

УДК 539.5 : 535.5 : 541.64

**ОПТИЧЕСКОЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
ПОЛИВИНИЛТРИОРГАНОСИЛАНОВ**

***C. A. Агранова, С. Я. Френкель, И. Е. Черняков***

Известно, что оптическая анизотропия статистического сегмента ( $a_1 - a_2$ ) дает существенные сведения о структуре и гибкости макромолекулы. В первом приближении можно принять, что

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

где ( $a_{\parallel} - a_{\perp}$ ) — разность поляризумостей мономерного звена,  $S$  — число мономеров в сегменте.

Величина ( $a_1 - a_2$ ) может быть определена из данных по изучению динамического двойного лучепреломления и вязкости растворов полимеров [1]. При этом экспериментально определяемыми величинами являются динамооптическая постоянная  $[n]$  и характеристическая вязкость  $[\eta]$

$$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = (a_1 - a_2) \quad (2)$$

Здесь  $n_s$  — показатель преломления растворителя,  $T$  — абсолютная температура,  $[n] = (\Delta n / g c \eta_0)_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0}$ , где  $\Delta n$  — величина двойного лучепреломления, измеренная при градиенте скорости потока  $g$  и концентрации раствора  $c$ ,  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

Значение ( $a_1 - a_2$ ) можно также определить, используя величину  $\Delta n$  и относительную вязкость раствора  $\eta_r$ , полученные для растворов конечных концентраций [2, 3],

$$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_r(\eta_r - 1)} \cdot \frac{45n_s kT}{4\pi(n_s^2 + 2)^2} = (a_1 - a_2) \quad (3)$$

Приведенные соотношения справедливы для систем, в которых отсутствует эффект формы, что осуществляется, когда показатели преломления полимера и растворителя совпадают.

Однако эти соотношения не описывают влияния растворителя на величину ( $a_1 - a_2$ ).

Вместе с тем, в ряде работ наблюдали [4—9] существенное влияние растворителя на измеряемую величину ( $a_1 - a_2$ ) в отсутствие эффекта формы, причем имело место изменение не только величины, но и знака ( $a_1 - a_2$ ) [4]. В связи с этим было высказано предположение о наличии ближнего ориентационного порядка в растворе, то есть о взаимной ориентации мономерных звеньев цепи и молекул растворителя [8, 9]. При этом полагается, что измеряемая величина сегментной анизотропии складывается из собственной оптической анизотропии сегмента ( $a_1 - a_2)_k$  и анизотропии, вносимой молекулами растворителя, ориентированными относительно звеньев цепи ( $a_1 - a_2$ ).

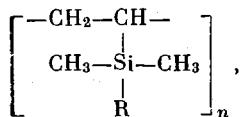
$$(a_1 - a_2) = (a_1 - a_2)_k + (a_1 - a_2). \quad (4)$$

Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)_k$  может быть получена из измерений динамического двойного лучепреломления в изотропном растворителе. Величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)_s$  вычисляется как разность между экспериментальными значениями в данном и изотропном растворителях.

Цель настоящей работы — исследование структуры и термодинамической гибкости ряда новых полимеров, содержащих кремний в боковой цепи, — поливинилтриорганосиланов.

### Образцы и методика

Поливинилtrimетилсилан (ПВТМС) получен методом анионной полимеризации в массе без перемешивания на этиллитии [10], молекулярный вес образца  $\bar{M}_w = 560 \cdot 10^3$ ; поливинилдиметилпропилсилан (ПВМПС) — методом анионной полимеризации в среде циклогексана на этиллитии [11],  $\bar{M}_w = 510 \cdot 10^3$ ; поливинилдиметиламилсилан (ПВМАС) — методом анионной полимеризации в массе на этиллитии [11],  $\bar{M}_w = 420 \cdot 10^3$ ; поливинилдиметилгептилсилан (ПВМГС) — методом анионной полимеризации в среде бензола на этиллитии [11],  $\bar{M}_w = 330 \cdot 10^3$ ; поливинилдиметилфенилсилан (ПВМФС) — методом анионной полимеризации в циклогексане в присутствии этиллития [12],  $\bar{M}_w = 590 \cdot 10^3$ . Молекулярные веса образцов определяли по свето-рассеянию в циклогексане. Двойную экстраполяцию проводили по методу Зимма [13]. Исследованные полимеры имеют структуру мономерных звеньев



где  $\text{R} = \text{CH}_3$  (для ПВТМС);  $\text{C}_3\text{H}_7$ , (для ПВМПС);  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  (для ПВМАС);  $\text{C}_7\text{H}_{15}$  (для ПВМГС) и  (для ПВМФС).

