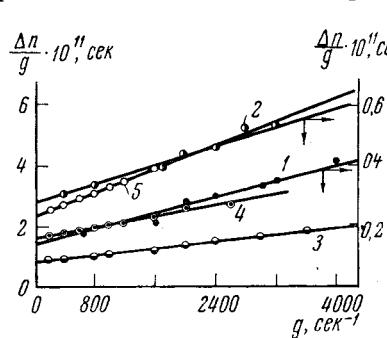


Рис. 3. Зависимость $\Delta n / g$ от градиента скорости (g) для растворов различных концентраций полидиметилсиликремиlena в толуоле ($c/100$ мл):
1 — 0,10; 2 — 0,12; 3 — 0,25; 4 — 0,35;
5 — 0,50

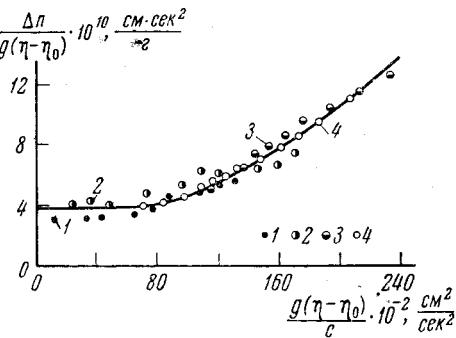


Рис. 4. Зависимость $\Delta n / g(\eta - \eta_0)$ от $g(\eta - \eta_0) / c$ для растворов различных концентраций полидиметилсиликремиlena в толуоле ($c/100$ мл):
1 — 0,10; 2 — 0,12; 3 — 0,25; 4 — 0,50

Сегментная анизотропия $a_1 - a_2$ полидиметилсиликремиlena, вычисленная по величине собственной анизотропии $[n]_e$ и характеристической вязкости $[\eta]$ из соотношения, приведенного, например, в [5], оказалась $a_1 - a_2 = 47 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Для характеристики эффекта формы было изучено двойное лучепреломление растворов полидиметилсиликремиlena в *n*-гептане. Из графика зависимости $(\Delta n / g c \eta_0) = f(c)$ для гептана, полученного в результате обработки экспериментальных данных $\Delta n = f(g)$ указанным выше графическим методом, было найдено, что постоянная Максвелла $[n] = 80 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^2 / \text{г}^2$. Величина $[n]_f$, характеризующая эффект формы макромолекулы в *n*-гептане, определялась по разности $[n]_f = [n] - [n]_e$ [18]. Для этого данные по собственной анизотропии, полученные по измерениям в толуоле, были использованы для расчета собственной анизотропии в *n*-гептане. Было найдено, что для полидиметилсиликремиlena в гептане $[n]_f = 45 \cdot 10^{-8} \text{ см}^4 \cdot \text{сек}^2 / \text{г}^2$. Зная эффект формы $[n]_f$, можно [18, 19] из уравнения

$$[n]_f = \frac{1}{120 \pi \rho^2 R T} \cdot \frac{(n_h^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot f(p) M$$

найти величину $f(p)$, представляющую собой функцию отношения осей (фактор формы p) молекулярного эллипсоида и характеризующую асимметрию формы молекулярного клубка. Для полидиметилсиликремиlena было найдено $f(p) = 21,3$, что по графику зависимости $f(p)$ от p [19] соответствует значению фактора формы $p = 2,28$. Это значение согласуется с выводом теории линейных гауссовых клубков, согласно которой $p = 2-3$ [1]. Величина эффекта формы $[n]_f$ может быть также использо-

* Подобная зависимость для полизобутилена приводится в монографии В. Н. Цветкова, В. Е. Ескина, С. Я. Френкеля [3], стр. 630.

вана для определения постоянной Флори из соотношения [20]

$$[n]_f = \frac{23,7}{45\pi} \frac{1}{kT} \cdot \frac{\Phi}{N^2 \rho^2} \cdot \frac{(n_h^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot M,$$

где, кроме уже известных обозначений, Φ — постоянная Флори; N — число Авогадро; k — постоянная Больцмана. Постоянная Флори, вычисленная из этого соотношения, оказалась равной $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, что хорошо согласуется с литературными данными для большинства линейных гибких макромолекул в хороших растворителях [21].

