

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (А) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:539.199:532.5

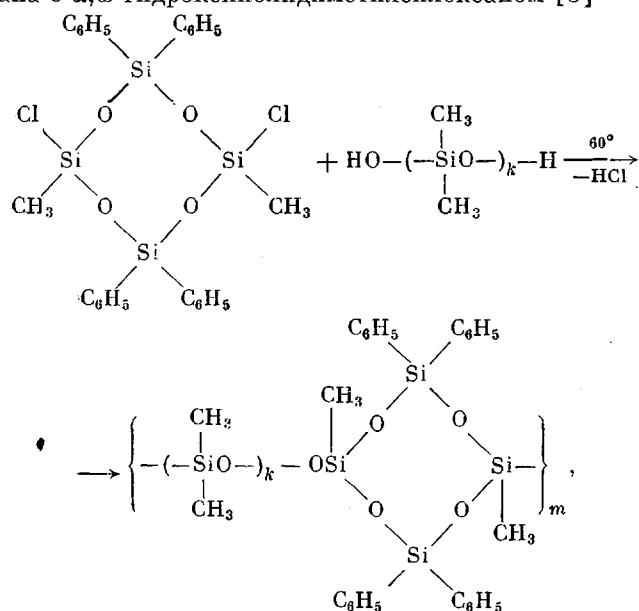
## КОНФОРМАЦИОННЫЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПОЛИДИМИТИСИЛОКСАНА С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

*Твердохлебова И.И., Кургинян П.А., Ларина Т.А.,  
Макарова Н.Н., Ронова И.А., Мукбаниани О.В.,  
Павлова С.-С.А.*

Исследованы конформационные и гидродинамические свойства полимеров, представляющих собой полидиметилсилоxановую цепь с включенными в нее циклическими силоксановыми фрагментами. Показано, что при наличии более пяти силоксановых групп между циклическими фрагментами гибкость полимерной цепи не отличается от гибкости полидиметилсилоxана.

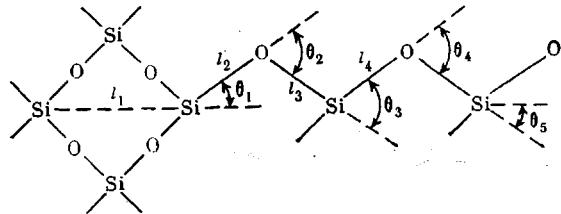
Исследование разбавленных растворов полиорганосилоксанов с различными заместителями у атомов кремния в главных цепях макромолекул посвящены работы многих авторов [1–4]. В этих работах представлены результаты изучения влияния природы заместителей, их расположения и соотношения на гидродинамические и конформационные характеристики макромолекул.

Представляло интерес исследовать, какое влияние на конформационные и гидродинамические параметры оказывает введение циклических фрагментов, регулярно расположенных в главной цепи макромолекул. Нами исследованы полиоргanoцикlosилоксаны (ПОЦС), полученные гетерофункциональной поликонденсацией тетрафенилдиметилдихлорциклотетрасилоксана с  $\alpha, \omega$ -гидроксиполидиметилсилоxаном [5]



где  $k=5$  (ПОЦС-5) и 25 (ПОЦС-25).

Полимеры были расфракционированы на 12 фракций из системы бензол (растворитель) — метанол (осадитель). Прежде всего предстояло выяснить вопрос о влиянии циклических групп, введенных в основную цепь полимера, на параметры жесткости. С этой целью непосредственным моделированием макромолекулярного клубка на ЭВМ с использованием метода Монте-Карло при  $k=1,5$  и 10 в структурной единице ПОЦС нами было рассчитано значение сегмента Куна  $A$  и  $\langle h_0^2 \rangle / n M_0$ , где  $M_0$  — молекулярная масса структурной единицы,  $\langle h_0^2 \rangle$  — среднеквадратичное расстояние между концами цепи при свободном вращении вокруг виртуальных связей<sup>1</sup>,  $n$  — число структурных единиц. Структурную единицу полимера моделировали на основании литературных данных о строении простейших молекул, близких по составу и строению к мономерным звеньям. Ниже приведено геометрическое строение повторяющейся структурной единицы в ПОЦС при  $k=1$  (ПОЦС-1), а значения длин связей и углов между ними — в табл. 1.



