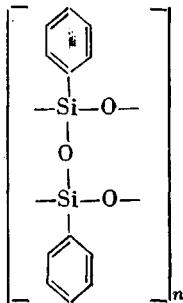


УДК 541.64:535

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНОВ

В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. И. Рюмцев

В связи с задачами создания полимерных материалов с высокой термостойкостью и механической прочностью в последнее время резко возрос интерес к синтезу [1–3] и исследованию структуры лестничных полимеров. В ряде работ методами гидродинамики и молекулярной оптики были исследованы конформационные свойства макромолекул лестничных полифенилсилоксанов (ПФС) в широкой области молекулярных весов [4–6]. При этом оказалось, что двухтяжное строение лестничных полимеров приводит к резкому уменьшению гибкости молекулярной цепи и к появлению ряда физических свойств, характерных для полужестких цепных молекул [7]. Одним из наиболее эффективных методов исследования структуры «полужестких» макромолекул, характеризующихся высоким внутримолекулярным ориентационным порядком в расположении полярных групп и связей, является электрооптический эффект Керра (двойное лучепреломление в электрическом поле) [8, 9]. Выбор этого метода исследования был обусловлен также и тем обстоятельством, что до настоящего времени оставались практически не изученными электрические свойства лестничных полимеров. В данной работе приводятся результаты, полученные при исследовании электрооптических свойств молекул ряда фракций лестничных ПФС со следующей структурной формулой мономерного звена:



Методика и исследованные образцы

В работе применяли визуальную [10] и фотоэлектрическую [11] методики измерения двойного лучепреломления растворов в синусоидальных и прямоугольно-импульсных электрических полях. Изучение двойного лучепреломления в синусоидальном электрическом поле проводили с использованием звукового генератора ЗГ-12М и набора повышающих трансформаторов в области напряжений 500–2500 в в диапазоне частот 100 Гц – 150 кГц. Длительность прямоугольных импульсов составляла 2,0 мсек, амплитуда до 1500 в. Частота следования изменялась от 200 до 2 имп/сек.

В качестве ячейки Керра использовали стеклянную кювету длиной 2 см с расстоянием между титановыми электродами 0,235 мм.

Объектом исследования служили растворы фракций ПФС в бензole в интервале молекулярных весов $(33,5–0,89) \cdot 10^5$. Молекулярные веса фракций, определенные

Электрооптические и дипольные характеристики молекул лестничного ПФС различного молекулярного веса

Фракция, №	$M \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} \cdot 10^{10}$	$K \cdot 10^{10}$	$\tau \cdot 10^5$	$D_r \cdot 10^{-4}$	$\frac{\mu^2}{M} \cdot 10^{39}$	$\mu \cdot 10^{14}$
1	33,5	-160	-12,5	60	0,085	15,4	220
2	16,7	-165	-9,4	20	0,25	11,3	130
3	10,7	-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	26
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	9,0
11	0,89	-100	-0,45	0,1	50,0	0,9	9,0

ранее [5] диффузионно-седиментационным методом, приведены в таблице. Концентрацию растворов изменили от $5 \cdot 10^{-2}$ до $0,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Определение равновесных величин двойного лучепреломления Δn_0 в постоянном электрическом поле оказалось невозможным из-за сильной зависимости наблюдаемого эффекта от времени. Величина Δn_0 , уменьшаясь со временем в три—пять раз, достигала постоянного значения через 1—2 сек. после включения поля. Аналогичное уменьшение Δn_0 наблюдали при использовании прямоугольно-импульсного электрического поля с высокой частотой следования импульсов (100—200 имп/сек). По-видимому, уменьшение Δn_0 является следствием поляризации электродов ячейки Керра, причем время установления поляризации составляет 1—2 сек. Влияние этого эффекта на величину наблюдаемого двойного лучепреломления было полностью исключено при использовании синусоидального электрического поля с частотой $v \geq 100$ Гц или прямоугольно-импульсного поля с частотой следования импульсов 2 имп/сек. Действительно, при использовании указанных выше полей величина Δn_0 оставалась постоянной во времени и равной максимальному значению Δn_0 , обнаруженному при использовании постоянного поля. При этом для определения Δn_0 измерения проводили при постоянной частоте поля в области частот для каждой фракции, где двойное лучепреломление остается постоянным с изменением частоты и, следовательно, процесс ориентации молекул ПФС можно рассматривать как квазистационарный.

