

УДК 541.64:535.243

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИДЕКАМЕТИЛЦИКЛОГЕКСАСИЛОКСАНА И ЕГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛОГОВ

© 1998 г. Е. И. Рюмцев\*, Н. П. Евлампиева\*, Н. Н. Макарова\*\*, О. Ю. Рузмайкина\*

\*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета  
198904 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 24.04.97 г.  
Принята в печать 14.07.97 г.

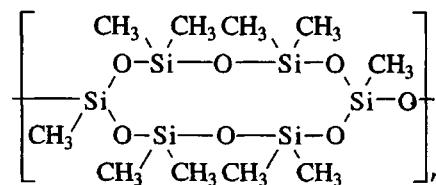
Исследован эффект Керра в разбавленных растворах и определены дипольные моменты двух образцов циклонейного полимера – полидекаметилциклогексасилоксана и ряда низкомолекулярных циклогексасилоксанов – аналогов повторяющегося звена указанного полимера. На основе полученных результатов показано, что электрооптический эффект в растворах полимерных и низкомолекулярных циклосилоксанов носит дипольно-ориентационный характер. Установлено, что во внешнем электрическом поле независимо ориентирующимся элементом цепи полимера является полярный декаметилгексасилоксановый цикл, сохраняющий свою конформацию при замене метильных боковых групп другими полярными заместителями.

За последнее десятилетие в ряду синтетических полимеров, обладающих ЖК-свойствами, появились полимеры, мезоморфизм которых не связан с наличием в их структуре традиционных мезогенных групп. К их числу можно отнести циклонейные полиорганосилоксаны (ПЦС) [1–3]. В отличие от хорошо известных полимерных гребнеобразных ЖК-полиметилсилоксанов [4, 5], термотропный мезоморфизм которых обусловлен мезогенными свойствами боковых заместителей, мезоморфные свойства ПЦС имеют иную природу. Как показали проведенные в последнее время исследования свойств сополимеров ПЦС в массе при вариации структуры циклов и гибких звеньев, основной вклад в формирование и самоорганизацию мезофаз ПЦС вносят конформация циклосилоксанового фрагмента и его способность к межмолекулярному взаимодействию [2, 6, 7]. Исследование свойств макромолекул ПЦС в растворах, в частности изучение их равновесной жесткости в растворах в органических растворителях, показало, что эти полимеры обладают повышенным значением длины сегмента Куна в сравнении с линейными полиметилсилоксантами (ПМС) [8]. Так, для полидекаметилциклогексасилоксана (ПЦГС) – полимера с шестичленными силоксановыми циклами, соединенными кислородными связями, длина сегмента Куна составляет 38 Å, что означает наличие взаимной корреляции в ориентации четырех-

пяти гексасилоксановых циклов в цепи этого полимера.

В настоящей работе методом эффекта Керра были изучены электрооптические свойства разбавленных растворов ПЦГС, где межмолекулярные взаимодействия сведены к минимуму и определяющую роль играет внутримолекулярная упорядоченность макромолекул. Цель настоящей работы – исследование особенностей поведения макромолекул ПЦГС при воздействии на них внешнего электрического поля.

Для образца ПЦГС со структурой повторяющегося звена



и степенью полимеризации  $n = 56$  (ПЦГС-1) и 80 (ПЦГС-2) исследовали в растворах тетрахлорметана. Образцы синтезировали по методике [2]; их ММ ( $24 \times 10^3$  и  $35 \times 10^3$  соответственно) определяли по значениям характеристической вязкости образцов в толуоле и известному для системы

Величины дипольных моментов  $\mu$  и удельные постоянные Керра  $K$  низкомолекулярных ЦС и ПЦГС, определенные в растворах в тетрахлорметане и толуоле

Образец	Структурная формула	$\mu, \text{Д}$ (толуол/тетрахлорметан)	$\mu^2/M, \text{Д}^2/\text{г}$	$K \times 10^{12},$ $\text{г}^{-1}\text{см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ (толуол/тетрахлорметан)
ЦС-1		2.23/-	0.01	2.0/-
ЦС-2		3.12/3.10	0.007	2.1/1.9
ЦС-3		4.10/4.20	0.008	2.0/1.9
ЦС-4		-/2.25	0.008	-/2.1
ЦС-5		-/2.12	0.007	-/2.0
ЦС-6		3.25/3.18	0.006	-/1.5
ПЦГС-1	-	-/12.2	0.006	-/1.9
ПЦГС-2	-	-/14.7	0.006	-/1.9

Примечание.

