

УДК 541.64 : 539.107

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОНФОРМАЦИИ, ГИДРОДИНАМИКА
И ОПТИКА ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. Н. Цветков, Е. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев,
И. Н. Штенникова, М. Г. Витовская,
Н. Н. Макарова, Н. А. Курашева*

В связи с задачами создания полимерных материалов с высокой термостойкостью и механической прочностью в последнее время резко возрос интерес к синтезу и исследованию структуры лестничных полимеров.

Известно уже значительное количество работ, в которых были синтезированы полимеры полициклической структуры лестничного типа на основе органических соединений [1—3]. Однако характерной особенностью большинства этих полимеров является их нерастворимость в обычных органических растворителях.

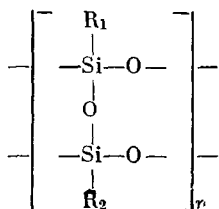
Последнее обстоятельство служит основным препятствием для возможности изучения структуры этих полимеров на молекулярном уровне с целью получения сведений о важнейших молекулярных характеристиках, таких как молекулярно-весовое распределение (МВР), конформация и гибкость молекулярных цепей и др. Этим, по-видимому, объясняется полное отсутствие такого рода исследований.

Значительно более благоприятной оказалась ситуация после того, как были синтезированы лестничные полимеры на основе полисилоксановых цепей, обрамленных различными органическими группами [4—6]. Многие из полимеров этого типа оказались хорошо растворимыми в ряде органических растворителей, что позволило производить исследования их молекулярных свойств в разбавленных растворах. Широкие МВР полученных полимеров и их дополнительное фракционирование дали возможность изучить конформационные свойства макромолекул лестничных полимеров в широкой области молекулярных весов [7—9].

При этом оказалось, что двухтяжное строение лестничных полимеров приводит к резкому уменьшению гибкости молекулярной цепи и к появлению специфических особенностей в ряде физических свойств их молекул. Это обстоятельство требует разработки новых теоретических и экспериментальных подходов к изучению структуры и физических свойств лестничных полимеров.

Соответствующие теоретические и экспериментальные методы могут быть общими для различных полужестких цепных молекул [10], занимающих промежуточное положение между абсолютно жесткими субмикроскопическими частицами и идеально гибкими цепными молекулами многих синтетических полимеров.

В настоящем сообщении приведены некоторые результаты, полученные при исследовании гидродинамических, динамооптических и электрооптических свойств молекул ряда лестничных полисилоксанов. Все обсуждаемые здесь полимеры синтезированы Андриановым [6] и его сотрудниками. Общая формула этих полимеров



где боковые группы R_1 и R_2 следующие: C_6H_5 , C_6H_4Cl , $-CH_2-CH(CH_3)_2$, $-(CH_2)_3-CH(CH_3)_2$, $-CH=CH-CH(CH_3)_2$.

Гидродинамические свойства и жесткость молекулярной цепи. Зависимость основных гидродинамических характеристик макромолекул — характеристической вязкости $[\eta]$ и коэффициента поступательной диффузии D (или седиментации S_0) — от молекулярного веса M может быть представлена соотношением Марка — Куна

$$[\eta] = K_\eta M^\alpha; \quad D = K_D M^{-b}; \quad S_0 = K_S M^{1-b} \quad (1)$$

Значения коэффициентов K_η , α , K_D и b для лестничных полисилоксанов (различающихся строением боковых групп R_1 и R_2) приведены в табл. 1.

Для всех исследованных полимеров характерно высокое значение показателей α и b . В принципе это может быть вызвано как влиянием исключенного объема в термодинамически хороших растворителях, так и эффектом протекания (повышенной скелетной жесткостью) макромолекул. Однако сравнительное изучение гидродинамических свойств в θ -условиях и в хороших растворителях показало [7, 8], что термодинамическое качество растворителя не оказывает существенного влияния ни на абсолютную величину $[\eta]$ и D , ни на показатели степени α и b . Следовательно, основной вклад в повышенное значение экспонент α и b вносит эффект протекания макромолекул, вызванный рыхлостью молекулярного клубка, т. е. значительной скелетной жесткостью двухтяжевой цепи полимера.

В пользу такого вывода свидетельствует также наблюдавшееся в ряде случаев уменьшение показателей α и b с возрастанием молекулярного веса (табл. 1). Этот эффект может быть объяснен уменьшением протекания макромолекул, т. е. увеличением роли внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия с удлинением молекулярной цепи. Напротив, влияние исключенного объема могло бы приводить только к противоположному эффекту — увеличению показателей α и b с ростом M .

Таким образом, объемные эффекты для полимеров рассматриваемого типа невелики и (по крайней мере в первом приближении) могут не приниматься во внимание. Поэтому при обсуждении экспериментальных данных, полученных для лестничных полимеров, следует пользоваться теориями гидродинамических свойств цепных молекул, учитывающими протекание последних. В наиболее адекватной форме эти свойства описываются моделью червеобразной цепи [11], использование которой при условии $L \gg A$ приводит к общим зависимостям следующего вида [12–15]:

$$\eta_0 DM / kT = (1/P) (M/LA)^{1/2} M^{1/2} + Q_D (M/L) [\ln(A/d) - F_D] \quad (2)$$

$$M / [\eta] = (1/\Phi) \{ (M/LA)^{3/2} M^{1/2} + Q_\eta (M/L) [\ln(A/d) - F_\eta] \}, \quad (3)$$

где η_0 — вязкость растворителя, L и d — контурная длина и гидродинамический диаметр червеобразной цепи, A — длина сегмента Куна, характеризующая равновесную жесткость цепи. Численные значения коэффициентов (несколько различающиеся в различных теориях [12–15]), используемые нами, равны [13, 14]: $P = 5,1$; $\Phi = 2,2 \cdot 10^{23}$; $Q_D = 0,106$; $Q_\eta = 0,926$; $F_D = F_\eta = 1,43$.

Откладывая по экспериментальным данным левые части равенств (2) или (3) в зависимости от $M^{1/2}$, получим прямые, наклон которых позволяет определить A , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, — диаметр цепи d . В построении (2) по оси ординат могут быть отложены константы седиментации S , которые лишь постоянным множителем $(1 - \bar{V}\rho) / \eta_0 N_A$ отличаются от левой части (2).

