

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) X

№ 5

1968

УДК 678.84:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ДВОЙНОГО
ЛУЧПРЕЛОМЛЕНИЯ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ
МЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ И ДИФЕНИЛСИЛОКСАНОВЫЕ
ЗВЕНЬЯ

И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Е. О. Осипчук

Исследование динамического двойного лучепреломления растворов полимеров является известным методом характеристики оптической анизотропии и гибкости растворенных макромолекул. Определяемая при этих исследованиях разность поляризуемостей статистического сегмента молекулярного клубка ($a_1 - a_2$) зависит от гибкости цепи и строения мономерного звена и может быть представлена произведением:

$$(a_1 - a_2) = (a_{\parallel} - a_{\perp})S, \quad (1)$$

где S — число звеньев в статистическом сегменте, а $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ — разность поляризуемостей мономерного звена в направлении максимально вытянутой цепи и в перпендикулярном направлении.

Таким образом, для цепей с известной величиной S может быть определена величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})$, которая в ряде случаев оказывается весьма чувствительной к деталям строения цепи (подвижности боковых групп, изотактичности и др.) [1].

Как было показано в последние годы [2], при изучении сополимеров метод динамического двойного лучепреломления может быть использован для характеристики относительной гибкости гомополимеров, соответствующих компонентам сополимера. В работе [2] было показано, что для сополимеров выполняется соотношение, аналогичное уравнению (1):

$$\overline{(a_1 - a_2)} = \Delta a S, \quad (1a)$$

в котором $\overline{(a_1 - a_2)}$ — оптическая анизотропия статистического сегмента сополимера, а

$$\overline{\Delta a} = (a_{\parallel} - a_{\perp})_1 x_1 + (a_{\parallel} - a_{\perp})_2 (1 - x_1) \quad (2)$$

— средняя анизотропия мономерного звена сополимера, (x_1) — молярная доля одного из компонентов, $(a_{\parallel} - a_{\perp})_1$ и $(a_{\parallel} - a_{\perp})_2$ — разности поляризуемостей мономерных звеньев соответствующих компонентов. В таком случае очевидно, что зависимость $\overline{(a_1 - a_2)} = f(x)$ может оставаться линейной только при условии независимости гибкости цепи, а также анизотропии мономерных звеньев от состава сополимера. При различной гибкости компонентов или при изменении анизотропии мономерных звеньев вследствие изменения взаимодействия боковых групп зависимость $\overline{(a_1 - a_2)} = f(x)$ будет выражаться некоторой кривой, форма которой

определяется соотношением гибкости и анизотропии компонентов сополимера.

Строго говоря, следует отличать величину S , входящую в уравнения (1) и (1а), от соответствующей величины, получаемой при измерении размеров макромолекул и равной $n\bar{h}^2 / h^2_{\max}$ (n — степень полимеризации, \bar{h}^2 и h^2_{\max} — средний квадрат расстояния между концами цепи и длина максимально вытянутой цепи). Первая равна числу сегментов свободносочлененной цепи, эквивалентной реальной полимерной цепи в оптическом отношении, вторая — в геометрическом. Однако в ряде работ последних лет было показано, что для всех рассмотренных в литературе наиболее правдоподобных моделей полимерных цепей эти величины весьма близки [3—5]. Поэтому, хотя для сложной полисилоксановой цепи, характеризующейся двумя заметно различными валентными углами и сложным характером взаимодействия групп, до настоящего времени не проведены детальные расчеты размеров и оптической анизотропии цепи, мы принимали $S_{\text{опт}} = S_{\text{геом}}$ при вычислении анизотропии мономерного звена.

В настоящей работе метод динамического двойного лучепреломления применен для изучения гибкости молекулярных цепей полисилоксанов, содержащих в широком интервале метилфенилсилоксановые и дифенилсилоксановые звенья.

Экспериментальная часть

Образцы. Полидиметилдифенилсилоксаны (ПДФС) с содержанием дифенилсилоксановых звеньев 5; 10; 20; 33; 44; 70,5%. Образцы ПДФС были получены сополимеризацией октаметилциклотетрасилоксана и октафенилциклотетрасилоксана в различных соотношениях в присутствии KOH.