\* Дипольные моменты определены с точностью  $\pm 0.05 \text{ Д}$ ; погрешность определения удельных постоянных Керра в растворах составляла 10–12%.

полимер–растворитель соотношению Марка–Куна–Хаувинка, полученному в работе [8].

Кроме высокомолекулярных образцов ПЦГС также исследовали ряд низкомолекулярных циклосилоксанов (ЦС) с различными боковыми заместителями и олигомеры ПЦГС. Это позволило сравнить электрооптические и дипольные характеристики полимерных образцов с соответствующими характеристиками низкомолекулярных аналогов его повторяющегося звена. Химическая структура использованных в работе низкомолекулярных ЦС приведена в таблице.

Низкомолекулярные аналоги мономерного звена ПЦГС исследовали в растворах в тетрахлорметане и толуоле. Для приготовления растворов

использовали растворители квалификации х. ч. со следующими характеристиками при 21°C.

Растворитель	Толуол	Тетрахлорметан
$n_1$	1.4969	1.4605
$\epsilon_1$	2.3870	2.2354
$\rho_1, \text{г}/\text{см}^3$	0.867	1.5939

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Дипольный момент  $\mu$  исследованных образцов определяли по методу Гуггенгейма–Смита [9] из экспериментальных концентрационных зависимостей величин инкрементов диэлектрической проницаемости ( $\epsilon_{12} - \epsilon_1$ ) и показателя преломления

$(n_{12}^2 - n_1^2)$  растворов веществ (здесь и далее индекс 12 относится к раствору, 1 и 2 – к растворителю и растворенному веществу соответственно).

Диэлектрическую проницаемость растворов и растворителей измеряли методом нулевых биений [10] на частоте 700 кГц (использовали измеритель емкости Е12-1) в титановом цилиндрическом конденсаторе с собственной емкостью 92.86 пФ. Показатели преломления растворов определяли на рефрактометре ИРФ-23 по линии, соответствующей длине волны 578 нм ртути.

Величину дипольных моментов рассчитывали по формуле

$$\mu^2 = 27kTM_2 \times \\ \times [(\epsilon_{12} - \epsilon_1)/c - (n_{12}^2 - n_1^2)/c]/4\pi N_A, \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $N_A$  – число Авогадро,  $T$  – абсолютная температура,  $M_2$  – молекулярная масса растворенного вещества,  $c$  – его концентрация в растворе. Концентрационные зависимости  $(\epsilon_{12} - \epsilon_1)$  и  $(n_{12}^2 - n_1^2)$  для трех олигомерных образцов циклосилоксанов приведены на рис. 1. Рассчитанные по формуле (1) величины постоянных дипольных моментов низкомолекулярных циклосилоксанов в разных растворителях приведены в таблице.

Эффект Керра в растворах полимерных и низкомолекулярных образцов измеряли в синусоидальном электрическом поле на частоте 20 кГц с использованием визуального способа регистрации двойного лучепреломления, возникающего под действием электрического поля, согласно методике [11].

Измерительная ячейка представляла собой стеклянную трубку с впаянными в нее плоскопараллельными титановыми электродами, на торцы которой наклеивали тонкие кварцевые стекла. Длина ячейки по ходу светового луча составляла 2 см, зазор между электродами 0.05 см. Для регистрации величины электрического двойного лучепреломления применяли слюдяной компенсатор с собственной разностью фаз  $0.01 \times 2\pi$ . Все измерения проводили при температуре 21°C, терmostатирование осуществляли с точностью 0.1°C.

