

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1974

УДК 541.64:547.1'128:535:557

ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ И ВЯЗКОСТЬ ЛЕСТНИЧНЫХ ПОЛИФЕНИЛАЛКИЛСИЛОКСАНОВ

*В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Э. Н. Захарова,
Т. А. Ротинян, Н. Н. Макарова*

Исследованы динамическое двойное лучепреломление и вязкость бензольных растворов фракций лестничных полифенилизобутилсиликсеквиоксана (ЦЛФБС) и полифенилизогексилсиликсеквиоксана (ЦЛФГС) с соотношением фенильных и алкильных радикалов (1 : 1). Установлена идентичность микроструктуры образцов ЦЛФБС, синтезированных при различных условиях. Определены значения оптической анизотропии сегмента и мономерного звена молекул ЦЛФБС и ЦЛФГС. Показано, что экспериментально полученная зависимость относительного приведенного двойного лучепреломления $\Delta = (\Delta n / \Delta t) / (\Delta n / \Delta t)_{\infty}$ от параметра $x = L/a$ для изученных полисилоксанов качественно согласуется с теорией, учитывающей конечные размеры поперечника молекулярной цепи. Установлено, что теории, использующие модель бесконечно тонкого стержня, не соответствуют экспериментальным данным.

В работе [1] подробно изучены гидродинамические свойства лестничных полисилоксанов со смешанными (фенильными и алкильными) боковыми группами. Исследовали фракции циклонинейного полифенилизогексилсиликсеквиоксана (ЦЛФГС) и двух образцов циклонинейного изобутилсиликсеквиоксана (ЦЛФБС-I и ЦЛФБС-II) с соотношением фенильных и алкильных групп 1 : 1.

В данном сообщении излагаются результаты исследования динамооптических свойств и вязкости бензольных растворов этих образцов.

Экспериментальная часть

Структурные формулы, способы полимеризации и условия фракционирования изученных полисилоксанов описаны в работах [1, 2]. Молекулярные веса M_{sd} фракций, определенные в работе [1], приведены в таблице.

Все измерения проводили в бензоле, показатель преломления растворителя n_s , которого практически совпадает с показателем преломления полимера n_i ЦЛФБС и ЦЛФГС. $[\eta]$ измеряли в вискозиметре Оствальда (время течения бензола 116 сек.) (таблица).

Двойное лучепреломление в потоке изучали в трехсантиметровом динамооптиметре с внутренним ротором [3]. Наблюданное двойное лучепреломление Δn , отрицательное по знаку, во всех случаях пропорционально градиенту скорости потока g в исследованном интервале значений g . Величины приведенного двойного лучепреломления $\Delta n / \Delta t$ (где $\Delta n = g(\eta - \eta_0)$ — напряжение сдвига) определены по наклонам прямых $\Delta n = f(g)$ (таблица).

Обсуждение результатов

Из рис. 1 видно, что экспериментальные точки для всех трех исследованных образцов ложатся практически на одну кривую, вогнутую к оси $lg M$ и имеющую наклоны в области малых и больших M , близкие к 1,0 и 0,5 соответственно. Эта зависимость аналогична полученной ранее для растворов тех же полимеров в бутилацетате [1] и соответствует свойствам полужестких цепных молекул, гидродинамическая протекаемость которых уменьшается с увеличением молекулярного веса.