Указанные построения выполнены по экспериментальным точкам на рис. 1. В широкой области молекулярных весов точки ложатся на прямые, которым соответствуют значения A и d , представленные в табл. 2. Последние получены в предположении, что проекция мономерного звена на направление цепи $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ в соответствии с *цис*-конфигурацией цепи.

Таблица 1

Коэффициенты a и b , K_η и $\eta_0 K_D^*$ в уравнении (1) для лестничных полисилоксанов в различных растворителях

Обра- зец, №	Лестничный полимер	$[\eta] = K_\eta M^a$				$D = K_D M^{-b}$			
		растворитель	интервал молекулярных весов	$K_\eta \cdot 10^3$	a	растворитель	интервал молекулярных весов	$\eta_0 K_D \cdot 10^6$	b
1	Полифенилсилоксан ($R_1 = R_2 = C_6H_5$)	Бензол, бром- форм, смесь бензол + бутил- ацетат (60 : 40)	$(3,6-500) \cdot 10^3$ $(6-34) \cdot 10^5$	2,4 220	0,85 0,5	Бензол	$(3,6-3400) \cdot 10^3$	3,8	0,63
2	То же	Бензол, бром- форм	$(3,7-15) \cdot 10^4$ $(2-4,2) \cdot 10^5$	0,13 7,9	1,09 0,75	Бензол	$(3,7-42) \cdot 10^4$	3,7	0,62
3	»	То же	$(1,7-6) \cdot 10^4$ $(1-3) \cdot 10^5$	0,77 7,6	0,90 0,70	Бензол	$(1,7-30) \cdot 10^4$	1,8	0,56
4	Поли-3-метилбутен-1-сил- оксан ($R_1 = R_2 = -CH =$ $CH-CH(CH_3)_2$)	Бензол, бутилаце- тат	$(3,5-740) \cdot 10^3$	1,6	0,90	Бутилацетат	$(3,5-740) \cdot 10^3$	3,8	0,64
5	Полифенилизобутилсилоксан (1 : 1) ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = -CH_2-CH(CH_3)_2$)	То же	$(12-150) \cdot 10^3$ $(2-23) \cdot 10^5$	1,4 110	0,90 0,54	Бутилацетат	$(1,2-230) \cdot 10^4$	1,7	0,55

* η_0 — вязкость растворителя.

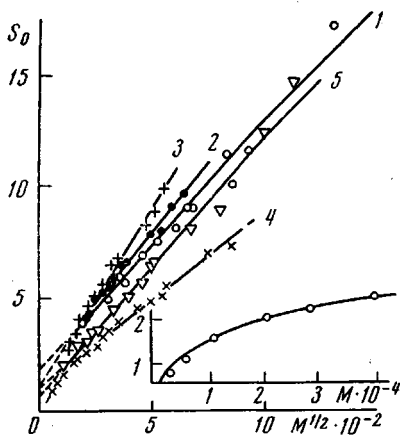


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость S_0 от $M^{1/2}$ для лестничных полисилоксанов. В крупном масштабе — теоретическая зависимость (4); точки — экспериментальные данные, соответствующие образцу 4. Здесь и на рис. 2, 3, а цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1—4

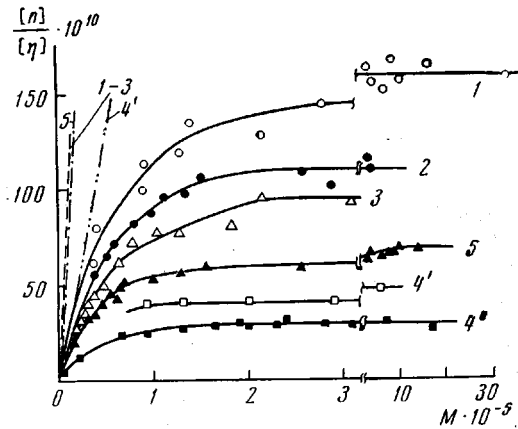


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\Delta n / \Delta t$ от молекулярного веса для лестничных полисилоксанов: 4' — растворитель бензол, 4'' — бутилацетат

В области малых M наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости (рис. 1, кривая 4) в соответствии с теорией поступательного трения червеобразных цепей, которая в области $L < 2,2 A$ (при $d \ll L$) приводит к соотношению

$$\eta_0 DM / kT = (M / 3\pi L) \{ \ln(L/d) + 0,166(d/A) [(L/d) - 2] + 0,02(d/A)^2 [(L/d)^2 - 3] - 0,02(d/A)^3 [(L/d)^3 - 4] \} \quad (4)$$

Таким образом, общий характер зависимости поступательного трения и вязкости от молекулярного веса для растворов лестничных полисилоксанов соответствует теории гидродинамических свойств червеобразных цепей.

Различия в значениях A и d , полученных для одного и того же образца по диффузионно-седиментационным и вискозиметрическим данным (табл. 2), отражают не столько погрешности измерений, сколь неполную адекватность используемых теорий поступательного и вращательного тре-

Таблица 2

Персистентная длина ($a = A/2$), число мономерных звеньев в сегменте S и диаметр d молекулярной цепи для различных полисилоксанов по измерениям диффузии, седиментации и вязкости их растворов

Образец, №	Растворитель	$S_0 = f(M^{1/2})$			$\frac{M}{[\eta]} = f(M^{1/2})$	
		a, A	S	d, A	a, A	S
1	Бензол	100	80	6—10	80	64
2	»	70	56	6—10	—	—
3	»	40	32	6—10	50	40
4	Бутилацетат	120	96	6—10	100	80
5	»	46	37	9	43	35
6*	»	—	—	—	45	36
7**	Бензол	—	—	—	90	71

* Полифенил — изогексилсилоксан (1:1) ($R_1 = C_6H_5$; $R_2 = -CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$).

** Поли-*m*-хлорфенилсилоксан ($R_1 = R_2 = m-ClC_6H_4$).

ния макромолекул. Среднее значение гидродинамического диаметра $d = 9 \text{ \AA}$ близко к величине 13 \AA , полученной из рентгеноструктурного анализа пленок аморфного лестничного полисилоксана [16].