Для измерения величины двойного лучепреломления использовали оптическую установку с полутеневым компенсатором, описанным в работе [14], и динамооптиметр с внутренним ротором длиной  $l = 3,15 \text{ см}$ , с зазором между ротором и статором  $\Delta r = 0,0337 \text{ см}$  и радиусом ротора  $r = 1,775 \text{ см}$ . Разность хода слюдяной пластиинки, служившей компенсатором, равнялась  $\delta = 0,0234 \lambda$  ( $\lambda = 5500 \text{ \AA}$ ).

Вязкости растворов измеряли в вискозиметре типа Оствальда. Все измерения проводили при температуре  $20^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

Изучены двойное лучепреломление и вязкость растворов полимеров в разных растворителях. Во всех исследованных растворах величина двойного лучепреломления  $\Delta n$  возрастает пропорционально градиенту скорости потока  $g$ . Примером может служить рис. 1, на котором изображена зависимость  $\Delta n$  от  $g$  для одного из изученных образцов (ПВТМС) в двух растворителях.

Известно, что измеряемая оптическая анизотропия молекулы, помимо собственной, может включать в себя анизотропию макро- и микроформы [15, 16]. Однако близость показателей преломления изученных полимеров и использованных растворителей и сравнительно небольшой молекулярный вес образцов позволяют пренебречь в первом приближении анизотропией макроформы. Справедливость такого предположения подтверждается отсутствием зависимости  $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/\eta_0(\eta_r - 1)$  от концентрации с даже для системы с наибольшей разностью показателей преломления полимера и растворителя (рис. 2). Аналогичные результаты были получены для всех других образцов. Возможные влияния эффекта микроформы будут рассмотрены ниже.

В таблице приведены усредненные по концентрациям значения  $(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}/\eta_0(\eta_r - 1)$  для всех полимеров в разных растворителях. Там же даны значения  $[\eta]$  полимеров, показатели преломления растворителей и величины  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , вычисленные по формуле (3).

Прежде всего обращает на себя внимание большое различие в величинах  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , измеренных в разных растворителях. Данные таблицы по-

**Оптические и гидродинамические параметры поливинилтриоргансиланов**

Полимер	Растворитель	$n$	$[\eta]$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$\frac{(\Delta n/g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{см}^3$	$(\alpha_1 - \alpha_2)_s \cdot 10^{25}, \text{см}^3$
ПВТМС, $n = 1,509$	Тетрахлорметан	1,458	140	5,98	76	—
	Декалин	1,476	139	5,64	70	-6
	Бензол	1,501	58	8,0	127	51
	Хлорбензол	1,525	74	12,4	147	71
ПВМПС, $n = 1,508$	Тетрахлорметан	1,458	116	4,4	55	—
	Бензол	1,501	72	7,3	88	33
ПВМАС, $n = 1,509$	Тетрахлорметан	1,458	89	1,8	2	—
	Бензол	1,501	60	0,8	9	7
ПВМГС, $n = 1,510$	Тетрахлорметан	1,458	51	-2,4	-30	—
	Декалин	1,476	51	-2,8	-34	-4
	Бензол	1,501	43	-3,3	-40	-10
	Хлорбензол	1,525	43	-3,2	-38	-8
ПВМФС, $n = 1,510$	Тетрахлорметан	1,458	55	12,5	158	—
	Бензол	1,501	49	8,0	95	-63

казывают, что значения  $(\alpha_1 - \alpha_2)$  в декалине и тетрахлорметане практически совпадают и существенно отличаются от полученных в бензole и хлорбензоле. Объяснить такое различие можно, исходя из гипотезы о наличии ближнего ориентационного порядка в растворе \*. Действительно, бензол и хлорбензол являются сильно анизотропными растворителями, тогда как декалин и тетрахлорметан практически изотропны.