Поэтому так же, как и в работах [1, 4], экспериментальные данные по вязкости обрабатывали в соответствии с теориями червеобразных цепей [5–7] построением зависимости $M/[\eta]$ от $M^{0.5}$ (рис. 2). Экспериментальные точки, соответствующие различным образцам и фракциям, группируются около одной кривой, которая в области больших M (где данные имеются только для ЦЛФБС) переходит в прямую, соответствующую области гауссовых конформаций червеобразных цепей. Наклон прямой позволяет вычислить длину сегмента Куна A , которая для молекул ЦЛФБС оказывается равной (100 ± 10) Å (что соответствует числу мономерных звеньев в сегменте $S=40 \pm 4$), в согласии с данными, полученными ранее из гидродинамических свойств растворов этого полимера в бутилацетате [1]. Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, позволяет вычислить гидродинамический диаметр d молекулярной цепи ЦЛФБС. Он оказывается равным (10 ± 2) Å, что также хорошо согласуется с данными работы [1] и результатами рентгенографического определения поперечника двухтяжевой цепи [8, 9]. Следует иметь в виду, что этот результат относится к двум образцам ЦЛФБС, различающимся методами синтеза [1, 2]. Таким образом, различия в методах полимеризации практически не сказываются на равновесной жесткости молекулярных цепей и, следовательно, не приводят к существенным различиям в возможной дефектности лестничной структуры. Молекулярные веса фракций ЦЛФГС ниже области гауссовых конформаций и проведение аналогичного анализа по их вискозиметрическим данным невозможно. Поэтому для характеристики конформационных свойств молекул ЦЛФГС в дальнейшем используются данные работы [1], согласно которым для этого полимера $A=130$ Å и $S=50$.

Величина $\Delta n/\Delta t$ (рис. 3), как и у исследованных ранее лестничных полимеров [4, 10–12], возрастает с молекулярным весом, приближаясь к предельному значению в области больших M и иллюстрируя переход из области конформаций полужестких цепных молекул к конформациям гауссовых цепей [7].

Для фракций обоих полимеров ЦЛФБС экспериментальные точки ложатся на одну кривую, предел которой в области больших M соответствует значению $(\Delta n/\Delta t)_\infty = -69 \cdot 10^{-10}$, что по известной формуле Куна [13] для гауссовых цепей приводит к анизотропии статистического сегмента

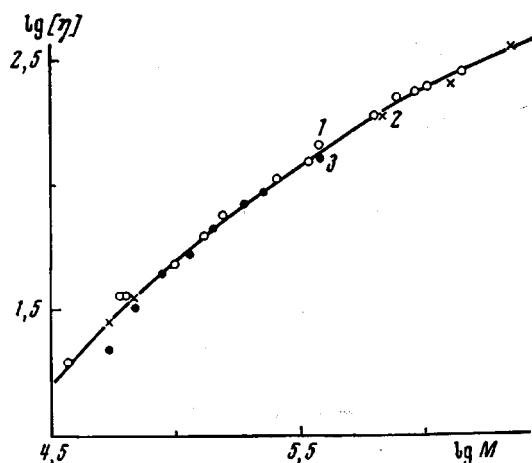


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для фракций ЦЛФБС-I (1); ЦЛФБС-II (2) и ЦЛФГС (3) в бензоле

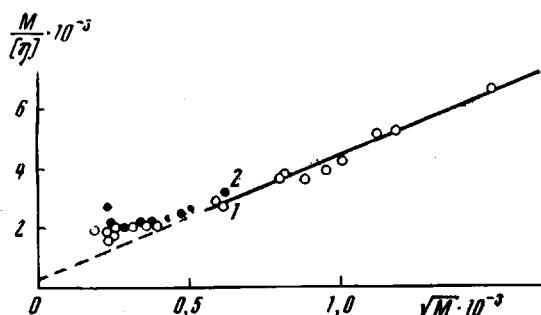


Рис. 2. Зависимость $M/[\eta]$ от $M^{0.5}$ для фракций ЦЛФБС (1) и ЦЛФГС (2) в бензоле

$(\alpha_1 - \alpha_2) = -830 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Используя величину $S=40$, для анизотропии мономерного звена ЦЛФБС получаем $(a_{||} - a_{\perp}) = -21 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Полное совпадение динамооптических свойств, сегментной и мономерной анизотропии в двух образцах ЦЛФБС показывают идентичность их молекулярной структуры, в согласии с гидродинамическими данными.