Обсуждение результатов

Для суждения о структуре и форме макромолекулы полидиметилсилметилена целесообразно провести сравнение ее динамооптических характеристик с характеристиками полизобутилена. Для полизобутилена характеристические величины двойного лучепреломления были вычислены по данным зависимости двойного лучепреломления от градиента скорости для различных концентраций растворов в толуоле и *n*-гептане. Эта зависимость приближенно также может быть описана квадратичной функцией.

В таблице приведены характеристические величины и некоторые константы, полученные при исследовании двойного лучепреломления растворов полизобутилена и полидиметилсилметилена в толуоле и *n*-гептане.

Сравнение полученных молекулярно-оптических и структурных характеристик (сегментная анизотропия $a_1 - a_2$, фактор формы p , постоянная Флори Φ) полидиметилсилметилена и полизобутилена, представляющего собой, как известно (см., например, [22]), гибкую линейную макромолекулу, позволяет считать, что исследованный кремнийорганический аналог полизобутилена также представляет собой гибкую линейную макромолекулу. О величине термодинамической гибкости полидиметилсилметилена можно судить из сопоставления отношения $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2}$, где \bar{h}_0 — среднее расстояние между концами цепи для модели свободного вращения, а \bar{h}_0 — то же, в θ -условиях. Величина \bar{h}_0 была рассчитана по значениям \bar{h}_w и A_2 в хорошем растворителе по формулам, вытекающим из теории [23—25]. Оказалось, что для полидиметилсилметилена $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} = 1,6$, при этом число S мономерных единиц в сегменте равнялось

Характеристические величины и некоторые константы полизобутилена и полидиметилсилметилена

Полимеры	$M \cdot 10^6$	$\frac{[n]_e \cdot 10^{10}}{\frac{c \cdot m \cdot sec^2}{\epsilon}}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \frac{cm^3}{mol^2}$	$\frac{[n] \cdot 10^8}{\frac{cm^4 \cdot sec^2}{\epsilon^2}}$	$\frac{[n]_f \cdot 10^8}{\frac{cm^4 \cdot sec^2}{\epsilon^2}}$	$f(p)$	p	$\Phi \cdot 10^{-23}, mol^{-1}$
Полизобутилен	3,3	3,3	40	58	37	25,2	2,4	2,4
Полидиметилсилметилен	4,2	3,8	47	80	45	21,3	2,3	2,1

$S = 3,9$, тогда как для полизобутилена $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} = 2,1$, а $S = 6,7$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что молекула полидиметилсилметилена обладает значительно большей гибкостью, чем молекула полизобутилена и сравнима с гибкостью молекулы полидиметилсилоксана [9]. Вычисленная из величины $a_1 - a_2$ и S анизотропия мономерного звена $a_{||} - a_{\perp}$ полидиметилсилметилена равна $a_{||} - a_{\perp} = 12 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Как показано в ряде работ [22, 26, 27], анализ экспериментальных значений $a_{||} - a_{\perp}$ позволяет делать некоторые выводы о строении полимерной цепи. Исходя из полной симметрии мономерного звена полидиметилсилметилена и тетраэдрического расположения связей у атома кремния, теоретическое значение $a_{||} - a_{\perp}$, подсчитанное по схеме тензорной

аддитивности поляризуемости связей [28], должно быть равно нулю, также как и для полизобутилена. Однако из экспериментальных данных следует, что для полидиметилсилметилена наблюдается значительная положительная анизотропия, близкая к анизотропии полизобутилена. В связи с тем, что по структуре обе молекулы близки друг к другу, можно допустить, что наблюдаемая на опыте анизотропия у полидиметилсилметилены вызвана теми же причинами, что и в молекуле полизобутилена. В работе [22] высказано предположение о раскрытии валентного угла у атома углерода в транс-цепочке. Можно предположить, что анизотропия в молекуле полидиметилсилметилены также вызвана раскрытием валентного угла у атома кремния. Однако вычисление валентного угла у атома кремния, соответствующего экспериментально наблюдаемой анизотропии $a_{\parallel} - a_{\perp}$ полидиметилсилметилены, невозможно, так как анизотропия связи Si—C неизвестна. Приближенная оценка значения величины анизотропии связи Si—C может быть получена из графика зависимости значений поляризуемости связей атома углерода с другими атомами от длины этих связей отдельно для поляризуемости вдоль связи a_{\parallel} и перпендикулярно связи a_{\perp} . Если принять для длины связи Si—C значение 1,93 Å и использовать данные по поляризуемости и длинам связей, приведенные в [29], то из этого графика приближенно получается, что $a_{\parallel} = 50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, а $a_{\perp} = 30 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Из полученного отсюда значения анизотропии связи Si—C, а также из экспериментально найденного значения анизотропии мономерного звена полидиметилсилметилены можно вычислить из соотношения, приведенного в [22], величину валентного угла. Расчет показывает, что валентный угол у атома кремния в основной цепи полидиметилсилметилены приблизительно равен 135°. Предположение о деформации валентного угла у атома кремния не находится в противоречии с имеющимися по этому поводу указаниями в литературе [30].