Вращение вокруг виртуальной связи  $Si - \cdots Si (l_1)$  запрещено во избежание скручивания цикла. В результате расчета были получены теоретические значения сегмента Куна  $A$  и величины  $\langle h_0^2 \rangle / n M_0$  для полимеров ПОЦС-1, ПОЦС-5 и ПОЦС-10, которые приведены в табл. 2. Там же для сравнения приведены аналогичные значения для полидиметилсилоксана (ПДМС) [6]. Как видно из приведенных расчетных данных, влияние восьмичленного силоксанового цикла проявляется только при  $k=1$ . Уже при переходе от  $k=5$  к  $k=10$  наступает насыщение, и увеличение числа групп  $-Si-O-$  не оказывается на размерах клубка. Поэтому мы не проводили расчет при  $k=25$ .

Для получения экспериментальных значений сегмента Куна и величины  $\langle h_0^2 \rangle / n M_0$  мы исследовали фракции ПОЦС-5 ( $k=5$ ), полагая, что в реальных цепях влияние циклов может проявляться и при  $k=5$ .

Одним из способов, позволяющих оценить экспериментальное значение термодинамической гибкости полимерной цепи, является определение параметров, связанных с размерами клубка изолированной макромолекулы. В настоящее время широкое распространение получили методы оценки параметров макромолекулярного клубка в идеальных и неидеальных условиях. В первом случае измеряют значение характеристической вязкости  $[\eta]$  фракций известной молекулярной массы  $M$  в идеальном  $\theta$ -растворителе. Основой этого метода является известное соотношение Флори — Фокса [7]. Второй метод — измерение  $[\eta]$  фракций в термодинамически хороших растворителях и экстраполяция экспериментальных данных по известным методикам [8—10].

Поскольку в настоящей работе все измерения проводили в термодинамически хорошем растворителе, невозмущенные размеры макромолекул  $\langle h_0^2 \rangle$  были определены графической экстраполяцией по методу Шток-

<sup>1</sup> Под термином виртуальная связь понимается участок цепи, аппроксимированный прямой, вокруг которой возможно вращение. В частном случае это может быть просто валентная связь  $-(l_2-l_5)$ , в более общем случае она может содержать не только валентные связи, но и циклы, или, как ( $l_1$ ), определять расстояние между атомами в цикле.

майера — Фиксмана, предложенному авторами для гибкоцепных макромолекул, в координатах  $[\eta]/M^{1/2} - M^h$  (рис. 1). Значения средневесовых молекулярных масс  $\bar{M}_w$  и  $[\eta]$  для фракций ПОЦС-5 при 25, 40 и 50° в толуоле приведены в табл. 3. В табл. 4 представлены экспериментальные значения конформационных параметров — сегмента Куна  $A = \langle h_0^2 \rangle / nl_0$  ( $l_0$  — длина структурной единицы), фактора заторможенности вращения вокруг единичной связи  $\sigma = (\langle h_0^2 \rangle / \langle h_f^2 \rangle)^{1/2}$  и константы в уравнении Марка — Куна — Хаувинка  $K_b = [\eta]/M^{1/2}$  при различных температурах.

Приведенные в табл. 4 экспериментальные значения конформационных параметров ПОЦС-5 превышают те же значения, рассчитанные в предположении свободного вращения вокруг виртуальных и валентных связей.

Таблица 1

Значения длин связей и углов между ними в ПОЦС-1

Связь	Длина, Å	$\theta^*_i$ , град	Условия вращения
$l_1$	4,25	54,5	Запрещено
$l_2$	1,63	37,0	Свободное
$l_3$	1,63	70,0	»
$l_4$	1,63	37,0	»
$l_5$	1,63	54,5	»

Таблица 2

Расчетные значения сегмента Куна ( $A$ ) и  $\langle h_f^2 \rangle / n M_0$

Полимеры	$A = \langle h_f^2 \rangle / nl_0, \text{Å}$	$\langle h_f^2 \rangle / n M_0$
ПОЦС-1	15	0,28
ПОЦС-5	10	0,24
ПОЦС-10	10	0,22
ПДМС	10	0,24

\* Угол, дополнительный к углу между виртуальными связями.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений вышеупомянутых параметров указывает на существование заторможенности вращения вокруг валентных связей  $-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{O}}-$  и  $-\overset{|}{\text{Si}}-\overset{|}{\text{C}_6\text{H}_5}$  вследствие их малой длины, так как расстояния между соседними атомами Si—Si и O—O меньше или близки к сумме вандерваальсовых радиусов этих атомов.