Для характеристики электрооптических свойств исследуемых веществ использовали величину их удельной постоянной Керра  $K$ , определяемой соотношением

$$K = \lim_{E, c \rightarrow 0} (\Delta n/E^2 c)$$

Здесь  $E$  – напряженность электрического поля, подаваемого на ячейку,  $(\Delta n/E^2) = (\Delta n/E^2)_{12} - (\Delta n/E^2)_1$  – разность наклонов зависимостей величины элек-

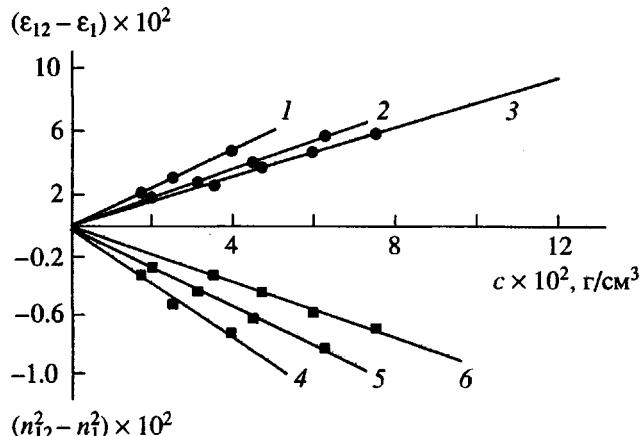


Рис. 1. Концентрационные зависимости инкрементов диэлектрической проницаемости  $(\epsilon_{12} - \epsilon_1)$  (1–3) и квадрата показателя преломления  $(n_{12}^2 - n_1^2)$  (4–6) растворов образцов ЦС-1 в толуоле (1, 6), ЦС-3 (2, 5) и ЦС-4 (3, 4) в тетрахлорметане.

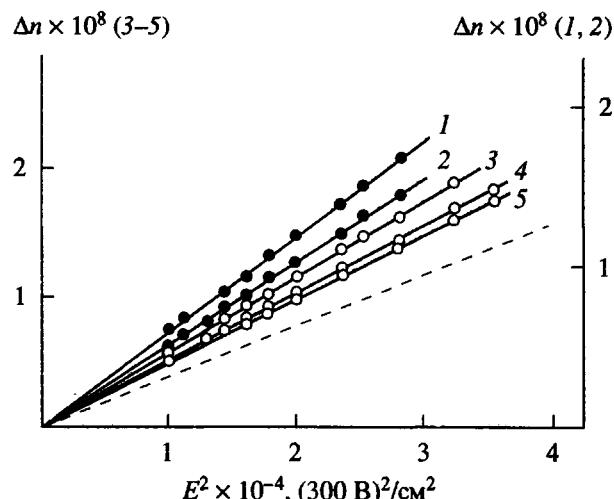


Рис. 2. Зависимости двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности электрического поля  $E^2$  для растворов в тетрахлорметане образцов ПЦГС-1 при концентрациях 0.089 (1), 0.0647 (2) и ЦС-3 при концентрациях растворов 0.10 (3), 0.065 (4), 0.047 г/см<sup>3</sup> (5). Штриховая прямая – соответствующая зависимость для растворителя.

трического двойного лучепреломления  $\Delta n$  от квадрата напряженности поля для раствора и растворителя соответственно.

В растворах низкомолекулярных и полимерных образцов циклосилоксанов наблюдалось положительное по знаку собственное двойное лучепреломление, пропорциональное  $E^2$  в соответствии с законом Керра. Зависимости величины

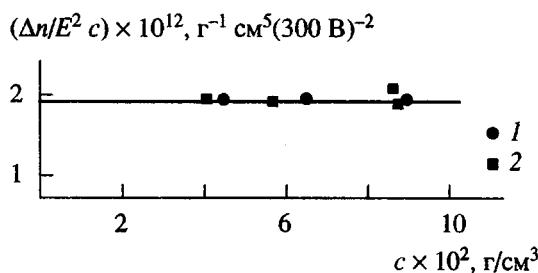


Рис. 3. Концентрационная зависимость величины удельной постоянной Керра  $\Delta n/E^2 c$  для растворов образцов ПЦГС-1 (1) и ПЦГС-2 (2) в тетрахлорметане.

двойного лучепреломления, возникающего в растворе под действием электрического поля, были измерены при концентрациях  $(1.7-10.0) \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> низкомолекулярных ЦС в тетрахлорметане и толуоле и при концентрациях  $(3.9-8.9) \times 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup> ПЦГС-1.2 в тетрахлорметане. На рис. 2 приведены зависимости величины  $\Delta n$  от  $E^2$  для ЦС-3 и ПЦГС-1. Поскольку концентрационной зависимости удельных постоянных Керра  $K$  в растворах циклосилоксанов обнаружено не было, за величину  $K_{E,c \rightarrow 0}$  принимали усредненное по всем исследованным концентрациям растворов значение удельной постоянной Керра (таблица, рис. 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные в разных растворителях дипольные моменты низкомолекулярных ЦС не отличались по величине в пределах погрешности эксперимента. Необходимость определения полярных характеристик ЦС в разных растворителях была вызвана тем, что в интересующем нас гомологическом ряду образцов ЦС-1–ЦС-3 ЦС-1 легко растворялся в толуоле, но не растворялся в тетрахлорметане, в котором были проведены измерения эффекта Керра и определены дипольные моменты полимерных образцов. Чтобы оценить дипольный момент образца ЦС-1 в тетрахлорметане, были проведены сравнительные измерения величин дипольных моментов нескольких образцов ЦС в двух растворителях.