Изучение дисперсии эффекта Керра проводили при различных частотах электрического поля, но при постоянном напряжении, не превышающем 1500 в.

Результаты и их обсуждение

В растворах всех исследованных фракций лестничного ПФС было обнаружено большое, отрицательное по знаку электрическое двойное лучепреломление. Величина двойного лучепреломления во всей области использованных напряжений и концентраций с пропорциональна квадрату напряженности поля E^2 . Для характеристики электрооптических свойств исследуемых фракций ПФС из наклонов прямых $\Delta n = f(E^2)$ были вычислены постоянные Керра $K = \Delta n / cE^2$. Полученные значения K , как функция молекулярного веса M , представлены в таблице и на рис. 1. Величины K для фракций лестничного ПФС на два—три порядка превышают соответствующие значения констант Керра обычных гибких полимеров (например, полистирола [12]). При этом K резко возрастают с увеличением молекулярного веса фракций. В то же время хорошо известно, что величины эффекта Керра в растворах гибких полимеров не зависят от молекулярного веса и по величине совпадают с электрооптическим эффектом в растворе мономера равной весовой концентрации. Это является следствием того, что в гибкой цепной молекуле практически отсутствует дальний ориентационный порядок, и кинетической единицей, ответственной за эффект Керра в этих условиях, является мономерное звено цепи. С учетом сказанного обнаруженные электрооптические свойства лестничных ПФС представляются уникальными, резко отличаясь от соответствующих свойств гибкоцепных полимеров.

Применение импульсной техники с фотоэлектрической регистрацией двойного лучепреломления [11] позволило обнаружить наличие релаксационных явлений в процессе ориентации молекул лестничного ПФС. При этом время возникновения и исчезновения эффекта Керра τ составляет $(50-5) \cdot 10^{-5}$ сек. и, следовательно, связано с вращением макромолекул (или их значительных частей) как целое. Сказанное иллюстрируется осциллограммой рис. 2, б, полученной в растворе нефракционированного лестничного полимера в прямоугольно-импульсном поле.

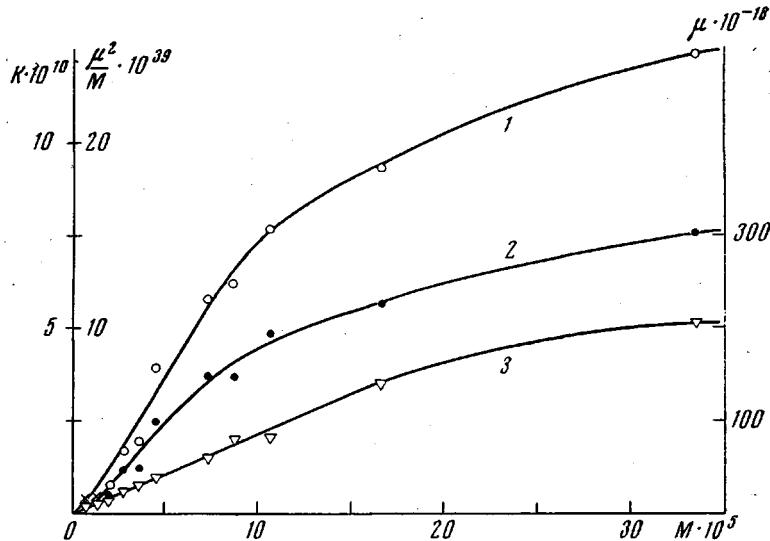


Рис. 1. Зависимость константы Керра K (1), величины μ^2 / M (2) и величины μ (3) молекул от M для фракций лестничного ПФС в бензole