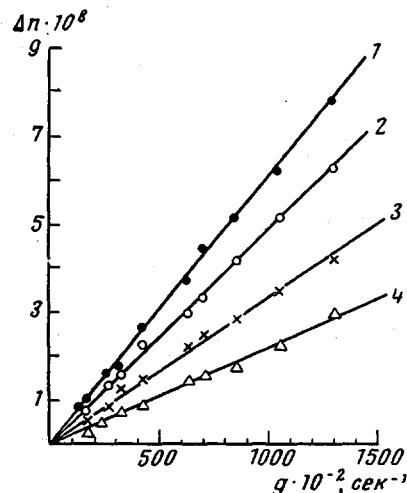


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\Delta n = f(g)$  для растворов ПВТМС в тетрахлорметане (1, 2) и хлорбензоле (3, 4);  $c = 2,56$  (1), 2,24 (2), 1,79 (3) и  $1,56 \text{ г/см}^3$  (4)

Рис. 2. Зависимость  $\frac{(\Delta n / g)_{g \rightarrow 0}}{\eta_0 (\eta_r - 1)}$  от концентрации ПВТМС в тетрахлорметане

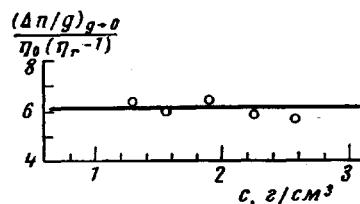


Рис. 2

Если принять, что величина  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , измеренная в тетрахлорметане, есть сегментная анизотропия, то с помощью формулы (4) можно вычислить вклад, вносимый растворителем в измеряемую анизотропию. Из таблицы видно, что с увеличением длины боковой цепи положительный вклад, вносимый молекулами растворителя в суммарную величину  $(\alpha_1 - \alpha_2)$ , уменьшается, и для ПВМГС становится отрицательным. Такое изменение

\* В работе [17] показатель степени при молекулярном весе в уравнении Марка — Куна — Хаувинка составил близкую к 1,0 величину для системы ПВТМС — хлорбензол, что позволило предположить наличие специфических взаимодействий полимер — растворитель в этой системе, приводящих к нарушению гауссовского характера распределения сегментов относительно центра тяжести клубка.

$(a_1 - a_2)$  можно понять, полагая, что молекулы растворителя ориентируются не только относительно основной цепи, но и относительно ее боковых групп.

Данные таблицы показывают, что величины  $(a_1 - a_2)$  в тетрахлорметане для первых четырех образцов существенно зависят от длины боковой цепи. С увеличением этой длины увеличивается отрицательный вклад, вносимый ею в сегментную анизотропию, что приводит к отрицательной анизотропии молекулы ПВМГС.

В приведенных нами данных не учитывается роль эффекта формы. Как уже указывалось, эффект макроформы во всех исследованных системах преенебрежимо мал. Анизотропию микроформы  $(a_1 - a_2)_f$ , можно определить, если известна термодинамическая гибкость цепи, характеризуемая числом мономерных единиц в сегменте  $S$  [16]. Оценка величины  $(a_1 - a_2)_f$  для ПВТМС (для которого число  $S$  определено из независимого опыта) в тетрахлорметане дает значение  $\approx 5,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . При этом  $(a_1 - a_2)_k \approx 70 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ . Так как в бензole эффект микроформы отсутствует, то величина  $(a_1 - a_2)_s$  будет несколько больше.

Если принять, что  $(a_1 - a_2)_f$ , примерно одинакова для всех исследованных полимеров, то собственная сегментная анизотропия ПВМАС будет иметь малое отрицательное значение. Тогда вклад растворителя в измеряемую величину  $(a_1 - a_2)$  приводит к изменению ее знака. Что же касается молекул ПВМГС, у которых боковая цепь имеет наибольшую длину, то здесь при учете эффекта микроформы влияние растворителя практически отсутствует. В этом случае, следовательно, вклады, вносимые молекулами растворителя в  $(a_1 - a_2)$ , ориентированными относительно боковой и основной цепей, взаимно компенсируются.