Хотя значения S (и соответственно A) для различных образцов в табл. 2 несколько отличаются, однако все они на порядок превосходят величину S , известную для линейных (нециклических) полисилоксановых цепей ($S = 5$) [17, 18], равно как и для всех других гибкоцепных синтетических полимеров. Столь большая равновесная жесткость лестничных полисилоксанов, очевидно, является прямым следствием двухтяжного строения их молекулярных цепей.

В какой мере различия в равновесной гибкости, наблюдаемые у различных образцов (табл. 2), связаны со спецификой строения их боковых групп, в настоящее время сказать трудно. Более вероятно, что эти различия отражают степень возможной дефектности лестничной структуры в этих полимерах.

Двойное лучепреломление в потоке и оптическая анизотропия молекул. Не менее замечательны оптические свойства молекул лестничных полисилоксанов, проявляющиеся в двойном лучепреломлении в потоке их растворов. По абсолютной величине наблюдаемое двойное лучепреломление Δn весьма велико, что является непосредственным следствием большой равновесной жесткости молекулярной цепи и высокой степени ориентационно-осевого порядка ее структурных элементов. По знаку для всех исследованных полимеров Δn отрицательно. Это значит, что основной вклад в оптическую анизотропию молекул вносят их боковые, обрамляющие группы. Этот вывод согласуется с установленным ранее фактором [18], что оптическая анизотропия связей Si—O, составляющих скелет молекулы, весьма мала.

Наиболее характерна зависимость удельного двойного лучепреломления растворов $\Delta n / \Delta \tau = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ от M (здесь g — скорость сдвига в потоке, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя).

Хорошо известно [19], что для обычных гибкоцепных полимеров величина $\Delta n / \Delta \tau$ не зависит от молекулярного веса, поскольку оптические свойства таких молекул соответствуют статистике гауссовых цепей, согласно которой [20]

$$\Delta n / \Delta \tau = (4\pi / 45kTn) (n^2 + 2)^2 (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (5)$$

Здесь $\alpha_1 - \alpha_2 = S(a_{\parallel} - a_{\perp})$ — разность двух главных поляризуемостей статистического сегмента Куна, $a_{\parallel} - a_{\perp} = \Delta a$ — оптическая анизотропия мономерного звена полимера (a_{\parallel} и a_{\perp} — поляризуемости звена в направлениях, параллельном и перпендикулярном цепи соответственно).

На рис. 2 представлена зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от M для лестничных полисилоксанов. Отрицательное двойное лучепреломление резко возрастает (по абсолютной величине) с ростом M , достигая насыщения в области больших молекулярных весов. Эта зависимость иллюстрирует отклонение оптических свойств молекул лестничных полимеров от свойств гауссовых клубков и соответствует теории оптической анизотропии персистентных цепей [21–23], согласно которой разность двух главных поляризуемостей полужесткой цепной молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ изменяется с изменением ее контурной длины L

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (\alpha_1 - \alpha_2) (1 - e^{-x/2}) = \Delta a \frac{M}{M_0} \left(1 - \frac{x}{4} + \frac{x^2}{24} - \dots \right), \quad (6)$$

где $x = L/a$, a — персистентная длина цепи, M_0 — молекулярный вес ее мономерного звена.

Как следует из формулы (6), в области предельно малых M оптическая анизотропия цепи $\gamma_1 - \gamma_2$ возрастает пропорционально молекулярному весу, тогда как в области больших M асимптотически приближается к предельному значению, равному сегментной анизотропии гауссовой цепи $\alpha_1 - \alpha_2$. В соответствии с этим начальный наклон кривых рис. 2 пропор-

ционален $\Delta a / M_0$, а их предел дает значение $(\Delta n / \Delta \tau)_\infty$, определяемое формулой (5), и, следовательно, позволяет вычислить анизотропию сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$.

Предельные значения $(\Delta n / \Delta \tau)_\infty$ и соответствующие им значения $\alpha_1 - \alpha_2$ представлены в табл. 3. Здесь же приведены величины $\Delta a = a_{\parallel} - a_{\perp} = (\alpha_1 - \alpha_2) / S$, вычисленные с использованием значений S , полученных из гидродинамических данных (табл. 2), и соответствующие данные для одноцепного (нелестничного) полиметилфенилсилоксана.

Сегментная анизотропия различных лестничных полимеров на порядок и более превосходит сегментную анизотропию линейного полиметилфенил-

Таблица 3

Предельные значения $(\Delta n / \Delta \tau)_\infty$ приведенного двойного лучепреломления лестничных полисилоксанов, сегментная анизотропия $\alpha_1 - \alpha_2$ и анизотропия мономерного звена ($\alpha_{\parallel} = \alpha_{\perp}$) = Δa их молекул

Образец, №	Растворитель	$(\frac{\Delta n}{\Delta \tau})_{\infty} \cdot 10^{10}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \cdot 10^{25}, \text{см}^3$	$\Delta a \cdot 10^{25}, \text{см}^3$
1	Бромформ	-160	-1800	-25
2	»	-110	-1230	-23
3	»	-95	-1060	-31
4	Бензол	-47	-570	-6,5
5	»	-69	-830	-23
6	»	-80	-970	-27
7	Бензол, CCl ₄	-300	-3600	-51
8*	Бензол	-7	-85	-17

* Линейный одноцепной полиметилфенилсилоксан $-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{O}_n-$ (приведен для сравнения).

силоксана, что соответствует десятикратному различию в жесткости двухцепных и одноцепных молекул.

В то же время анизотропия мономерного звена образцов 1-3 в табл. 3 лишь в 1,5-2 раза больше анизотропии мономера линейного метилфенилсилоксана, содержащего вдвое меньшее количество анизотропных фенильных групп. Иными словами, доли, вносимые в анизотропию Δa мономерного звена одним фенильным кольцом, оказываются практически совпадающими для лестничного и одноцепного полифенилсилоксана. Это значит, что двухцепное строение молекулы не оказывает заметного влияния на вращательную подвижность боковых фенильных групп.

Различия в величинах Δa у лестничных образцов, отличающихся строением боковых групп, в основном вызваны различиями в анизотропии этих групп. Так, полная замена фенильных радикалов на алифатические (образец 4) резко понижает абсолютную величину Δa , тогда как присоединение к фенильному циклу атома хлора резко повышает отрицательную анизотропию мономерного звена (образец 7).

