

УДК 541.64:535.5

ОПТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ¹

© 1995 г. И. Н. Штеникова*, Г. Ф. Колбина*, С. В. Божко**, Н. Н. Макарова**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 29

Поступила в редакцию 26.12.94 г.

Методами двойного лучепреломления в потоке, вискозиметрии и поступательной диффузии исследованы конформационные свойства молекул этилфенил(дифенил)силоксанового сополимера в бензоле. Установлено, что высокое содержание в молекуле боковых фенильных групп и их взаимодействие определяют на молекулярном уровне особенности конформации исследованного сополимера: повышение равновесной жесткости и большую оптическую анизотропию молекул.

Одним из методов модификации кремнийорганических полимеров является варьирование боковых замещающих групп. Это позволяет создавать новые материалы, изменять растворимость полимера, его способность к мезоморфизму. Конформация макромолекул также существенным образом зависит от природы боковых замещающих групп. Например, замена в макромолекулах полизицианатов алкильных боковых групп на арильные вызывает не только изменение растворимости полимера, но и резкое уменьшение равновесной жесткости макромолекул [1].

Характерной особенностью конформации макромолекул линейных полиграносилоксанов является гибкость их цепей, заметно превосходящая гибкость макромолекул ПЭ [2].

Ранее одним из авторов сообщалось о возникновении мезоморфного состояния в алкилфенил(дифенил)силоксановых сополимерах (ПАФС) в отсутствие традиционных мезогенных групп как в основной, так и в боковой цепях [3]. Необычно широкий диапазон существования мезофазы от T_c до 260°C в *n*-гексилфенилсилоксановом сополимере [3] в отличие от температурной области существования мезоморфного состояния в полидиэтилсилоксане [4] и поли-ди-*n*-пропилсилоксане [5] указывает на более значительный вклад внутри- и межмолекулярных взаимодействий в ПАФС, вследствие чего можно полагать, что конформационная гибкость ПАФС-сополимеров будет заметно отличаться от полидиалкилсилоксанов.

В настоящей работе исследованы конформационные свойства полиэтилфенил(дифенил)си-

локсана (ПЭФС), содержащего в боковых цепях 85.5% фенильных групп и 14.5% – этильных. Использованы методы ДЛП, вискозиметрии и поступательной диффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для ряда фракций ПЭФС сополимеры в бензоле по описанной ранее методике [6] определены коэффициенты поступательной диффузии D . Характеристические вязкости $[\eta]$ фракций измерены в вискозиметре Оствальда в бензоле и представлены в табл. 1. По коэффициентам поступательной диффузии D и характеристическим вязкостям $[\eta]$ с использованием инварианта Цветкова-Кленина [7] $A_0 = 3.6 \times 10^{-10}$ по формуле (1) определены молекулярные массы, также приведенные в табл. 1:

$$M_{D\eta} = \left(\frac{A_0 T}{\eta_s} \right)^3 \frac{1}{[\eta]}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, η_s – вязкость растворителя (бензола $\eta_s = 0.65 \times 10^{-2} n$). В случае фракций, для которых были выполнены измерения коэффициентов сегментации S , ММ определены по формуле Сведберга

$$M_{ps} = \frac{SRT}{D(1 - \bar{V}\rho)}, \quad (2)$$

где \bar{V} – удельный парциальный объем полимера, равный 0.83 см³/г. Хорошее совпадение величин $M_{D\eta}$ и M_{ps} оправдывает применимость формулы (1).

ДЛП растворов ПЭФС в бензоле измерено в титановом динамооптиметре, высота прибора по ходу луча составляет 4 см, зазор между статором и ротором 0.031 см. Методика измерения величины

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-04687).

Таблица 1. Гидродинамические и оптические характеристики фракций ПЭФС в бензоле

Фракция, №	$[\eta]$, дл/г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M \times 10^{-5}$	$[\eta]/[\eta] \times 10^{10}$
19	1.02	1.95	5.3	-14.0
4	0.91	2.1	4.8	-16.5
3	0.55	3.2	2.2	-18.0
2	0.41	3.6	2.1	-14.6
1	0.20	6.0	0.9	-15.0

$\Delta\eta$ описана в работе [6], а параметры динамооптиметра дают возможность надежно определить экспериментальные зависимости $\Delta\eta$ в широком диапазоне концентраций раствора c и градиентов скорости потока g .