Особый интерес представляет поведение ПВМФС в разных растворителях. Из таблицы видно, что его сегментная анизотропия имеет большое положительное значение, что может быть обусловлено более или менее параллельной ориентацией плоскости фенильного кольца относительно направления цепи главных валентностей. Более точные сведения о положении фенильного кольца можно было бы получить, определив термодинамическую гибкость молекулы из независимого опыта. Тогда, используя формулу (1), можно найти значение  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  и, сравнивая его с вычисленным по валентно-оптической схеме, сделать заключение о положении фенильного кольца. К сожалению, нам пока неизвестен  $\theta$ -растворитель для этого полимера, что затрудняет определение  $S$ .

Величина  $(a_1 - a_2)$ , определяемая для ПВМФС в бензole, значительно меньше, чем в тетрахлорметане, т. е. в данном случае растворитель вносит большой отрицательный вклад в измеряемую анизотропию, хотя длина боковой группы не слишком велика.

Из рентгенографических данных известно [18], что в кристаллах бензолов ориентируется так, что плоскости его колец взаимно перпендикулярны. Можно предположить, что в данном случае происходит аналогичная ориентация фенильных групп полимера и растворителя. При этом, однако, растворитель вносит отрицательный вклад в том случае, когда ось симметрии бензольного кольца параллельна направлению цепи главных валентностей. Заметим, что стерически такое расположение молекул растворителя более выгодно.

Для одного из полимеров — ПВТМС, для которого известен  $\theta$ -растворитель (бензол при  $22,5^\circ$ ), была определена термодинамическая гибкость двумя способами. Число  $S$ , определенное по значениям  $M'$  и  $[\eta]$  в  $\theta$ -растворителе, оказалось равным  $\approx 7$ . С другой стороны, по схеме тензорной аддитивности поляризуемостей валентных связей была рассчитана величина  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Тогда, зная собственное значение сегментной анизотропии  $(a_1 - a_2)_k$  (с учетом эффекта микроформы), измеренное в изотропном растворителе — тетрахлорметане, — можно также вычислить  $S$  по формуле (1). Значение  $S \approx 8$ , полученное таким способом, практически совпадает

с вычисленным ранее и соответствует величинам, получаемым для обычных гибкоцепных полимеров.

При вычислении  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  для ПВТМС мы не учитывали анизотропию, вносимую боковой группой, полагая ее изотропной. Совпадение значений  $S$ , вычисленных двумя способами, показывает правомерность такого допущения. Если при этом предположении вычислить  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  для других полимеров, то в случае ПВМПС  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  должно быть близким к нулю. Вместе с тем, измеренное  $(a_1 - a_2)_k$  имеет большое положительное значение. Это может быть вызвано либо большой термодинамической жесткостью цепи, либо свернутостью боковой группы.

Для ПВМАС  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  должно было бы иметь заметное отрицательное значение, если считать боковую группу расположенной перпендикулярно основной цепи. С другой стороны, согласно экспериментальным данным, величина  $(a_1 - a_2)_k$  с учетом эффекта микроформы для этой цепи имеет очень малое отрицательное значение, меньшее, чем  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Использование величин  $(a_1 - a_2)_k$  и  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$  приводит, согласно формуле (1), к очень малой термодинамической жесткости цепи ( $S < 1$ ), что маловероятно. Скорее можно предположить, что экспериментальные данные для этого полимера свидетельствуют о свернутости боковой цепи. Отсюда следует, что и результаты, полученные для ПВМПС, логичнее будет объяснить также свернутостью боковой цепи или ее изогнутостью вдоль направления цепи главных валентностей, нежели изменением термодинамической жесткости цепи по сравнению с ПВТМС.

Как уже указывалось, нам не удалось получить данных о термодинамической жесткости для ПВМФС. Однако, если предположить, что термодинамическая жесткость макромолекул ПВМФС близка к полученной для ПВТМС ( $S \approx 7$ ), то с помощью формулы (1) можно получить экспериментальное значение  $(a_{\parallel} - a_{\perp})$ . Из сравнения его с теоретически вычисленным по валентно-оптической схеме можно определить угол между направлением цепи главных валентностей и нормалью к плоскости бензольного кольца, который оказался равным  $\approx 60^\circ$ . Заметим, что в случае полистирола, где бензольное кольцо связано непосредственно с поливиниловой цепью, этот угол составляет  $\approx 30^\circ$  [19].