В то же время различия в величинах $\alpha_1 - \alpha_2$ исследуемых лестничных полимеров определяются не только различиями в анизотропии мономерного звена Δa , но могут быть вызваны также и различной жесткостью их основных цепей.

Как уже указано выше, различия в равновесной гибкости образцов (табл. 2) могут отражать степень дефектности их двухцепной структуры. Наиболее наглядно это иллюстрирует различие в величинах S (табл. 2) и $\alpha_1 - \alpha_2$ для образцов 1-3 лестничного полифенилсилоксана, химические структуры мономерного звена которых совпадают.

При обсуждении вопроса о возможных причинах различной жесткости молекулярных цепей трех указанных полимеров следует иметь в виду,

что в лестничных полимерах мы встречаемся с механизмом гибкости цепи, существенно отличным от гибкости линейных цепных молекул. Если для линейных цепей гибкость обусловлена вращением вокруг валентных связей (поворотная изомерия), то в лестничных структурах такое вращение исключено вследствие полной циклизации цепи. Поэтому определенную на опыте гибкость лестничного полимера следует рассматривать, прежде всего, как результат микродеформаций макромолекулярной «решетки» (т. е. деформаций валентных углов и связей) в процессе ее тепловых колебаний.

В связи с этим, поскольку химическая структура трех образцов лестничного полифенилсилоксана одинакова, можно было бы ожидать у них одинаковой скелетной жесткости. То, что фактически их жесткости различаются, указывает на известную роль в механизме их гибкости другого фактора — дефектности лестничной структуры. Действительно, введение в зациклизованную цепь единичных связей, приводящее к частично лестничной структуре, должно резко понижать равновесную жесткость цепи. Количественным примером может служить поли-N-малеинимид, молекулярная цепь которого зациклизована лишь наполовину, в соответствии с чем ее жесткость значительно меньше жесткости двухцепного полимера и лишь вдвое превосходит жесткость гибкоцепных линейных молекул [24]. В случае лестничных полисилоксанов образование дефектов в структуре может иметь следующий механизм: при полимеризации некоторые гидроксильные группы в полициклическом соединении остаются непрореагировавшими, и потому лестничная структура в соответствующих участках цепи остается недостроенной. По данным табл. 2 нетрудно видеть, что экспериментально наблюдаемые различия в жесткости различных образцов лестничных полисилоксанов могут быть объяснены весьма небольшой разницей в степени дефектности их структуры. Так, например, для уменьшения жесткости цепи от значения $S = 80$ (образец 1) до величины $S = 34$ (образец 3) достаточно, чтобы в 3% из общего числа мономерных звеньев полимера 1 лестничная структура была нарушена.

Электрооптические свойства. Многие цепные молекулы содержат полярные группы или связи, и при наличии соосного порядка в ориентациях этих групп макромолекула должна была бы иметь большой суммарный дипольный момент. Однако для гибких цепных молекул это обычно не наблюдается. Причиной этого является гибкость макромолекулы, приводящая к тому, что локальные полярные группы молекулы во внешнем электрическом поле ориентируются практически независимо одна от другой. При этом дипольная поляризация макромолекулы в электрическом поле просто равна сумме поляризаций ее полярных звеньев и практически не отличается от поляризации жидкого мономера равной массы.

Таблица 4

Электрооптические и дипольные характеристики лестничных полисилоксанов

Образец, №	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$\left(\frac{\Delta n}{\Delta \tau}\right)_{\infty} \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^5$	$K_{\infty} \cdot 10^{10}$	$\left(\frac{\mu^2}{M}\right) \cdot 10^{20}$	μ_0 , дебай
1	33,5	-160	-12,5	60	-12,5	15,4	0,2
4	7,4	-47	-1,2	60-5	-2,5	3,0	0,2
5	12,9	-69	-3,3	50-25	-4,9	6,0	0,3
6	0,7	-80	-0,2	0,2	-8,5	10,0	0,3
7	4,4	-300	-70,0	50-7	-220	270	0,6
9*	0,1-10	-13	0,012	-	-	-	-

* Полистирол.

Аналогичная ситуация имеет место при исследовании электрического двойного лучепреломления (эффект Керра) в растворах гибкоцепных полимеров. Здесь наблюдаемый эффект как по знаку, так и по величине совпадает с электрооптическим эффектом в растворе мономера равной весовой концентрации. Весьма характерно, что оптическая анизотропия раствора полимера, вызванная электрическим полем,

не коррелирует с его анизотропией, возникающей в потоке, и нередко даже противоположна ей по знаку, как, например, в случае полистирола или полихлорстирола (табл. 4). Последнее обстоятельство особенно наглядно иллюстрирует отсутствие дальнейшей корреляции в ориентациях полярных звеньев внутри макромолекулы гибкоцепного полимера.

С учетом сказанного, обнаруженные электрооптические свойства лестничных полисилоксанов представляются уникальными, резко отличаясь от соответствующих свойств гибкоцепных полимеров.

В растворах всех исследованных лестничных полимеров в электрическом поле было обнаружено двойное лучепреломление, на два порядка по

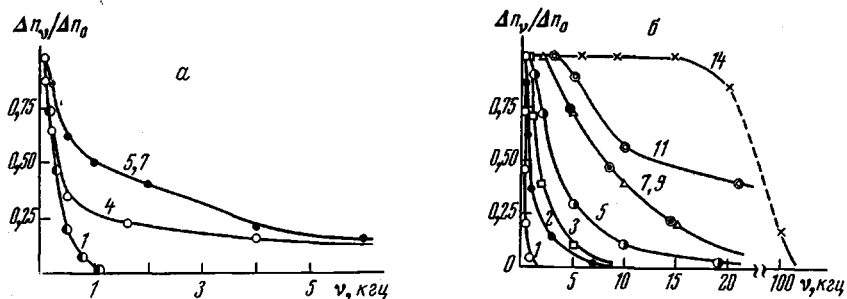


Рис. 3. Зависимость относительного двойного лучепреломления $\Delta n_v / \Delta n_0 = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1}$ от частоты электрического поля:

a — для различных образцов лестничных полисилоксанов в бензоле, *б* — для фракций лестничного полисилоксана № 1; цифры у кривых соответствуют номерам фракций в табл. 5

величине превосходящее электрооптический эффект в гибкоцепных полимерах, а по знаку (отрицательному) совпадающее с двойным лучепреломлением в потоке. Характеристические величины двойного лучепреломления (постоянная Керра) $K = \Delta n / cE^2$ (c — концентрация полимера, E — напряженность приложенного поля) для ряда образцов приведены в табл. 4.