Анализ полученных данных о полярности низкомолекулярных ЦС позволяет заключить, что дипольные моменты молекул ЦС с различной структурой боковых заместителей совпадают в пределах точности их определения (таблица, значения  $\mu$  образцов ЦС-1 и ЦС-4–ЦС-5). Этот экспериментальный факт, по-видимому, может быть связан с антипараллельным введением боковых заместителей (у первого и четвертого атома кремния в гексасилоксановом цикле) в структуру цикла и

достаточно жесткой конформацией этого цикла, не изменяющейся с введением оксиалкильных и фенильных заместителей вместо метильных групп. Качественным подтверждением полученному нами для низкомолекулярных ЦС результату являются литературные данные, свидетельствующие о слабой зависимости полярности силанов и силанолов, если в них атом кремния находится в соединении с теми же полярными группами, что и в исследованных ЦС.

Представленные в таблице экспериментальные данные показывают также, что ПЦГС и низкомолекулярные ЦС-1–ЦС-3, образующие полимергомологический ряд, обладают практически совпадающими величинами удельной диэлектрической поляризации (см. столбец  $\mu^2/M$ ) и удельной постоянной Керра  $K$ , что свидетельствует о наличии у исследованных образцов одних и тех же полярных групп, независимо ориентирующихся под действием электрического поля. Естественно предположить из сопоставления этих данных, что у ПЦГС независимо ориентирующимся в поле элементом цепи является гексасилоксановый фрагмент. Последнее предположение позволяет использовать теоретические соотношения для величины удельной постоянной Керра теории электрического двойного лучепреломления полимеров в растворах для оценки некоторых молекулярных параметров этой цепи. В частности, использование соотношения (2), справедливого для гибкоцепных полимеров, моделируемых свободносочлененной цепью независимо ориентирующихся фрагментов, позволяет оценить угол наклона  $\beta$  дипольного момента мономерного звена ПЦГС к оси его наибольшей оптической поляризуемости [12]

$$K = \frac{\pi N_A (n_1^2 + 2)^2 (\epsilon_1 + 2)^2 \rho_1}{1215 k T n_1 M_0} \Delta b \times \\ \times \left[ 2 \Delta b + \frac{\mu_0^2}{kT} (3 \cos^2 \beta - 1) \right], \quad (2)$$

где  $\Delta b$  – анизотропия оптической поляризуемости мономерного звена,  $M_0$  и  $\mu_0$  – его ММ и дипольный момент, остальные обозначения те же, что и для соотношения (1).

Оценку величины  $\Delta b$  для декаметилциклогексасилоксана можно получить, используя данные работы [13], где методом двойного лучепреломления в потоке было получено значение анизотропии оптической поляризуемости мономерного звена линейного полидиметилсилоксана, имеющее величину  $\approx 0.4 \times 10^{-17}$  см<sup>2</sup> в расчете на единицу длины полимерной цепи. Зная длину проекции мономерного звена ПЦГС на направление роста

основной цепи  $\lambda = 8.8 \times 10^{-8}$  см [14], получим оценку его анизотропии оптической поляризуемости  $\Delta b = 3.5 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup>. Можно отметить, что это небольшая величина в сравнении, например, с соответствующей характеристикой для бензольного цикла, у которого она на порядок выше [15].

Принимая для мономерного звена ПЦГС  $\mu_0 = 2.2 \text{ Д}$  (среднее для ЦС-1, ЦС-4, ЦС-5),  $\Delta b \approx 3.5 \times 10^{-25}$  см<sup>3</sup> и  $K = 1.9 \times 10^{-12} \text{ г}^{-1} \text{ см}^5 (300 \text{ В})^{-2}$ , получим из соотношения (2) значение угла  $\beta = 0$ , свидетельствующее о совпадении направления диполя с осью наибольшей оптической поляризуемости повторяющегося звена ПЦГС. Последнее может в некоторой степени объяснить слабую зависимость величины удельной постоянной Керра (очень чувствительную к деталям внутримолекулярного строения) для ЦС с различными боковыми заместителями при их включении в цикл в антипараллельном направлении.