Для выяснения природы ориентации молекул в электрическом поле производили исследования эффекта Керра в переменных (синусоидальных) полях различной частоты v . Результаты исследования дисперсии эффекта Керра для некоторых фракций ПФС приведены на рис. 3. При этом в области нескольких сотен и тысяч герц для всех фракций была обнаружена сильная частотная зависимость двойного лучепреломления. То обстоятельство, что двойное лучепреломление Δn_v с увеличением v 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 [13]. Эти свойства с очевидностью доказывают, что в молекулах лестничных ПФС (в отличие от молекул гибкоцепных полимеров) существует высокоорганизованный ориентационно-полярный дальний порядок. 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 и известную формулу [13]

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

можно определить соответствующие времена релаксации τ эффекта Керра. Величины τ , полученные этим методом, и коэффициенты вращательной диффузии $D_v = (2\tau)^{-1}$ (таблица) согласуются со значениями τ , определенными методом импульсного поля. Однако нефракционированный образец характеризуется широким распределением времен релаксации

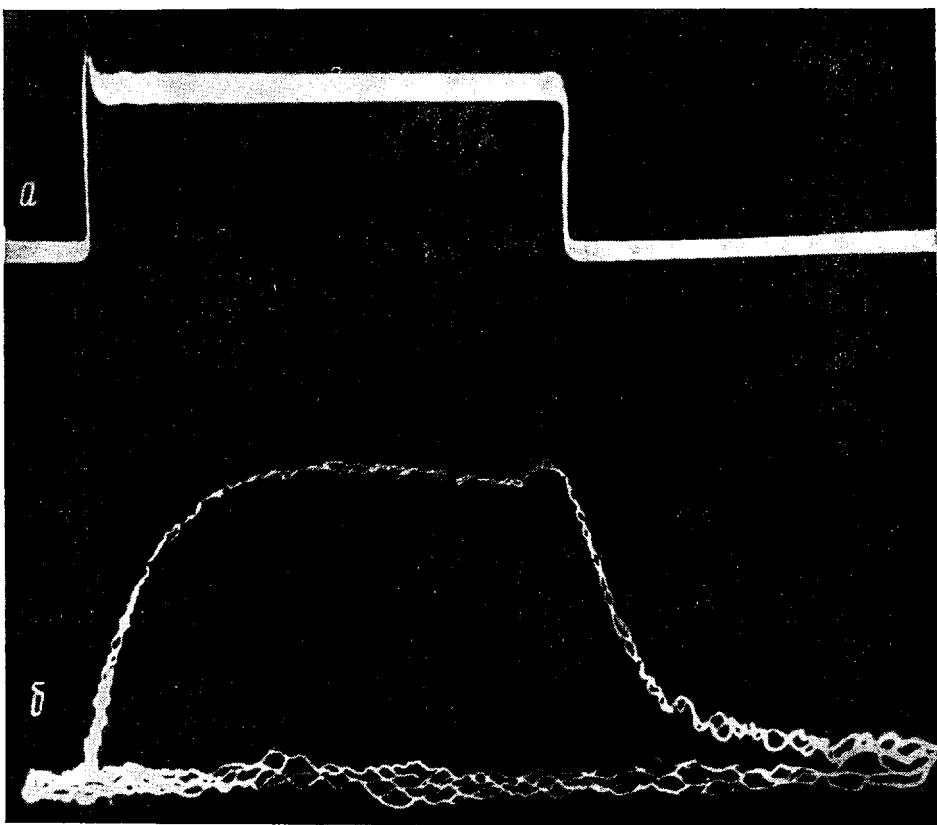


Рис. 2. Осциллограммы временной зависимости эффекта Керра в прямоугольно-импульсном поле для нитробензола (а) и раствора нефракционированного образца лестничного ПФС в бензоле (б)

($\tau = (50-5) \cdot 10^{-5}$ сек.), тогда как каждой из кривых дисперсии (рис. 3) соответствует практически одно время релаксации. Последнее обстоятельство означает, что релаксационные кривые являются «чувствительными» к полидисперсности полимера и, следовательно, могут служить источником количественной информации о молекулярно-весовом распределении образца. Очевидно, что для количественного сравнения времен релаксации с конформационными свойствами макромолекул ПФС следует проводить изучение эффекта Керра только с использованием узких фракций полимера.