Применение импульсной техники с фотоэлектрической регистрацией двойного лучепреломления [25] показало, что время возникновения и исчезновения эффекта Керра составляет $(5-7) \cdot 10^{-5}$ сек. и, следовательно, связано с вращением макромолекул (или их значительных частей) как целого.

Для выяснения природы ориентации молекул в электрическом поле производили исследования эффекта Керра в переменных (синусоидальных) полях различной частоты. При этом в области частот в несколько тысяч герц для всех образцов была обнаружена сильная частотная зависимость двойного лучепреломления, представленная на рис. 3, *a*. То обстоятельство, что двойное лучепреломление Δn_v с увеличением частоты поля ν практически полностью исчезает, означает, что наблюдаемый эффект Керра есть следствие ориентации дипольных молекул полимера, тогда как доля ориентации за счет анизотропии поляризуемости молекул ничтожно мала и практически не обнаруживается [26].

Эти свойства с очевидностью доказывают, что в молекулах лестничных полисилоксанов (в отличие от молекул гибкоцепных полимеров) существует высокоорганизованный ориентационный дальний порядок, причем не только осевой, но и полярный. Наличие дальней корреляции в ориентациях полярных групп и связей молекулярной цепи приводит к тому, что макромолекула имеет большой суммарный дипольный момент, ответственный за ее вращение в электрическом поле.

Используя дисперсионные кривые рис. 3, *a* и известную формулу [26]

$$\Delta n_v / \Delta n_0 = (1 + 4\pi^2 v^2 \tau^2)^{-1}, \quad (7)$$

можно определить соответствующие времена релаксации τ эффекта Керра. Величины τ , полученные этим методом для некоторых полимеров, приведены в табл. 4. Они согласуются со значениями τ , определенными методом импульсного поля. За исключением образца 1 (кривая 1, рис. 3, а) все образцы характеризуются широкой областью времен релаксации, поскольку они являются нефракционированными полимерами (кроме образца 1) с широким МВР.

Вследствие большой «чувствительности» формы кривых рис. 3, а к полидисперсности полимера они могут служить источником количественной информации о МВР образца.

Для количественного сравнения времен релаксации с конформационными свойствами макромолекул следует проводить исследование зависимости

Таблица 5

Электрооптические и дипольные характеристики молекул лестничного полифенилсилоксана различного молекулярного веса

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-3}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^5$	$D_r \cdot 10^{-4}$	$\frac{\mu^2}{M} \cdot 10^{30}$	μ , дебай
1	33,50	-160	-12,5	60	0,085	15,4	220
2	16,70	-165	-9,4	20	0,25	11,3	130
3	10,70	-157	-7,8	10	0,50	9,9	100
4	8,75	-167	-6,25	8	0,63	7,4	80
5	7,08	-152	-5,9	6	0,85	7,7	74
6	4,56	-156	-4,0	2	2,5	5,1	50
7	3,67	-163	-1,95	2	2,5	2,4	30
8	2,79	-144	-1,75	1	5,0	2,4	25
9	2,14	-128	-0,80	0,4	12,5	1,2	16
10	1,27	-120	-0,40	0,4	12,5	0,7	9
11	0,89	-100	-0,45	0,1	50,0	0,9	9

эффекта Керра с использованием узких фракций полимера. Кривые дисперсии для ряда фракций лестничного полифенилсилоксана представлены на рис. 3, б.

Соответствующие им времена релаксации τ и коэффициенты вращательной диффузии $D_r = (2\tau)^{-1}$, вычисленные по формуле (7), приведены в табл. 5. Величины D_r весьма резко изменяются с молекулярным весом полимера, и в интервале молекулярных весов от $0,9 \cdot 10^5$ до $34 \cdot 10^5$ соответствуют зависимости

$$D_r = 2,0 \cdot 10^6 M^{-1,6} \quad (8)$$

Высокое отрицательное значение экспоненты в формуле (8) означает, что существенную роль в наблюдаемом эффекте Керра играет механизм вращения макромолекулы как целого, иллюстрируя ее большую жесткость как равновесную, так и кинетическую.

Для количественной характеристики жесткости может быть использована теория вращательного трения червеобразных цепей [12, 14], согласно которой в области достаточно больших молекулярных весов ($L \gg A$) должно выполняться соотношение

$$\eta_0 D_r M^2 / kT = 0,72 \left[(M/LA)^{3/2} M^{1/2} + (M/L)^2 A^{-1} \cdot 0,884 \left(\ln \frac{A}{d} - 1,43 \right) \right] \quad (9)$$

Как видно из рис. 4, наклон прямой, проведенной по точкам, лежащим в области больших M , с использованием формулы (9) дает для длины сегмента $A = 2a = 120 \text{ \AA}$ ($S = 40$), а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает поперечник молекулярной цепи $d = 30 \text{ \AA}$. По порядку величин эти данные соответствуют значениям, полученным из поступательной (трансляционной) диффузии, отличаясь от них менее чем в 2–3 раза. Эти

различия могут быть вызваны некоторой ролью механизмов внутримолекулярной (некоррелированной по всему объему молекулы) дипольной ориентации в наблюдаемом эффекте Керра, полимолекулярностью фракций (к которой величины τ и D_r весьма чувствительны), а также неполной адекватностью теорий поступательного и вращательного трения червеобразных цепей.

Не менее существенные сведения о структурных характеристиках молекул могут быть получены из рассмотрения их равновесных электрооптических свойств.