Полидиметилдифенилсилоксаны (ПМФС) с содержанием метилфенилсилоксановых звеньев 10; 25; 50; 70 и 100%. Соответствующие полимеры были получены полимеризацией гептаметилфенилциклотетрасилоксана (ПМФС-25), полимеризацией гексаметилфенилциклотетрасилоксана (ПМФС-50), сополимеризацией последнего с октаметилциклотетрасилоксаном (ПМФС-10). Образцы ПМФС и ПДФС с высоким содержанием фенилсилоксановых звеньев были получены полимеризацией метилфенилсилоксандиола (ПМФС-100) и сополимеризацией метилфенилсилоксандиола и дифенилсилоксандиола с октаметилциклотетрасилоксаном (ПМФС-70 и ПДФС-70,5)*.

Все полимеры перед измерением динамического двойного лучепреломления очищались переосаждением.

Образцы ПДФС-5; 33 и 44 были фракционированы методом дробного осаждения метanolом из бензольных растворов и исследованы растворы их фракций.

Методика измерения. Измерения двойного лучепреломления производились в двух приборах: а) динамооптиметре с внутренним ротором (рабочая длина — 30 мм, величина зазора — 0,31 мм); б) — универсальном динамооптиметре с внешним ротором [1] (рабочая длина — 100 мм, зазор — 0,65 мм). Компенсатором служила слюдянная пластина 0,0183 λ, градуированная по двойному лучепреломлению диметилового эфира фталевой кислоты при 21°, принятому равным $\Delta n/g = 22 \cdot 10^{-12}$ [1].

Состав исследуемых каучуков определялся методом УФ-спектроскопии **.

Результаты измерений

Все образцы были исследованы в растворителях, для которых разность показателей преломления $n_k - n_s$ (где n_k — показатель преломления каучука, а n_s — растворителя) не превышала 0,02, что практически обеспечивало в этих системах отсутствие эффекта формы.

Наблюдаемая величина двулучепреломления Δn для всех исследованных образцов была отрицательна и возрастала пропорционально градиенту скорости g .

Для расчета характеристического значения двойного лучепреломления $[n] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ g \rightarrow 0}} (\Delta n / g c \eta_0)$ всех образцов использовали метод Петерлина [6, 7], позволяющий определить эту величину из данных, полученных при конеч-

* Все исследованные полимеры были синтезированы и предоставлены нам Т. В. Курловой и С. Н. Борисовым, а также С. Б. Долгоплоском.

** Определение состава производилось Р. В. Золотаревой.

ных концентрациях раствора, не прибегая к экстраполяции на $c \rightarrow 0$. В тех случаях, когда последняя измеряемая концентрация была достаточно мала для надежной экстраполяции к $c \rightarrow 0$, был использован также метод двойной экстраполяции. Соответствующие данные приведены на рис. 1, 2 и в таблице. Результаты, полученные обоими методами, совпадали в пределах 7 %.

В последнее время появились работы [8, 9], указывающие на сильное влияние анизотропии растворителя на наблюдаемую анизотропию раствора. В связи с этим многие образцы были исследованы, кроме того, в изотропном растворителе (CCl_4). Исключив эффект формы, мы получили значения собственной анизотропии сегмента, хорошо совпадающие с результатами непосредственных измерений в растворителях без эффекта формы. Расхождения не превышали 10 %.

Обсуждение результатов

На рис. 3 представлена зависимость разностей поляризумостей сегмента ($a_1 - a_2$) от содержания фенилсилоксановых звеньев (x). Как видно из этого рисунка, для ПМФС эта зависимость имеет практически линейный характер, в то время как для ПДФС она существенно криволинейна. Как уже отмечалось, линейная зависимость $(a_1 - a_2) = f(x)$ имеет место при независимости величины S и анизотропии мономерных звеньев от состава сополимера. Таким образом, полученные данные указывают на то, что гибкость ПМФС с различным содержанием фенильных звеньев остается практически постоянной и равной гибкости полидиметилсилоксановой цепи вплоть до полной замены диметилсилоксановой цепи метилфенилсилоксановой. Мы можем, следовательно, рассчитать величину Δa и далее из нее по уравнению (2), пользуясь величиной S для ПДМС, анизотропию метилфенилсилоксанового звена для сополимеров *. Полученные результаты представлены в таблице. При этом разность поляризумостей статистического сегмента полидиметилсилоксана принималась равной $4,7 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [10], а величина $S = 4,2$ [11].