Макроскопической величиной, характеризующей оптические свойства растворенных макромолекул, является оптический коэффициент сдвига

$$[\eta]/[\eta] = \lim_{\xi \rightarrow g} \frac{\Delta\eta}{g(\eta - \eta_0)}.$$

В табл. 1 для фракций ПЭФС представлены величины $[\eta]/[\eta]$ в бензоле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По экспериментальным данным для ПЭФС построена зависимость Марка–Куна, связывающая M и $[\eta]$,

$$[\eta] = 1.3 \times 10^{-3} M^{0.73}.$$

Она коррелирует с соответствующими зависимостями для полидиметилсилоксана [8] и полифенилметилсилоксана в толуоле [9]. Эта зависи-

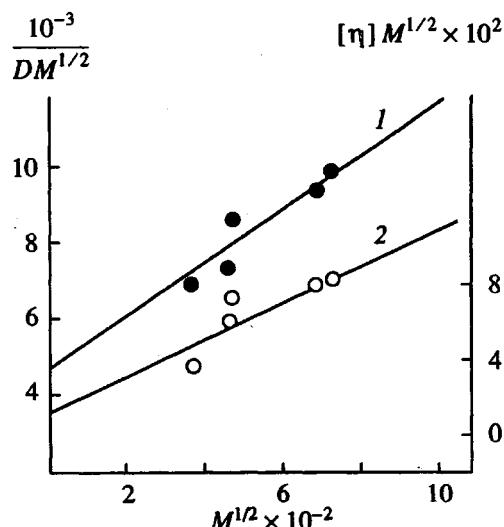


Рис. 1. Зависимость величин $[\eta]/M^{1/2}$ (1) и $1/DM^{1/2}$ (2) от $M^{1/2}$ для фракций ПЭФС в бензоле.

мость характерна для гибких полимерных молекул в термодинамически хороших растворителях, что позволяет оценить равновесную жесткость макромолекул ПЭФС, характеризуемую размером сегмента Куна A или числом мономерных звеньев в сегменте s , согласно теориям [10, 11], учитывающим зависимость поступательного и вращательного трения (вязкость) молекул от MM в термодинамически хороших растворителях. На рис. 1 приведены зависимости $1/DM^{1/2}$ и $[\eta]/M^{1/2}$ от $M^{1/2}$; отсекаемые на оси ординат отрезки в соответствии с теорией [10, 11] дают величины

$$(P_0 \eta_s / kT) \left(\frac{\lambda A}{M_0} \right)^{1/2} \text{ (прямая 2) и}$$

$$\Phi(A\lambda/M_0)^{3/2} \text{ (прямая 1),}$$

где P_0 – константа ($P_0 = 5.11$), λ – длина проекции мономерного звена на ось молекулы, $\lambda = 2.5 \times 10^{-8}$ см [2], Φ – константа Флори ($\Phi = 2.87 \times 10^{23}$), M_0 – молекулярная масса мономерного звена ($M = 184.5$), k – константа Больцмана. Эти отрезки дают величины сегмента $A_\eta = 19.2 \times 10^{-8}$ см и $A_D = 17.1 \times 10^{-8}$ см, среднее значение сегмента Куна $A = (18 + 1) \times 10^{-8}$ см. Величина A свидетельствует, что молекулярные цепи ПЭФС остаются гибкими после введения замещающих фенильных групп. Полученное значение A в 1.5 раза превосходит соответствующие параметры ($A = 12 \times 10^{-8}$ см) молекулярных цепей полидиметилсилоксана [2] и полиметилфенилсилоксана [2]. Этот результат показывает, что введение большего числа фенильных заместителей (порядка 85%), в качестве боковых групп в линейные полидиорганосилоксаны, вызывает заметное возрастание равновесной жесткости ПЭФС. Характер взаимодействия боковых групп находит отражение в оптических свойствах исследуемых макромолекул.

Двойное лучепреломление для всех растворов оказалось отрицательным. Отрицательный знак ДЛП означает, что поляризуемость молекул вдоль основной оси молекулы α_1 меньше, чем поляризуемость в перпендикулярном направлении α_2 , что обусловлено большим вкладом в поляризуемость мономерного звена $\Delta\alpha$ и всей молекулы поляризуемостью оптически анизотропного фенильного цикла: оптическая анизотропия молекул ($\alpha_1 - \alpha_2$) полидиметилсилоксана, содержащего оптически мало анизотропные метильные группы, положительна [2]. По абсолютной величине наблюдаемый оптический коэффициент сдвига $[\eta]/[\eta]$ макромолекул ПЭФС значительно превышает соответствующую величину $[\eta]/[\eta]$ молекул полиметилфенилсилоксана, содержащего в боковых группах порядка 50% фенильных групп и меньше [2] и сопоставим с соответствующими величинами, например, полистирола [6]. Как следует из табл. 1, оптический коэффициент

Таблица 2. Оптическая анизотропия образцов полиалкилфенилсилоксанов с разной степенью замещения

Степень замещения, %	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$	$\Delta a \times 10^{25}$	Литература
0	+4.7	+0.94	[10]
5	-2.3	-0.46	[12]
12.5	-13.6	-2.7	[12]
25	-25.0	-5.1	[12]
37.5	-48.0	-9.6	[12]
50	-85.0	-17.0	[12]
86	-230.0	-29.5	

сдвига $[\eta]/[\eta]$ в исследованном интервале M не зависит от M , что является характерным свойством гибкоцепных полимерных молекул. Поэтому экспериментальная величина $[\eta]/[\eta]$ (ее среднее значение по всем фракциям) позволяет рассчитать оптическую анизотропию ПЭФС молекул $(\alpha_1 - \alpha_2)$ по уравнению для гауссовых цепей [6]а