Поскольку эффект Керра в растворах лестничных полимеров является следствием дипольной ориентации их молекул, а цепной молекуле следует

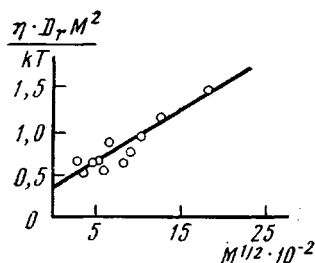


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\eta D_r M^2 / kT$ от $M^{1/2}$ для фракций лестничного полифенилсилоксана в бензоле; точки — экспериментальные

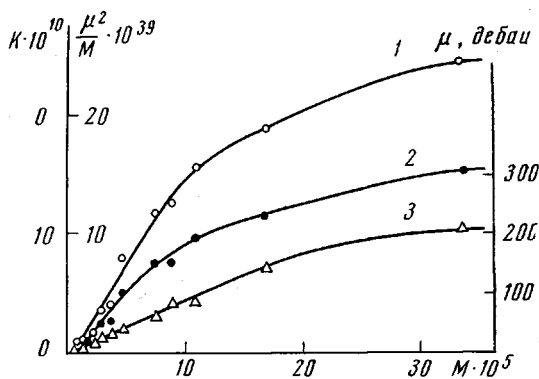


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость постоянной Керра (1), величины μ^2/M (2) и дипольного момента молекул (3) от M для фракций лестничного полифенилсилоксана в бензоле

приписать осевую симметрию оптических и электрических свойств (приняв, что дипольная и оптическая оси совпадают), то постоянная Керра $K = \Delta n / cE^2$ в равновесных условиях ($v = 0$) связана с дипольным моментом μ , направленным под углом α к оси наибольшей поляризуемости молекулы, и оптической анизотропией молекулы $\gamma_1 - \gamma_2$ соотношением

$$K = (\pi N_A / 1215nM) (n^2 + 2) (\epsilon + 2) (\gamma_1 - \gamma_2) (\mu/kT)^2 (3 \cos^2 \alpha - 1) \quad (10)$$

Из формулы (10) следует, что для фракций одного и того же полимера значения K могут отличаться, поскольку для этих фракций различны величины $(\gamma_1 - \gamma_2) \mu^2 / M$.

Экспериментальные значения K для фракций лестничного полифенилсилоксана (образец 1) в бензоле приведены в табл. 5 и представлены в зависимости от молекулярного веса на рис. 5 (кривая 1). Величины K монотонно возрастают с молекулярным весом фракций.

Если предположить, что оптическая анизотропия «кинетических единиц», ответственных за двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле, для одной и той же молекулы одинакова, то, приравняв $\alpha_1 - \alpha_2$ в формуле (5) и $\gamma_1 - \gamma_2$ в формуле (10), получим

$$K / (\Delta n / \Delta \tau) = (N_A / 54kT) (\epsilon + 2)^2 (\mu^2 / M) \quad (11)$$

Экспериментальные значения $\Delta n / \Delta \tau$ для исследуемых фракций представлены в табл. 5 и на рис. 2 (кривая 1).

Как видно из табл. 5 и рис. 5, величины μ^2 / M , вычисленные по экспериментальным значениям K и $\Delta n / \Delta \tau$ с использованием формулы (11),

а также дипольные моменты молекул μ , вычисленные по экспериментальным значениям M и μ^2/M , монотонно возрастают с увеличением M .

Существенно, что в области малых молекулярных весов дипольный момент растет пропорционально M , подобно дипольным свойствам регулярно построенной жесткой палочкообразной молекулы. Для наиболее высокомолекулярных фракций значения μ достигают нескольких сот дебаев. Такая зависимость иллюстрирует резкое отличие дипольных свойств молекул лестничного полимера от соответствующих свойств гибкоцепных полимеров, для которых при равновесной поляризации μ^2/M не зависит от молекулярного веса как в области больших, так и в области малых молекулярных весов.

Постоянство μ^2/M в ряду молекулярных весов для гибкоцепных полимеров означает отсутствие дальней корреляции в ориентациях полярных звеньев молекулы, на что уже указывалось выше.

Напротив, возрастание μ^2/M с увеличением M , обнаруженное у лестничных полимеров, наглядно иллюстрирует наличие дипольно-ориентационной корреляции внутри макромолекулы (ориентационно-полярный порядок) и отклонение дипольных свойств молекул лестничных полимеров от свойств гауссовых цепей. Для количественного описания этих свойств в качестве простейшей модели можно использовать дипольно-персистентную цепь [11], для которой имеет силу соотношение

$$\mu^2/M = (\mu_0 S)^2 [(M_0 S)^{-1} - (2M)^{-1} (1 - e^{-2M/M_0 S})], \quad (12)$$

где μ_0 — проекция дипольного момента мономерного звена на направление молекулярной цепи.

Согласно формуле (12) с увеличением M дипольные свойства молекулы меняются от свойств прямой палочки до свойств гауссовой цепи. В области малых молекулярных весов μ^2/M , а следовательно, и μ возрастают пропорционально M , тогда как в области больших M μ^2/M асимптотически приближается к предельному значению $\mu_0^2 S/M_0$.

Общий характер экспериментальной кривой \mathcal{E} (рис. 5) качественно соответствует зависимости (12), однако количественное согласие не является полным. Вероятно, это означает существование дополнительных механизмов внутримолекулярной дипольной ориентации, не учитываемых теорией персистентных цепей.

Приравнивая экспериментальное значение $\mu^2/M = 1,54 \cdot 10^{-38}$, полученное в области больших молекулярных весов, теоретическому пределу $\mu_0^2 S/M_0$ и используя величину $S = 80$ из гидродинамических данных (табл. 2), получим $\mu_0 = 0,2$ дебая. Эта величина является результатом сложения моментов полярных связей Si—O ($\mu_{\text{Si—O}} = 1$ дебай) [27] мономерного звена, поскольку при *цис*-конформации составляющие этих моментов вдоль по цепи оказываются неполностью компенсированными.

Таким образом, если отрицательная оптическая анизотропия молекулы лестничного полифенилсилоксана определяется анизотропией боковых фенильных групп, то ее дипольный момент, направленный вдоль по молекулярной цепи, является результатом сложения моментов полярных связей, составляющих основную (двойную) цепь.

Для лестничных полисилоксанов с другим строением боковых групп ситуация может быть несколько иной.