Как видно из данных таблицы, величины D_r весьма резко изменяются с молекулярным весом фракций ПФС. Это иллюстрируется графиком зависимости D_r от M , построенным в логарифмическом масштабе на рис. 4. Прямая, полученная в исследованном интервале молекулярных весов, соответствует зависимости

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

Высокое значение экспоненты в уравнении (2) означает, что существенную роль в наблюдаемом эффекте Керра играет механизм вращения макромолекулы как целое, иллюстрируя ее большую жесткость, как равновесную, так и кинетическую.

Для количественной характеристики жесткости может быть использована теория вращательного трения червеобразных цепей [14, 15], согласно которой в области достаточно больших молекулярных весов должно вы-

полняться соотношение

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

где η_0 — вязкость растворителя, L и d — контурная длина и поперечник молекулярной цепи соответственно, A — длина сегмента Кунга или персистентная длина $a = A/2$ [16].

На рис. 4 точками представлены экспериментальные значения $\eta_0 D_r M^2 / kT$ в зависимости от M^h для фракций лестничного ПФС в бензole. Наклон прямой, проведенной по точкам, лежащим в области больших M , с использованием уравнения (3) дает для длины сегмента $A = 2a = 120 \text{ \AA}$,

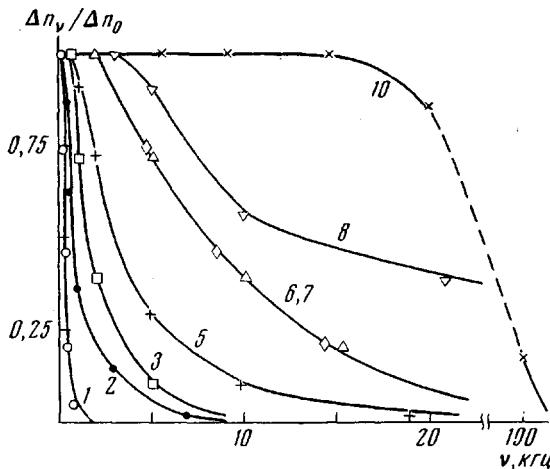


Рис. 3. Зависимость $\Delta n_v / \Delta n_0$ от v для фракций лестничного ПФС в бензоле. Цифры у кривых — номера фракций в таблице

что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $S = 50$ в предположении, что проекция мономерного звена на направление цепи $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ в соответствии с *цис*-конфигурацией цепи [1]. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, дает поперечник молекулярной цепи $d = 30 \text{ \AA}$. По порядку величины эти данные соответствуют значениям, полученным из поступательной диффузии [4–6], отличаясь от них не более чем в два раза. Эти различия могут быть вызваны некоторой ролью механизмов внутримолекулярной (некоррелированной по всему объему молекулы) дипольной ориентации в наблюдаемом эффекте Керра, полимолекулярностью фракций, а также неполной адекватностью теории поступательного и вращательного трения червеобразных цепей.

Существенные сведения о структурных характеристиках молекул могут быть получены из рассмотрения их равновесных электрооптических свойств. Поскольку эффект Керра в растворах лестничного ПФС является следствием дипольной ориентации молекул, а цепной молекуле следует приписать осевую симметрию оптических и электрических свойств (приняв, что дипольная и оптическая оси совпадают), то $K = \Delta n / cE^2$ в равновесных условиях ($v \rightarrow 0$) связана с дипольным моментом μ и оптической анизотропией $\gamma_1 - \gamma_2$ молекулы соотношением

$$K = \frac{\pi \cdot N_A}{1215n} \frac{(n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2}{M} (\gamma_1 - \gamma_2) \left(\frac{\mu}{kT} \right)^2, \quad (4)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная раствора.

Из уравнения (4) следует, что для фракций одного и того же полимера значения K могут отличаться (рис. 1, таблица), поскольку для этих фракций различны величины $(\gamma_1 - \gamma_2) \cdot \mu^2 / M$.