В соответствии с линейным характером зависимости $(a_1 - a_2) = f(x)$ величина $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{mf}}$ остается практически постоянной для всех содержаний фенильных групп. Известно, что изменение оптической анизотропии мономерного звена при введении бензольного кольца следующим образом зависит от ориентации кольца относительно главной цепи [10] (остальные изменения поляризумости, имеющие место при замене группы CH_3 на C_6H_5 , сведутся практически к изъятию изотропной группы CH_4).

$$\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = \frac{1}{2}(b_1 - b_2)(1 - 3 \overline{\cos^2 \varphi}), \quad (3)$$

* Вывод об отсутствии изменения гибкости полидиметилфенилсилоксановой цепи при введении в нее метилфенилсилоксановых звеньев был сделан ранее на основании косвенных данных по размерам макромолекул ПМФС низкой степени замещения в хороших растворителях [10].

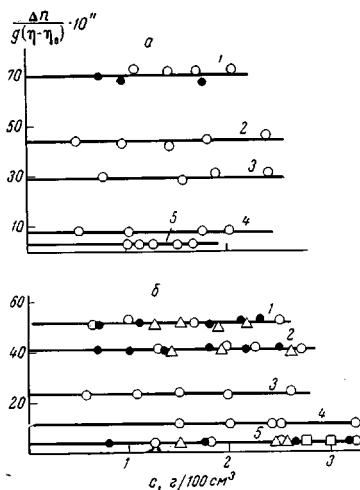


Рис. 1. Определение характеристического двойного лучепреломления методом Петерлина:

а: 1 — ПМФС-100 в бромбензоле; 2 — ПМФС-70 в хлорбензоле; 3 — ПМФС-50 в бензоле; 4 — ПМФС-25 в CCl_4 ; 5 — ПМФС-10 в циклогексане; б: 1 — ПДФС-44 в бромбензоле; 2 — ПДФС-33 в бензоле; 3 — ПДФС-20 в CCl_4 ; 4 — ПДФС-10 в CCl_4 ; 5 — ПДФС-5 в циклогексане. Различные обозначения точек соответствуют различным фракциям соответствующего полимера

где φ — угол между нормалью к плоскости кольца и направлением главной цепи, а b_1 и b_2 — главные поляризуемости бензольного кольца и $(b_1 - b_2)$, равно $60 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Полученные с помощью этого уравнения значения $\cos^2 \varphi$ для метилфенилсилоксанового звена (таблица) соответствуют либо почти свободному вращению кольца, либо его преимущественному расположению под углами, близкими к 45° к направлению основной цепи (при полной свободе вращения $\varphi = 45^\circ$, $\cos^2 \varphi = 0,5$) и практически не зависят от состава сополимера.

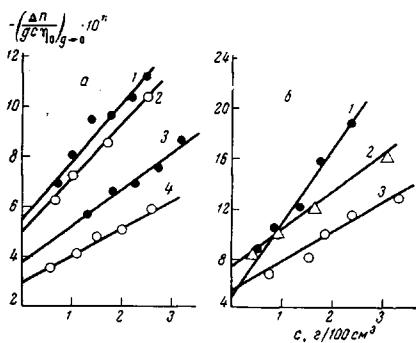


Рис. 2

Рис. 2. Определение характеристического двойного лучепреломления методом двойной экстраполяции:

а: 1 — ПДФС-33 в бензоле (IV фракция); 2 — ПДФС-44 в бромбензоле (II фракция); 3 — ПДФС-44 в бромбензоле (IV фракция); 4 — ПДФС-20 в CCl_4 ; б: 1 — ПМФС-70 в хлорбензоле; 2 — ПМФС-70 в CCl_4 ; 3 — ПМФС-50 в бензоле