В исследованной области молекулярных весов фракций ЦЛФГС кривая $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ не достигает гауссова предела $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$. Его можно приближенено оценить, если предположить, что величины $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty$ для ЦЛФГС и

$\Delta n/\Delta \tau$ и η в бензole фракций ЦЛФБС-I, ЦЛФБС-II и ЦЛФГС

Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$-(\Delta n/\Delta \tau)_{g=0} \cdot 10^{10}$	Фракция, №	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	$[\eta] \cdot 10^{-2}$	$-(\Delta n/\Delta \tau)_{e=0} \cdot 10^{10}$
ЦЛФБС-I				ЦЛФБС-II			
1	14,3	2,78	68				
2	10,2	2,47	69	5	6,7	1,80	69
3	9,2	2,37	66	19	0,68	0,34	51
4	7,9	2,24	66	20	0,54	0,28	45
6	6,5	1,80	63	21	0,45	—	39
10	3,8	1,42	66	22	0,32	—	32
12	3,4	1,22	62	23	0,13	—	19
14	2,6	1,06	58				
18	1,55	0,75	59	ЦЛФГС			
20	1,29	0,63	57	1	3,9	1,26	68
22	0,98	0,48	53	2	2,7	1,07	72
24	0,63	0,36	49	3	2,3	0,93	70
25	0,58	0,36	44	4	1,90	0,86	70
26	0,37	0,19	34	6	1,42	0,68	64
ЦЛФБС-II				8	1,14	0,53	58
1	22,9	3,52	70	10	0,89	0,45	60
3	12,2	2,54	68	12	0,69	0,32	53
				14	0,46	0,21	42
				16	0,24	0,1	24

ЦЛФБС относятся как соответствующие значения $(\Delta n/\Delta \tau)_x$ при других, равных значениях $x=L/a$ (где L – контурная длина, $a=A/2$ – персистентная длина цепи), например при $x=50$. В этом предположении получаем для ЦЛФГС $(\Delta n/\Delta \tau)_\infty = -69 \cdot (70/60) = -81 \cdot 10^{-10}$. Применяя формулу Куна для этого полимера, получаем $(\alpha_1 - \alpha_2) = -980 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$. Используя величину $S=50$, получаем для анизотропии мономерного звена ЦЛФГС $(a_{||} - a_{\perp}) = (\alpha_1 - \alpha_2)/S = -19,5 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что в пределах погрешности опыта совпадает с найденной выше анизотропией мономерного звена ЦЛФБС. Таким образом, замена бокового бутильного радикала на гексильный не вносит заметных изменений в анизотропию мономерного звена двухтяжевой цепи лестничного полимера. Этот результат представляется естественным, если учесть, что половину боковых групп в исследованных полимерах составляют фенильные циклы, вносящие в отрицательную анизотропию молекулярной цепи вклад, значительно больший, чем вклад, вносимый менее анизотропными алифатическими группами. По этой же причине отрицательная анизотропия $(a_{||} - a_{\perp})$ исследуемых здесь полимеров занимает промежуточное значение между величинами $(a_{||} - a_{\perp})$ для циклолинейных полифенилсилоанов [10, 11] и для циклолинейного полиметилбутенсилоанана [4, 12].

Если представить экспериментальную зависимость двойного лучепреломления от длины цепи в «канонической» форме $\Delta = (\Delta n/\Delta \tau)x / (\Delta n/\Delta \tau)_{x=0} = f(x)$ (рис. 4), то для всех трех исследованных полимеров точки ложатся практически на одну кривую 1 во всей исследованной области молекулярных весов.

В области малых молекулярных весов экспериментальная зависимость (рис. 4) может быть аппроксимирована прямой, проходящей через начало координат, что соответствует свойствам палочкообразной молекулы, анизотропия которой возрастает пропорционально ее длине.

Однако наклон этой прямой (начальный наклон экспериментальной кривой) близок к 0,07, т. е. в семь раз менее наклона 0,5 прямой 4 (рис. 4), которая соответствует теории [3], моделирующей молекулу бесконечно тонким стержнем (прямолинейное ожерелье с малым диаметром бусин).