Зависимость оптической анизотропии $(\gamma_1 - \gamma_2)$ тех же фракций ПФС от молекулярного веса была изучена ранее [5] с применением метода двойного лучепреломления в потоке. При этом величина приведенного динамического двойного лучепреломления $\Delta n / \Delta \tau = \Delta n / g(\eta - \eta_0)$ (g — скорость сдвига в потоке, η и η_0 — вязкости раствора и растворителя соответственно) непосредственно связана с $\gamma_1 - \gamma_2$ соотношением [17]

$$\frac{\Delta n}{\Delta \tau} = \frac{4\pi}{45kTn} (n^2 + 2)^2 (\gamma_1 - \gamma_2) \quad (5)$$

Если предположить, что оптическая анизотропия «кинетических единиц», ответственных за двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле, для одной и той же молекулы одинаковы, тогда из уравнений (4) и (5) получим

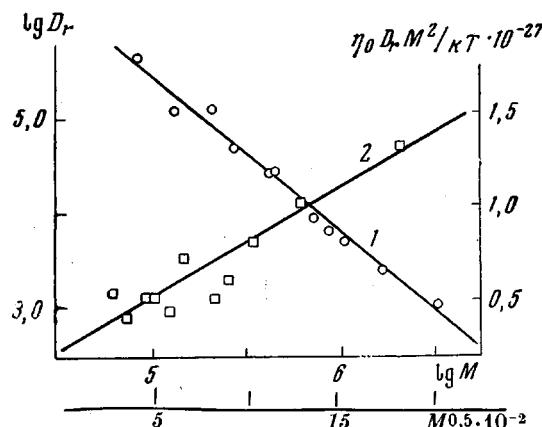


Рис. 4. Зависимость D_r (1) и $\eta_0 D_r M^2 / kT$ (2) от M для фракций лестничного ПФС в бензole

ском поле, для одной и той же молекулы одинаковы, тогда из уравнений (4) и (5) получим

$$\frac{K}{\Delta n / \Delta \tau} = \frac{N_A}{54kT} (\varepsilon + 2)^2 \left(\frac{\mu^2}{M} \right) \quad (6)$$

Экспериментальные значения $\Delta n / \Delta \tau$ для исследуемых фракций, согласно (5), представлены в таблице.

Величины μ^2 / M , вычисленные по экспериментальным значениям K и $\Delta n / \Delta \tau$ с использованием уравнения (6), монотонно возрастают с увеличением M (таблица, рис. 1). Так же монотонно возрастают с молекулярным весом дипольные моменты молекул μ , вычисленные по экспериментальным значениям M и μ^2 / M (таблица).

Существенно, что в области малых молекулярных весов дипольный момент растет пропорционально M (т. е. длине молекулярной цепи) 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. Напротив, возрастание μ^2 / M с увеличением M , обнаруженное у лестничного ПФС, наглядно иллюстрирует наличие дипольно-ориентационной корреляции внутри макромолекулы (ориентационно-полярный порядок) и отклонение дипольных свойств молекул лестничного полимера от свойств гауссовых цепей. Для количественного описания этих свойств в качестве простейшей модели можно использовать дипольно-перsistентную цепь [16], для которой справедливо соотношение

$$\frac{\mu^2}{M} = (\mu_0 S)^2 [(M_0 S)^{-1} - (2M)^{-1} (1 - e^{-\frac{2M}{M_0 S}})], \quad (7)$$

где μ_0 — проекция дипольного момента мономерного звена на направление молекулярной цепи, $M_0 = 258$ — молекулярный вес мономерного звена.

Согласно соотношению (7), 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 возрастает пропорционально M , тогда как в области больших $M \mu^2 / M$ асимптотически приближается к предельному значению $\mu_0^2 \cdot S / M_0$.

Общий характер экспериментальной кривой μ^2 / M (рис. 1) качественно соответствует зависимости (7), однако количественное согласие не является полным. Вероятно, это означает существование дополнительных механизмов внутримолекулярной дипольной ориентации, не учитываемых теорией персистентных цепей.

Если приравнять экспериментальное значение $\mu^2 / M = 1,54 \cdot 10^{-38}$, полученное в области больших молекулярных весов, теоретическому пределу $\mu_0^2 \cdot S / M_0$ и использовать величину $S = 50$, определенную из дисперсии эффекта Керра, то получим $\mu_0 = 0,25 \cdot 10^{-18} CGS$. Эта величина является результатом сложения моментов полярных связей Si—O ($\mu_{Si-O} \approx 1 \cdot 10^{-18} CGS$) мономерного звена, поскольку при цис-конформации составляющие этих моментов вдоль по цепи оказываются не полностью компенсированными.