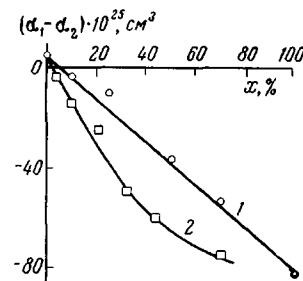


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость разности поляризуемостей статистического сегмента от содержания метилфенилсилоксановых (1) и дифенилсилоксановых звеньев (2)

лимера. Следовательно, условия вращения фенильных групп в метилфенилсилоксановом звене не зависят от природы заместителя у соседнего Si-атома (группа CH_3 или C_6H_5). Отсутствие такой зависимости подтверждается также тем фактом, что оптическая анизотропия растворов ПМФС, полученных из *цис*- и *транс*-изомеров 1,3,5-трифенил-1,3,5- trimетилциклотрисилоксана оказалась одинаковыми и равными оптической анизотропии ПМФС, полученными полимеризацией метилфенилсилоксандиола, несмотря на то, что в первом из них естественно было ожидать присутствия более длинных блоков изотактического ПМФС. Следует указать, что в работе [12] наблюдалось некоторое искривление зависимости $(a_1 - a_2) = f(x)$ и изменение углов φ в пределах от 43 до 47° , хотя значения $(a_1 - a_2)$ для 100% ПМФС хорошо совпадают с полученными в настоящей работе.

Криволинейный характер зависимости $(a_1 - a_2)$ от состава, наблюдаемый для ПДФС, может быть объяснен как изменением гибкости цепи, так и изменением характера вращения фенильных групп.

Справедливость первого предположения непосредственно следует из проведенных в нашей лаборатории измерений размеров макромолекул ПДФС методами светорассеяния и вязкости [13], которые показали, что гибкость молекулярных цепей ПДФС существенно уменьшается с ростом содержания дифенилсилоксановых звеньев.

Однако легко видеть, что наблюдаемая зависимость $(a_1 - a_2) = f(x)$ в данном случае не может быть объяснена увеличением жесткости цепи. Действительно, увеличение жесткости цепи при постоянной анизотропии звена в уравнении (1а) должно привести к более быстрому, по сравнению с линейным, увеличению отрицательной анизотропии сегмента. Как видно из рис. 3, зависимость $(a_1 - a_2) = f(x)$ для ПДФС искривляется в противоположную сторону.

Таким образом, полученные данные указывают на существенное уменьшение анизотропии дифенилсилоксанового звена с увеличением содержания этих звеньев. Такое значительное изменение анизотропии может быть, по-видимому, объяснено только изменением условий вращения бензольных колец вокруг Si—C-связи с увеличением содержания фенильных групп в цепи и, следовательно, указывает на взаимодействие между ними.

Некоторые параметры ПМФС и ПДФС

Состав	M·10	Растворитель	[n]/[n]·10 ¹¹	$\frac{(\alpha_1 - \alpha_2)}{10^{25} \text{ см}^3}$ *	$(\alpha_{ } - \alpha_{\perp})_{\text{МФ}} \cdot 10^{25} \text{ см}^3 \text{ ДФ}$	$\cos^2 \phi$
Полидиметилметилфенилсилоксаны						
10	1,542	Циклогексан	-3,01	-3,8	-18,9	0,55
25	1,959	CCl ₄	-7,99	-10,1	-13,0	0,49
50	0,515	Бензол	-31,20	-36,8	-18,7	0,55
70	0,723	Хлорбензол	-41,0	-52,1	-18,1	0,55
100	0,432	Бромбензол	-72,3	82,0	-18,4	0,55
100	0,786	То же	-68,3			
Полидиметилдифенилсилоксаны						
5	0,530	Циклогексан	-3,64	-4,8	-39,5	0,56
5	0,645	То же	-3,83			
5	1,180	"	-3,68			
5	1,580	"	-3,73			
5	0,530	CCl ₄	-4,0	-4,92	-39,9	0,56
10	0,955	То же	-11,0	-13,8	-34,3	0,53
20	0,847	"	-24,0	-29,8	-29,4	0,50
20	0,847	Толуол	-19,2	-24,0	-24,8	0,48
33	0,305	Бензол	-39,8	-50,0	-24,8	0,48
33	0,359	То же	-42,0			
33	0,580	"	-42,4	-59,6	-20,5	0,45
44	0,199	Бромбензол	-50,9			
44	0,263	То же	-51,4			
44	0,510	"	-50,2			
70,5	0,015	"	-50,3	75,2	-15,2	0,42