Приведенные данные позволяют предположить, что значительные различия в боковых группах мало влияют на термодинамическую гибкость цепей исследованных нами полимеров.

Авторы выражают благодарность Т. М. Бирштейн за интересную и полезную дискуссию при обсуждении результатов.

### Выходы

1. Методами динамического двойного лучепреломления и вязкости изучена структура и термодинамическая гибкость молекул поливинилтриорганосилианов.

2. Показано, что для всех изученных полимеров и использованных растворителей измеряемая сегментная анизотропия  $(a_1 - a_2)$  существенно зависит от свойств примененного растворителя. Экспериментальные результаты подтверждают гипотезу о существовании ближнего ориентационного порядка в растворе.

3. Величина собственной сегментной анизотропии  $(a_1 - a_2)_k$  изученных макромолекул существенно зависит от длины боковой цепи. С увеличением последней увеличивается отрицательный вклад, вносимый ею в  $(a_1 - a_2)_k$ , что приводит к отрицательной анизотропии молекул поливинилдиметилгентилсилана. Наблюдаемое различие в величинах  $(a_1 - a_2)_k$  для первых четырех полимеров (таблица) можно объяснить скорее свернутостью боковой цепи или ее изогнутостью вдоль направления основной цепи, чем изменением термодинамической жесткости.

4. На основании экспериментальных данных оценен угол между направлением цепи главных валентностей и нормалью к плоскости фениль-

ного кольца для поливинилдиметилфенилсилана, который оказался близким к  $60^\circ$ .

5. Из данных по динамическому двойному лучепреломлению определена термодинамическая жесткость молекул поливинилтриметилсилана. Полученное значение  $S \approx 7$  совпадает с найденным для этого полимера из вязкости, измеренной в  $\theta$ -растворителе. Величина  $S$  соответствует значениям, полученным для обычных гибкоцепных полимеров.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
29 IV 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, H. Kuhn, *Helv. chim. acta*, **26**, 1395, 1943.
2. A. P. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **12**, 45, 1954.
3. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, А. В. Красноперова, Высокомолек. соед., **1**, 597, 1959.
4. Э. В. Фрисман, В. Я. Андрейченко, Высокомолек. соед., **4**, 1559, 1962.
5. Э. В. Фрисман, Аи Бао Чжу, Высокомолек. соед., **4**, 1564, 1962.
6. В. Н. Цветков, А. Е. Грищенко, Л. Е. Де-Мило, Е. Н. Ростовский, Высокомолек. соед., **6**, 384, 1964.
7. Э. В. Фрисман, Г. А. Дюжев, А. К. Дадиванян, Высокомолек. соед., **6**, 341, 1964.
8. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванян, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, **153**, 1062, 1963.
9. E. V. Frisman, A. K. Dadivanian, *J. Polymer Sci.*, C**16**, 1001, 1967.
10. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., **7**, 185, 1965.
11. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, И. Е. Черняков, В. М. Пирятинский, В. И. Копков, Авт. свид. 295435; Бюлл. изобретений 1971, № 7.
12. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. И. Копков, В. С. Хотимский, Докл. АН СССР, **185**, 97, 1969.
13. B. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093, 1948.
14. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. экспер. и теорет. физики, **23**, 690, 1952.
15. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **97**, 647, 1954.
16. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **5**, 740, 1963.
17. Ф. Ф. Ходжеванов, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1090.
18. E. G. Cox, *Proc. Roy. Soc.*, A**135**, 491, 1932.
19. Т. М. Бирштейн, Диссертация, 1959.

---

#### OPTICAL AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF POLYVINYLTRIOORGANOSILANES

*S. A. Agranova, S. Ya. Frenkel, I. E. Chernyakov*

#### Summary

The structure, thermodynamic elasticity and optical properties of the molecules of polyvinyltriorganosilanes have been studied by the dynamic birefringence method and viscosimetry. It can be concluded from the experimental data that the substantial differences in the type of side groups have little effect on the thermodynamic elasticity of the chains of the polymers studied. The number of monomer units in a segment  $S \approx 7$ , which is in keeping with the values obtained for ordinary flexible chain polymers. The segment anisotropy ( $a_1 - a_2$ ) depends essentially on the properties of the solvent used. The experimental data confirm the hypothesis of the existence of short-range orientation order in the solution.

---