Таким образом, большой дипольный момент макромолекул лестничного ПФС, направленный вдоль по молекулярной цепи, является результатом сложения моментов полярных связей, составляющих основную (двойную) цепь.

В свете экспериментальных данных, приведенных выше, становится очевидной эффективность электрооптического метода в применении к лестничным полимерам, хотя к гибкоцепным полимерам он практически не применим. 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. С другой стороны, 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 потому открывают широкие возможности для экспериментального и теоретического изучения свойств этой модели.

Выводы

1. Изучено двойное лучепреломление в электрическом поле (эффект Керра) в растворах ряда фракций лестничного полифенилсилооксана в области молекулярных весов $M = (0,9-33) \cdot 10^5$.

2. Обнаруженные равновесные и неравновесные электрооптические свойства, исследованных фракций свидетельствуют о наличии высокого ориентационно-полярного дальнего порядка в макромолекулах лестничного полимера.

3. Экспериментально определены зависимости коэффициентов вращательной диффузии D_r и дипольных моментов молекул μ от молекулярного

веса фракций M . Полученные экспериментальные данные с применением теорий вращательного трения и размеров червеобразных (персистентных) цепей используются для вычисления величины сегмента Куна $A = 120 \text{ \AA}$ и проекции дипольного момента мономерного звена на направление молекулярной цепи $\mu_0 = 0,25 \cdot 10^{-18} \text{ CGS}$ лестничного полифенилсилооксана.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 6194, 1960; J. Polymer Sci., **C1**, 83, 1963.
2. К. А. Андрианов, Г. А. Кураков, Ф. Ф. Сушинцов, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., **7**, 1477, 1965; К. А. Андрианов, С. Е. Якушкина, Н. Н. Терентьева, А10, 1721, 1968.
3. К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., **A11**, 1362, 1969; **A13**, 253, 1971.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штеникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., **C23**, 385, 1968.
5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штениникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов, Высокомолек. соед., **A10**, 547, 1968.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штениникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., **A12**, 1892, 1970.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, **38**, 1674, 1969.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., **7**, 1111, 1965.
9. В. Н. Цветков, Е. И. Рюмцев, И. Н. Штениникова, Высокомолек. соед., **A13**, 506, 1971.
10. В. Н. Цветков, В. А. Маринин, Ж. эксп. и теорет. физики, **18**, 641, 1948.
11. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Е. И. Рюмцев, Г. Ф. Пирогова, Высокомолек. соед., **A9**, 1575, 1967.
12. В. А. Маринин, Л. В. Полякова, З. С. Королькова, Вестник ЛГУ, 1958, № 16, 73.
13. A. Peterlin, H. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd 8, 1943, s. 1.
14. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., **14**, 193, 1954.
15. J. Hearst, J. Chem. Phys., **38**, 1062, 1963; **40**, 1506, 1964.
16. G. Porod, Monatsh. Chem., **80**, 251, 1949.
17. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1394, 1943.
18. S. Dasgupta, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., **47**, 2911, 1967.

ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF LADDER POLYPHENYLSILOXANES

V. N. Tsvetkov, K. A. Andrianov, E. I. Ryumtsev

Summary

The birefringence in electrical field (Kerr effect) in solutions of some fractions of ladder polyphenylsiloxane (PPS) in the molecular weight range $M = (33.5-0.89) \times 10^5$ has been studied. The static and dynamic electrooptical properties of the fractions investigated point to the presence of high orientation-polar long range order in polymer macromolecules. The dependences of the rotational diffusion coefficients D_r and the dipole moments of molecules μ on the molecular weight of fractions have been experimentally determined. The Kuhn segment value ($A = 120 \text{ \AA}$) and the projection of the dipole moment of a monomer unit on the molecular chain direction ($\mu_0 = 0.25 \times 10^{-18} \text{ cgs}$) of ladder polyphenylsiloxane have been calculated from the experimental data obtained with the use of the rotational friction theory and worm-like (persistent) chain lengths.