* В тех случаях, когда использовались два метода экстраполяции к $c \rightarrow 0$, в таблице приведены средние значения.

В таблице приведены значения анизотропии дифенилсилоксановых звеньев для различных составов сополимера и соответствующие значения $\cos^2 \phi$, рассчитанные на основании величин S , полученных из данных светорассеяния [14] (при вычислении S валентные углы принимались неизменными и равными $\angle \text{SiOSi} = 143^\circ$, и $\angle \text{OSiO} = 109^\circ 30'$).

Как видно из таблицы, анизотропия звена уменьшается при этом почти в 3 раза при изменении содержания ДФ-звеньев с 5 до 70%. Таким образом, из полученных данных следует, что в то время, как характер вращения фенильных групп и гибкость полидиметилметилфенилсилоксановой цепи остаются неизменными вплоть до полной замены диметилсилоксановой цепи метилфенилсилоксановой, введение в силоксановую цепь дифенилсилоксановых звеньев существенно изменяет условия вращения фенильных групп (что находится в хорошем согласии со значительным увеличением размеров макромолекул и, соответственно, жесткостью цепи).

Выводы

- Исследовано динамическое двойное лучепреломление полидиметилметилфенилсилоксанов и полидиметилдифенилсилоксанов с различным содержанием метилфенил- и дифенилсилоксановых звеньев и вычислена оптическая анизотропия статистических сегментов и мономерных звеньев соответствующих полимеров.

2. Показано, что характер вращения фенильных групп и гибкость цепи полидиметилметилфенилсилооксанов остаются практически неизменными вплоть до полной замены диметилсилооксовой цепи метилфенилсилооксновой.

3. Введение в цепь дифенилсилооксовых звеньев существенно меняет характер вращения фенильных групп, что находится в хорошем согласии со значительным увеличением жесткости таких полимеров.

Научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
1 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. Т. М. Бирштейн, В. П. Будтов, Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, Высокомолек. соед., 4, 455, 1962.
3. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 670, 1962.
4. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 5, 1675, 1963.
5. Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.
6. А. Peterlin, Bull. Sci. Youg., 1, 40, 1953.
7. А. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
8. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, 153, 1062, 1963.
9. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., 8, 1359, 1966.
10. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
11. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Е. О. Осипчук, Международный симпозиум по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 143.
12. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штеникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., А9, 3, 1967.
13. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
14. Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, М. А. Ерёмина, И. Я. Поддубный, Высокомолек. соед., А9, 2709, 1967.

STUDYING OF ORGANO-SILICON ELASTOMERS CONTAINING METHYLPHENYLSILOXANE AND DIPHENYLSILOXANE UNITS BY MEANS OF DYNAMIC FLOW BIREFRINGENCE

I. Ya. Poddubnyi, E. G. Erenburg, E. O. Osipchuk

Summary

Studying dynamic flow birefringence of poly-dimethylmethylphenylsiloxanes and polydimethyldiphenyl-siloxanes with different content of methylphenyl and diphenylsiloxane units optical anisotropy of segments and monomer units have been determined. Rotation of phenyl groups and chain rigidity of polydimethylmethylphenylsiloxanes remain practically unchanged up to complete replacement of dimethylsiloxane units on methylphenylsiloxane ones. Introduction of diphenylsiloxane units considerably changes character of rotation of phenyl groups that well complies with noticeable growth of chain rigidity.