Экспериментальные значения K для различных образцов, представленные в табл. 4, не могут быть использованы для оценки величины μ_0 , поскольку многие из них получены в области молекулярных весов, в которой кривая $K = K(M)$ еще не достигла значения насыщения $K_\infty = (\Delta n / c E^2)_\infty$. Если допустить, что кривая зависимости $K = K(M)$ для лестничных полисилоксанов, различающихся строением боковых групп, близка к соответствующей зависимости для лестничного полифенилсилоксана, то величину K_∞ для данного полимера можно оценить из соотношения

$$K_\infty = -12,5 \cdot 10^{-10} K / K_{\text{Pb}},$$

где K_{ph} — постоянная Керра для фракции полифенилсилоксана с молекулярным весом, равным молекулярному весу исследуемого полимера (табл. 5). Вычисленные таким образом значения K_{∞} приведены в табл. 4.

В последнем столбце таблицы приведены величины μ_0 , вычисленные по формуле

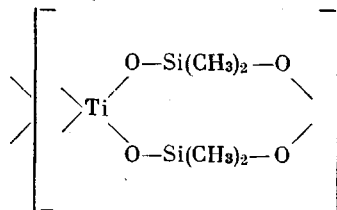
$$\mu_0^2 = [K_{\infty} / (\Delta n / \Delta t)_{\infty}] \cdot 54kT / SN_A (\epsilon + 2)^2, \quad (13)$$

вытекающей из (11) и (12). При этом использованы значения S и $(\Delta n / \Delta t)_{\infty}$, представленные соответственно в табл. 2 и 3.

Как следует из данных табл. 4, замена фенильных боковых радикалов на алифатические, не содержащие сильнополярных групп, не вносит существенных изменений в величину μ_0 , однако присоединение полярной связи C—Cl в *meta*-положении к фенильному циклу боковой группы резко увеличивает составляющую дипольного момента мономера в направлении главной цепи (и соответственно резко увеличивает отрицательный эффект Керра).

Следует отметить, что диполь C—Cl-связи в *meta*-положении составляет большой угол с направлением основной цепи (это видно из сравнения величин $\Delta\alpha$ для образцов 1 и 7 табл. 3) и, следовательно, вносит значительный вклад в составляющую дипольного момента мономера, перпендикулярную основной цепи. Поэтому, казалось бы, следовало ожидать уменьшения величины μ_0 (и соответственно уменьшения отрицательного эффекта Керра) при замене фенильной группы на хлорфенильную. Тот факт, что имеет место обратный эффект, означает, что в статистически свернутой цепной молекуле нормальные составляющие диполей мономерных звеньев взаимно компенсированы, и внутримолекулярный ориентационно-полярный порядок может осуществляться лишь за счет дипольных составляющих, параллельных основной цепи [28].

Спиро-лестничные полимеры. В последнее время были синтезированы [6] спиро-лестничные полимеры на основе силоксановых цепей с атомами титана в спиро-положении. Ниже приведены некоторые предварительные данные о гидродинамических и электрооптических свойствах растворов полимера, структура мономерного звена которого имеет вид



Сводка данных по этому полимеру представлена в табл. 6. Хотя исследованный полимер имел сравнительно небольшой молекулярный вес (и очень широкое МВР), в его растворах было обнаружено большое положительное двойное лучепреломление в потоке. По абсолютной величине удельная анизотропия $\Delta n / \Delta t$ близка к значению, полученному для лестничных полисилоксанов, что указывает на высокоорганизованный ориентационный внутримолекулярный порядок и большую равновесную жесткость молекул спиро-полимера. Положительный знак двойного лучепреломления означает положительную анизотропию молекулы, т. е. большую ее

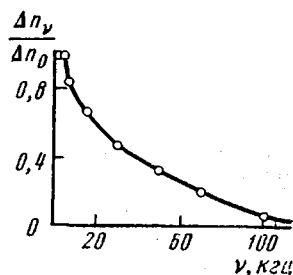


Рис. 6. Зависимость относительного двойного лучепреломления от частоты электрического поля для раствора спиро-лестничного полимера в CCl_4 .

поляризуемость в направлении основной цепи, нежели в поперечном направлении. Активную роль в этой анизотропии, очевидно, играют введенные в основную цепь связи Ti—O, оптическая анизотропия которой хотя и неизвестна, но, вероятно, положительна и значительно превосходит анизотропию связей Si—O.

Не менее характерны электрооптические свойства спиро-полимера. В его растворах в электрическом поле возникает весьма большое положительное двойное лучепреломление. В осциллирующих полях, так же как и для лестничных силоксанов, электрооптический эффект в растворах спиро-полимера резко убывает с частотой (рис. 6), что указывает на дипольный характер наблюдаемого двойного лучепреломления. Времена релаксации τ , вычисленные по дисперсионной кривой рис. 6, велики (если учесть небольшой молекулярный вес образца). Это значит, что кинетической единицей,

Таблица 6

Электрооптические и дипольные характеристики молекул спиро-лестничного полимера

Растворитель	$M_{SD} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^{10}$	$\eta_0 D_p \cdot 10^{-2}$	$\frac{\mu^2}{M} \cdot 10^{39}$
CCl ₄	5,0	40	8,0	3,7—7,5	39
Декалин	—	48	7,9	6,0—20,0	32

вращающейся как целое в электрическом поле, является вся молекула, для которой характерна большая кинетическая жесткость.

Дипольный характер наблюдаемого эффекта Керра и его большая величина свидетельствуют о наличии внутримолекулярного дипольно-осевого порядка, а совпадение знаков анизотропии в потоке и в электрическом поле означает, что ось суммарного макромолекулярного диполя совпадает с продольной осью молекулы.

Сопоставление K с $\Delta n / \Delta \tau$ в потоке (с использованием формулы (11)) приводит к значению μ^2 / M , приведенному в последнем столбце табл. 6. Молекулярный вес исследуемого спиро-полимера мал, и свойства его молекул, очевидно, соответствуют «негауссовой» области, а потому величина μ^2 / M должна быть значительно меньше предельного значения $(\mu^2 / M)_{\infty}$. Тем не менее экспериментальная величина μ^2 / M для спиро-образца вдвое превосходит величину $(\mu^2 / M)_{\infty}$, полученную для лестничного полифенилсилоксана. Это значит, что полярные свойства связи Ti—O резко проявляются в молекулах спиро-полимера, увеличивая проекции внутримолекулярных диполей на направление основной цепи.