Из табл. 4 также видно, что экспериментальные значения фактора заторможенности малы по численной величине. Такие малые значения  $\sigma$ , т. е. незначительное увеличение размеров молекул ПДМС по сравнению с размерами, рассчитанными в предположении свободного вращения, как показал Флори [11], связаны не с отсутствием заторможенности вращения, а с преимущественным содержанием конформаций типа плоской *транс*-цепи по сравнению со свернутыми конформациями. Причем для таких цепей малые значения  $\sigma$  могут реализоваться как при малых, так и при больших разностях энергий поворотных изомеров при условии энергетической выгодности *транс*-формы [11, 12].

С другой стороны, малое значение  $\sigma$  должно сочетаться с положительным температурным коэффициентом невозмущенных размеров макромолекул<sup>2</sup>, так как при увеличении температуры относительное содержание *транс*-формы должно уменьшаться [11, 12]. Для ПДМС исследования температурного коэффициента невозмущенных размеров макромолекул были проведены в работе [13]. Показано, что величина его для ПДМС имеет положительное значение, равное  $(0,78 \pm 0,06) \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$ .

<sup>2</sup> Для полимерной цепи этот коэффициент связан только со структурой макромолекул и потенциалами внутреннего вращения вокруг внутренних связей цепи. Такая зависимость дает информацию об энергетике конформаций цепи и взаимных переходах.

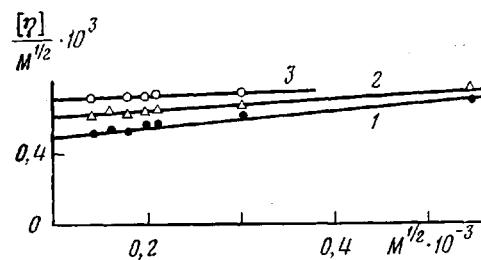


Рис. 1. Определение невозмущенных размеров экстраполяцией по методу Штокмайера – Фиксмана для ПОЦС-5: 1 – 25, 2 – 40, 3 – 50°

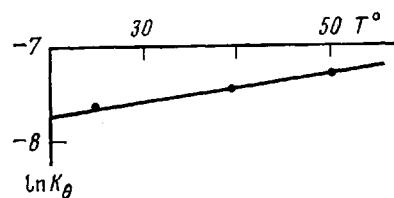


Рис. 2. Зависимость  $\lg K_\theta$  от температуры для ПОЦС-5

Для определения температурного коэффициента невозмущенных размеров ПОЦС-5 значения  $[\eta]$  определяли в одном растворителе (толуоле) при нескольких температурах. Для определения значений  $K_\theta = \left( \frac{\langle h_0^2 \rangle}{M} \right)^{1/2}$ .

По методу Штокмайера – Фиксмана (рис. 1) пользовались методом наименьших квадратов. Из полученных значений  $K_\theta$  (табл. 4) при различных температурах был рассчитан температурный коэффициент невозмущенных размеров с помощью соотношения, предложенного в работе [14], как показано на рис. 2

$$d \ln \langle h_0^2 \rangle / dT = 2/3 \ln K_\theta / dT$$

Найденное значение его  $d \ln \langle h_0^2 \rangle / dT$  для ПОЦС-5 равно  $(0,85) \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ . Как видно, эта величина имеет положительный знак и достаточно близка к температурному коэффициенту невозмущенных размеров ПДМС [13].

Таким образом, из полученных данных (табл. 4) следует, что с повышением температуры наблюдается увеличение термодинамической жесткости, среднеквадратичных размеров и степени заторможенности внутреннего вращения цепей ПОЦС-5. Эти факты, а также положительный знак температурного коэффициента невозмущенных размеров свидетельствуют о том, что для цепей ПОЦС-5, как и в случае ПДМС, предпочтительной является более выгодная энергетически по сравнению со свернутыми изомерами транс-форма. С повышением температуры доля плоских транс-цепей уменьшается, и в результате переход из транс- в гош-состояние сопровождается увеличением невозмущенных размеров [11].

Подводя итоги, можно сказать, что внедрение восьмичленных циклов с симметрично расположеными фенильными заместителями не приводит к изменению условий внутреннего вращения по сравнению с ПДМС, как это имеет место в случае полиметилфенилсилооксана с асимметричными боковыми фенильными группами [12]. Однако внедрением циклических фрагментов в цепь ПДМС уже в соотношении один цикл к пяти силюксановым звеньям (ПОЦС-5), т. е. уменьшением расстояния между циклическими фрагментами в основной цепи, удается заметным образом увеличить термодинамическую жесткость макромолекул. Увеличение жесткости ПОЦС-5 выражается и в термомеханических свойствах полимеров. Температура стеклования ПОЦС-5 ( $-50^\circ$ ) значительно выше температуры стеклования ПДМС.