Выводы

- Получены основные молекулярно-оптические и структурные характеристики полидиметилсилметилены на основании изучения динамического двойного лучепреломления.
- В результате сопоставления сегментной анизотропии, фактора формы и постоянной Флори полидиметилсилметилены с аналогичными характеристиками для полизобутилена показано, что полидиметилсилметилен представляет собой гибкую линейную макромолекулу.
- Показано, что при «замене» четвертичного атома углерода в поливиниловой трансцепочке полизобутилена на атом кремния, практически не меняется форма молекулярного клубка и сохраняется основная структура макромолекулы.
- Из сравнения числа мономерных единиц в сегменте следует, что термодинамическая гибкость полидиметилсилметилены значительно больше, чем полизобутилена и сравнима с гибкостью полидиметилсилоксана.
- На основании полученной положительной анизотропии мономерного звена полидиметилсилметилены $a_{\parallel} - a_{\perp} = 12 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ высказано предположение о раскрытии валентного угла у атома кремния в основной цепи.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
2 VI 1966

ЛИТЕРАТУРА

- В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, 1961, № 22, вып. 4, 39.
- В. Н. Цветков, Успехи физ. наук, 81, 51, 1963.
- В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
- W. Kuhn, H. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
- W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943; 28, 1533, 1945.

6. R. Cerd, H. A. Scheraga, Chemical Revs., **51**, 186, 1952.
 7. B. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., **2**, 572, 1960.
 8. P. Flory, V. Crescenzi, J. Mark, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 146, 1964.
 9. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1001, 1960.
 10. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Высокомолек. соед., **7**, 757, 1965.
 11. T. G. Fox, J. C. Fox, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1901, 1951.
 12. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **23**, 690, 1952.
 13. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физики, **25**, 448, 1955.
 14. D. B. Grase, Phil. Mag., **7**, 317, 1904.
 15. H. G. Jerrard, J. Opt. Soc. America, **38**, 35, 1948.
 16. C. Bergholm, Ann. Physik, **14**, 1053, 1914.
 17. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **12**, 45, 1954.
 18. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
 19. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Ж. техн. физики, **29**, 885, 1959.
 20. Э. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, Ж. техн. физики, **29**, 2027, 1959.
 21. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
 22. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, 1962, № 4, вып. 1, 59.
 23. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
 24. О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, **129**, 165, 1959.
 25. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 1200, 1959.
 26. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., **1**, 1407, 1959.
 27. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., **2**, 1176, 1960.
 28. В. Н. Цветков, Л. Н. Верхотина, Ж. техн. физики, **28**, 97, 1958.
 29. H. A. Stuart, Die Struktur des freien Moleküls, B. 1, Springer. Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952.
 30. J. D. Swalen, B. P. Stoicheff, J. Chem. Phys., **28**, 671, 1958.
-

DYNAMIC BIREFRINGENCE OF POLYDIMETHYLSILMETHYLENE

M. M. Kusakov, N. M. Lubman, L. I. Mekanitskaya, E. P. Semonova

Summary

By means of dynamic birefringence of polydimethylsilmethylene solutions segmental anisotropy, anisotropy of the monomer unit, shape factor and Flory's constant have been determined. From the comparison of these characteristics with ones of polyisobutene it has been shown that substitution of quarternary carbon atoms in polyvinyl chain on silicon atoms practically does not effect the main parameters of the macromolecule that means that polydimethylsilmethylene represents flexible-chain polymer. Its thermodynamic rigidity is higher than of polyisobutene and comparable with polydimethylsiloxane.