Хотя двойное лучепреломление растворов титансодержащего спиро-полимера положительно, а в растворах лестничных полисилоксанов оно отрицательно (что связано с различием в химической структуре их мономерных звеньев), однако свойством, характерным для обоих полимеров, является совпадение для каждого из них знаков динамического и электрического двойного лучепреломления. Последнее обстоятельство не случайно. Оно выявляет следующую общую закономерность. Если в цепной молекуле осуществляется дальняя корреляция каких-либо свойств, то независимо от структуры мономерного звена эта корреляция имеет место вдоль по цепи. Поэтому продольная геометрическая ось (направление наибольшей протяженности) является одновременно осью симметрии как оптических, так и полярных свойств молекулы.

Заключение. В начале этого сообщения было отмечено, что необходимость исследования морфологии и структуры молекул лестничных полимеров диктуется современными задачами создания новых материалов со свойствами, необходимыми для их технического использования. На приведенных выше примерах была сделана попытка показать, в какой мере ме-

тоды молекулярной гидродинамики и оптики являются эффективным средством получения информации о деталях молекулярной структуры исследуемых полимеров. В свете экспериментальных данных, приведенных выше, становится очевидной особая эффективность электрооптического метода (в сочетании с динамооптическим) в применении к лестничным структурам, хотя к гибкоцепным полимерам он практически неприменим. Весьма существенна возможность использования в электрооптическом методе как статического, так и динамического (высокочастотного) режимов, поскольку в этих условиях может быть получена информация как о равновесной, так и о кинетической гибкости макромолекул.

Не вызывает сомнения, что весьма характерные (а в некоторых отношениях даже уникальные) свойства молекул лестничных полимеров в растворе связаны со спецификой физико-механического поведения тех же образцов в массе и, в первую очередь, с их высокой термостойкостью и прочностью. Установление конкретного вида этой связи — важнейшая задача будущих исследований.

Синтез и исследование структуры лестничных полимеров на молекулярном уровне имеет существенное значение и в другом аспекте. Лестничные полимеры могут служить наиболее совершенной моделью «полужестких» цепных молекул и поэтому открывают широкие возможности для экспериментального и теоретического изучения свойств этой модели. Одной из важнейших задач в этом плане является разработка теории гибкости молекулярных цепей, в которых внутримолекулярное движение возможно только за счет деформации валентных углов и связей. Эта задача по существу открывает новый этап в теории конформационных свойств цепных молекул.

Выводы

Приведены экспериментальные данные по исследованию конформаций, гидродинамических, оптических и электрических свойств ряда лестничных и спиро-лестничных полимеров на основе полисилоксановых цепей и проведен анализ этих данных с привлечением современных теорий персистентных, червеобразных молекулярных цепей и цепей с негауссовыми оптическими свойствами. В результате этого анализа сделаны количественные выводы о конформации, гибкости и возможной дефектности двухтяжевой структуры ряда исследованных лестничных полимеров различного химического строения.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 XII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. W. De Winter, *Rev. Macromolec. Chem.*, **1**, 329, 1966.
2. C. G. Overberger, I. A. Moore, *Fortsch. Hochpol. Forsch.*, **7**, 113, 1970.
3. I. K. Stille, E. L. Mainen, *Macromolecules*, **1**, 36, 1968.
4. I. F. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 6194, 1960; *J. Polymer Sci.*, **C1**, 83, 1963.
5. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушенцова, В. А. Мягков, В. А. Авилон, *Высокомолек. соед.*, **7**, 1477, 1965; **A10**, 1721, 1968.
6. К. А. Андрианов, *Высокомолек. соед.*, **A11**, 1362, 1969; **A13**, 253, 1971.
7. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штенникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, *J. Polymer Sci.*, **C23**, 385, 1968.
8. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штенникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 547, 1968.
9. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штенникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 1892, 1970.
10. В. Н. Цветков, *Успехи химии*, **38**, 1674, 1969.
11. G. Ford, *Monatsh. Chem.*, **80**, 251, 1949.
12. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, *J. Polymer Sci.*, **14**, 193, 1954.
13. J. Hearst, W. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1425, 1962.
14. J. Hearst, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.

15. R. Ullmann, J. Chem. Phys., 49, 5486, 1968; 53, 1734, 1970.
16. К. А. Андрианов, Г. Л. Слоимский, Я. В. Генин, В. И. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкив, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
17. В. С. Сказка, Л. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
18. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
19. В. Н. Цветков, Успехи физ. н., 81, 51, 1963.
20. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
21. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962; 7, 1468, 1965.
22. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 165, 369, 1965; 192, 380, 1970.
23. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
24. В. Н. Цветков, М. Г. Витовская, Г. А. Фомин, П. Н. Лавренко, И. Н. Штенникова, Т. В. Шереметева, И. И. Мигунова, Высокомолек. соед., A9, 1682, 1967; A10, 903, 1968; A12, 1974, 1970; A13, 620, 1971.
25. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., A9, 1575, 1967.
26. A. Peterlin, H. Stuart, Hand- und Jahrbuch. Chem. Phys., 8/1 Bd, 1, 1943.
27. S. Dasgupta, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 47, 2911, 1967.
28. В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова, Е. И. Рюмцев, И. И. Константинов, Ю. В. Америк, Б. А. Кренцель, Высокомолек. соед., A11, 2528, 1969.

MOLECULAR CONFORMATIONS, HYDRODYNAMICS AND OPTICS OF LADDER POLYMERS

*V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. N. Ryumtsev,
I. N. Shtennikova, M. G. Vitovskaya,
N. N. Makarova, N. A. Kurasheva*

Summary

The experimental results of the investigation of the conformation, hydrodynamic, optical and electrical properties of a number of ladder and spiro-ladder polysiloxanes are presented and analyzed with the use of modern theories of persistent worm-like molecular chains and chains with non-Gaussian optical properties. As a result of the analysis, quantitative data are obtained on the conformation, flexibility and possible imperfections of the two-fiber structure of the polymers studied.