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \frac{4\pi(n_s + 2)^2}{45kTn_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (3)$$

где n_s – показатель преломления растворителя. Полученная величина $\alpha_1 - \alpha_2$ приведена в табл. 2. При расчете величины $\alpha_1 - \alpha_2$ принят во внимание эффект макроформы [6] молекул ПЭФС, поскольку в бензоле показатели преломления полимера и растворителя не совпадают. Инкремент показателя преломления системы полимер–растворитель $\Delta n/\Delta c = 0.075$. Этот учет увеличивает экспериментальную величину оптического коэффициента сдвига $[\eta]/[\eta]$ на ~20% для самой высокомолекулярной фракции. В табл. 2 для сравне-

ния представлены величины $(\alpha_1 - \alpha_2)$ для образцов полиметилфенилсилоксана с разным содержанием фенильных групп [12].

Оптическая анизотропия мономерного звена $\Delta a = (\alpha_1 - \alpha_2)/s$ может быть также определена для исследуемых молекул, поскольку равновесная жесткость их цепей, а следовательно, и число мономерных звеньев в сегменте $s = A/\lambda$ известны. Величины Δa также приведены в табл. 2.

На рис. 2 представлена зависимость величин $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и Δa от содержания фенильных групп в молекуле ПЭФС. Существенно, что сопоставляемые величины $\alpha_1 - \alpha_2$ измерены в одном растворителе – бензоле, что исключает возможное влияние растворителя на $(\alpha_1 - \alpha_2)$. Отрицательные оптические анизотропии молекулы $(\alpha_1 - \alpha_2)$ и Δa мономерного звена увеличиваются с ростом степени замещения фенильными группами нелинейно. Этот рост обусловлен в первую очередь увеличением числа фенильных групп и их вкладом в оптическую анизотропию макромолекулы. Кроме того, нелинейность вызвана параллельным увеличением заторможенности вращения фенильных групп, ограничением их свободы вращения. Именно большое число боковых фенильных групп (по сравнению с полиметилфенилсилоксанами с меньшей степенью замещения) и их взаимодействие определяют на молекулярном уровне конформацию молекулы ПЭФС: повышение равновесной жесткости основной цепи и большую оптическую анизотропию молекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цветков В.Н., Штеникова И.Н., Рюмцев Е.И., Андреева Л.Н., Гетманчук Ю.П., Спирич Ю.Л., Дрягилева Р.И. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 9. С. 2132.
- Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 1001.
- Тартачковская Л.М., Исаев Ю.В., Божко С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 4. С. 191.
- Beatty C.L., Pochan J.M., Frois M.F., Hinman D.D. // Macromolecules. 1975. V. 8. P. 547.
- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Papkov V.S., Kuzmin N.N. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1985. V. 6. № 6. P. 443.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 379.
- Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
- Цветков В.Н., Чандер Р.К. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 4. С. 572.
- Polymer Handbook. 2nd Ed. / Ed. by Brandrup J., Immergut E. New York: Wiley, 1976.
- Cowie J.W.G., Bywater S. // Polymer. 1965. V. 6. P. 197.
- Fixman M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3123.
- Tsvetkov V.N., Andrianov K.A., Vinogradov I.N., Shennikova I.N., Yakushkina S.E., Pakhomov V.N. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 23. P. 385.

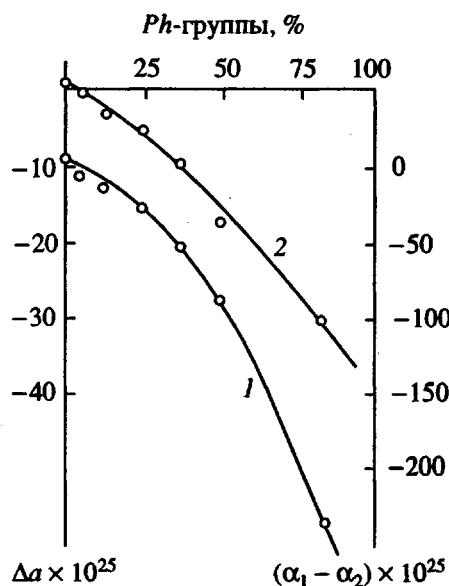


Рис. 2. Зависимость величин $(\alpha_1 - \alpha_2)$ (1) и Δa (2) от содержания фенильных групп в молекуле полиалкилфенилсилоксана.

Optical Anisotropy of Poly(ethylphenylsiloxane) Molecules in Solution

I. N. Shtennikova*, G. F. Kolbina*, S. V. Bozhko**, and N. N. Makarova**

* Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi Prospect 31, St. Petersburg, 199004 Russia

** Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract – Conformational properties of the molecules of ethylphenyl(diphenyl)siloxane copolymer in benzene were studied by methods of flow birefringence, viscometry, and translational diffusion. The high content of phenyl side groups and their interactions are the factors determining on the molecular level the conformational features of the copolymer, including high equilibrium rigidity and large optical anisotropy of the molecules.