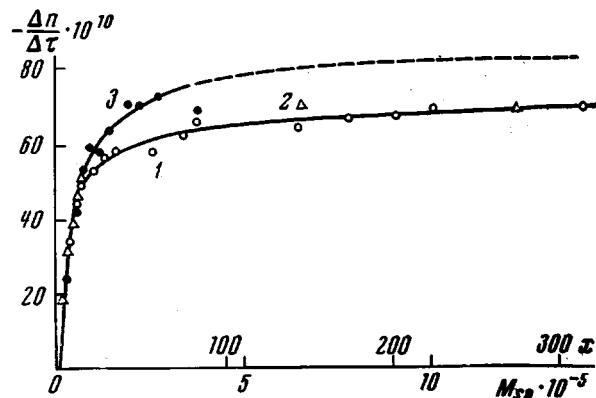


Рис. 3. Зависимость $\Delta n / \Delta \tau$ от $M_{sd} \cdot 10^{-5}$ и x (1, 2) для фракций ЦЛФБС-I (1); ЦЛФБС-II (2) и ЦЛФГС (3) в бензоле

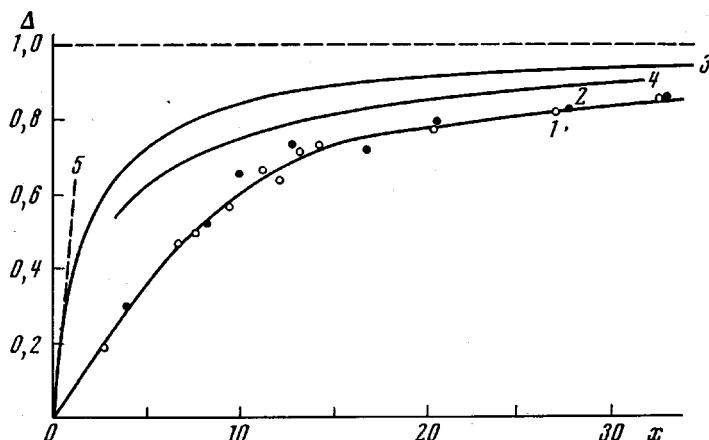


Рис. 4. Зависимость $\Delta = (\Delta n / \Delta \tau) / (\Delta n / \Delta \tau)_{x \rightarrow \infty}$ от параметра x : экспериментальная кривая для фракций ЦЛФБС (1) и ЦЛФГС (2) в бензоле и теоретические кривые из работы [16] (3), [17] (4) и [3] (5)

Подобное расхождение качественно может быть объяснено тем, что модель бесконечно тонкого стержня фактически неприменима к молекулам изучаемых здесь лестничных полимеров, для которых поперечник цепи $d \approx 10 \text{ \AA}$ и отношение $a/d \approx 5$. Как было показано теоретически [14] и подтверждено экспериментально [15], применение модели бесконечно тонкого стержня к цепным молекулам малого молекулярного веса допустимо лишь при значениях параметра $a/d \geq 10$. Напротив, с уменьшением параметра a/d теория [14] предсказывает уменьшение начального наклона кривой $\Delta = f(x)$, что подтверждается экспериментальной кривой 1 рис. 4. В свете сказанного вполне понятно, что теоретические кривые 2

и 3 [16, 17], не учитывающие конечности поперечника молекулярной цепи, не соответствуют экспериментальным данным для лестничных полимеров.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Витовская, Э. П. Астапенко, С. В. Бушин, В. С. Сказка, В. М. Ямщиков, Н. Н. Макарова, К. А. Андрианов, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A15, 2549, 1973.
2. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, Э. Н. Захарова, С. В. Бушин, П. Н. Лавренко, Высокомолек. соед., A14, 369, 1972.
5. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1906, 1964.
6. H. Kuhn, W. Kuhn, A. Silberberg, J. Polymer Sci., 14, 193, 1953.
7. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
8. J. F. Jr. Brown, L. H. Jr. Vogt, A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
10. 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.
11. 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., A13, 1892, 1970.
12. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витовская, Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, П. Н. Лавренко, А. А. Горбунов, Высокомолек. соед., A15, 872, 1973.
13. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, 26, 1394, 1943.
14. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 192, 380, 1970.
15. И. Н. Штенникова, В. Н. Цветков, Т. В. Пекер, Е. И. Рюмцев, Ю. П. Гетманчук, Высокомолек. соед., A16, 1086, 1974.
16. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, 168, 621, 1966.
17. J. Noda, J. E. Hearst, J. Chem. Phys., 54, 2842, 1971.