Изучение гидродинамического поведения ПОЦС-25 показало, что, возможно, макромолекулы этого полимера представляют собой разветвленные цепи. Параметр  $a$  в уравнении Марка – Куна – Хаувинка для раствора ПОЦС-25 в толуоле при  $25^\circ$  равен 0,30, что характерно для разветвленных макромолекул. Параметр  $a$  для линейного ПОЦС-5 в толуоле при  $25^\circ$  равен 0,62 (рис. 3). Диапазон молекулярных масс от  $4 \cdot 10^3$  до  $565 \cdot 10^3$ .

Средневесовые молекулярные массы  $M_w$  измерены на приборе «Sofica». Кроме того, молекулярные массы ниже 10 000 определены также и мето-

Таблица 3

**Значения молекулярных масс и характеристических вязкостей фракций ПОЦС-5 при различных температурах**

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η] в толуоле (дл/г) при температуре		
		25°	40°	50°
1	9,0	0,04	—	—
2	17,0	0,06	0,07	0,13
3	22,0	0,07	0,09	0,11
4	26,0	0,08	0,10	0,15
5	33,0	0,09	0,11	0,12
6	42,0	0,12	0,13	0,14
7	44,0	0,11	0,13	0,15
8	72,0	0,15	0,15	0,12
9	85,0	0,16	0,17	0,18
10	92,0	0,19	0,20	0,21
11	141,0	0,26	0,23	0,38
12	239,0	0,33	0,38	—

Таблица 4

**Экспериментальные конформационные параметры ПОЦС-5**

$T^\circ$	$K\delta \cdot 10^3$	$\langle h_0^2 \rangle / nM_0$	$A, \text{ \AA}$	$\sigma = (\langle h^2_0 \rangle / \langle h^2_f \rangle)^{1/2}$
25	0,46	0,303	16,0	1,12
40	0,58	0,340	18,0	1,18
50	0,67	0,380	20,0	1,25

дом эбулиоскопии ( $\bar{M}_n$ ). Получено хорошее совпадение  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ . Причиной разветвления может быть то, что исходные олигомеры для синтеза ПОЦС с  $k=5$  и 10 получены реакцией частичного гидролиза  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , а олигомеры с  $k=25$  — реакцией теломеризации в автоклаве [15], что может приводить к образованию полимеров, содержащих звенья, способные давать разветвления. Дополнительным подтверждением разветвленности является потеря растворимости во времени у ПОЦС-25. Однако в поведении ПОЦС-25 в  $\theta$ -условиях были отмечены отклонения от поведения разветвленных макромолекул. Параметр  $a$  оказался равным 0,53, что выше значения  $a=0,25$ , характерного для разветвленных полимеров в  $\theta$ -условиях.  $\theta$ -Условия для ПОЦС-25 были установлены на приборе температурного осаждения полимеров.  $\theta$ -растворитель — изопропиловый спирт при 22° (рис. 4). Попытка подтвердить правильность выбора  $\theta$ -условий для ПОЦС-25 проверкой равенства нулю второго вириального коэффициента  $A_2$  привела к интересным результатам. Выяснилось, что очистка растворов полимера от пыли фильтрованием через плотный фильтр Шотта (№ 5) приводит к резкому увеличению интенсивности рассеяния света, не позволяющему измерить молекулярную массу и  $A_2$ . Повторное фильтрование вызывает еще более резкое увеличение интенсивности рассеяния света. Температура осаждения фильтрованного раствора увеличивается. Такой факт находится в противоречии с предположением о разветвленности ПОЦС-25. Возможной причиной этого эффекта могло быть структурирование раствора во время длительного фильтрования. Для проверки этого предположения растворы (фильтрованный и нефильтрованный) исследовались с помощью оптического микроскопа. В пленках, полученных из 1%-ного фильтрованного раствора, видны ориентированные цепочки и агре-

гаты из них, чего не наблюдается в пленках из нефильтрованного раствора. Исследования, проведенные на электронном микроскопе, не позволили сделать определенных выводов в связи с тем, что методика требует разбавления раствора до 0,01 г/мл, т. е. до концентрации в 10 раз меньшей той, при которой проводится определение молекулярной массы.

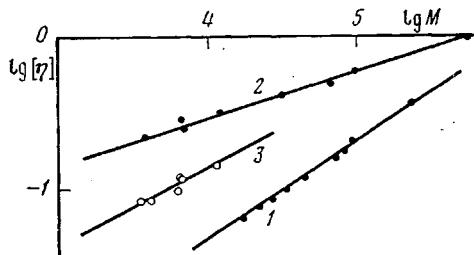


Рис. 3

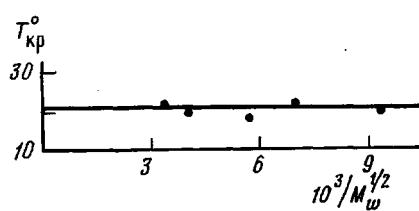


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\lg[\eta] - \lg M$ : 1 — ПОЦС-5 в толуоле при 25°,  $[\eta]=1,394 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,62}$ ; 2 — ПОЦС-25 при 25°,  $[\eta]=1,79 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,30}$ ; 3 — ПОЦС-25 в изопропиловом спирте при 22°,  $[\eta]=9,86 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,53}$ .

Рис. 4. Зависимость критической температуры осаждения  $T_{\text{кр}}^{\circ}$  фракций ПОЦС-25 от молекулярной массы

## ЛИТЕРАТУРА

1. Buch R., Klimisch H., Johnson O. Dilute solution parameters of polymethylphenyl-siloxanes.— J. Polymer Sci., A-2, 1970, v. 8, № 4, p. 541.
  2. Эренбург В. Е., Карташева Г. Г., Еремина М. А., Поддубный И. Я. Особенности конформаций макромолекул сополимеров в растворах.— Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 12, с. 2709.
  3. Сказка В. С., Шалтыко Л. Г. Исследование светорассеяния в растворах силоксановых каучуков.— Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 4, с. 572.
  4. Andrianov K. A., Pavlova S. A., Tverdokhlebova I. I., Pertsova N. V., Larina T. A. Hydrodynamic parameters of polymethylphenylsiloxanes of different structures.— Prague IUPAC microsymposium on macromolecules Thermodynamics of interactions in polymer solutions, september 6—9, 1971.
  5. Андрианов К. А., Ногайделли А. И., Слонимский Г. Л., Левин В. Ю., Макарова Н. Н., Квачев Ю. П., Мукбаниани О. В. Полиоргано-цикло силоксановые блоксополимеры с различным положением цикла в макромолекулярной цепи.— Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 5, с. 359.
  6. Твердохлебова И. И. Исследования в области молекулярных и конформационных превращений полиорганосилоксанов: Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978, 400 с.
  7. Flory P. J., Fox T. G., Shaeffer J. R. Treatment of intrinsic viscosities.— J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 5, p. 1904.
  8. Inagaki H., Suzuki H., Kurata M. A. Semi-Empirical method for estimating unperturbed dimension of chain polymers from intrinsic viscosity — molecular weight relationship.— J. Polymer Sci. C, 1966, v. 15, p. 409.
  9. Stockmayr W. H., Fixman M. On the estimation of unperturbed dimensions from intrinsic visco position.— J. Polymer Sci., 1963, v. 1, № 1, p. 137.
  10. Flory P. J., Crescenzi V., Mark J. Configuration of the poly-(dimethylsiloxane) chain. Correlation of Theory and experiment.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 1, p. 146.
  11. Bohdanecký M. Anote to the determination of the temperature coefficient of unperturbed dimensions of the polymers.— Collect. Czechosl. Chem. Communs., 1968, v. 33, № 12, p. 4397.
  12. Карташева Г. Г., Эренбург В. Е., Поддубный И. Я. Температурный коэффициент невозмущенных размеров макромолекул полисилоксанов.— Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, с. 665.
  13. Mark J. E., Flory P. J. Configuration of the poly(dimethylsiloxane) chain. I. The temperature coefficient of the unperturbed extension.— J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, № 1, p. 138.
  14. Тарасова Г. И. Фракционирование ароматических полизифиров.— Химия и технология высокомолекулярных соединений: Сб. статей. Сост. Тепляков М. М. (Под ред. Коршака В. В.) Москва, ВИНИТИ, 1973, т. 4, с. 109.
  15. Северный В. В. Реакции органосилоксанов с алкил(арил) хлорсиланами: Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1962, с. 71.
- Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21.I.1980

CONFORMATIONAL AND HYDRODYNAMIC PARAMETERS  
OF POLYDIMETHYL SILOXANE WITH CYCLIC  
FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

*Tverdokhlebova I. I., Kurginyan P. A., Larina T. A.,  
Makarova N. N., Ronova I. A., Mukbantant O. V.,  
Pavlova S.-S. A.*

S u m m a r y

The conformational and hydrodynamic properties of polydimethyl siloxanes with cyclic siloxane fragments included into the main chain have been studied. It is shown that for the cyclic fragments being more than five siloxane groups apart each from another the flexibility of a polymer chain is the same as for polydimethyl siloxane itself.

---