Выражение (2) показывает, что удельная постоянная Керра ПЦГС определяется суммой вкладов двух слагаемых, первое из которых связано только в анизотропии поляризуемости его мономерного звена (деформационная составляющая), а второе – с величиной его постоянного дипольного момента (ориентационная составляющая). Для ПЦГС второй член формулы (2) более чем на 2 порядка превосходит первый, следовательно, электрооптический эффект Керра в растворах ПЦГС, как и в растворах низкомолекулярных ЦС, носит ориентационный характер, обусловленный наличием постоянного дипольного момента у молекул этих веществ.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные показывают, что поведение молекул ПЦГС во внешнем электрическом поле типично для гибкоцепных полимеров, для которых неоднократно отмечали совпадение удельной постоянной Керра в растворе с соответствующей характеристикой низкомолекулярного аналога, моделирующего его мономерное звено [11].

Ранее уже отмечено, что при исследовании полимер-гомологического ряда ПЦГС гидродинамическими методами было показано, что этот полимер обладает повышенной равновесной жесткостью цепи (корреляция в ориентации соседних по цепи звеньев при этом распространяется на 4–5 гексациклооксановых фрагментов). В условиях же внешнего электрического поля ПЦГС ведет себя как типично гибкоцепной полимер, каждое повторяющееся звено которого ориентируется независимо от соседних с ним звеньев цепи. Однако следует отметить, что кинетической единицей цепи ПЦГС является полярный неплоский цикл [14],

сохраняющий свою конформацию во внешнем синусоидальном электрическом поле. Продольные размеры гексациклооксанового звена ПЦГС (длина проекции на направление вытянутой цепи 8.8 Å) и величина его постоянного дипольного момента 2.2 Д, сравнимы с длиной молекул и дипольными моментами некоторых типичных низкомолекулярных жидких кристаллов (например, эфиров бензойных кислот [16]). Эти особенности строения молекул ПЦГС, а также их высокая кинетическая гибкость, проявляющаяся во внешнем электрическом поле, в значительной степени могут быть ответственными за возможность существования термотропного мезоморфного состояния как в ПЦГС, так и в аналогичных ему циклонинейных полимерах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Yu.K., Makarova N.N., Kuzmin N.N. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1989. V. 26. P. 91.
- Макарова Н.Н., Годовский Ю.К., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 375.
- Астапова Т.В., Макарова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 8. С. 1442.
- Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Наука, 1988.
- Gray G.W., Hill J.S., Lacey D. // Makromol. Chem. 1990. В. 191. № 10. S. 2227.
- Матухина Е.В., Бода Е.Е., Тимофеева Е.В., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Лаврухин Б.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1545.
- Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
- Мамаева И.И., Макарова Н.Н., Петрова И.М., Твердохлебова И.И., Павлова С.-С.А., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1507.
- Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических молекул. Л.: ЛГУ, 1976.
- Эме Ф. Диэлектрические измерения. М.: Наука, 1967.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Stuart H.A., Peterlin A. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 551.
- Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 1001.
- Фурманова Н.Г., Андрианов В.И., Макарова Н.Н. // Журн. структур. химии. 1987. Т. 28. № 2. С. 113.
- Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977.
- Гребенкин А.В., Иващенко М.Ф. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1986.

## Electrooptical Properties of Solutions of Poly(decamethyl cyclohexasiloxane) and Its Low-Molecular-Mass Analogs

E. I. Ryumtsev\*, N. P. Evlampieva\*, N. N. Makarova\*\*, and O. Yu. Ruzmaikina\*

\*Research Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
Ul'yanovskaya ul. 1, Petrodvorets, St. Petersburg, 198904 Russia

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

**Abstract**—The Kerr effect measurements were performed for the dilute solutions of two samples of a cyclic linear polymer, poly(decamethyl cyclohexasiloxane), and a series of low-molecular-mass cyclohexasiloxanes representing analogues of the repeating unit of this polymer. The corresponding dipole moments were determined. The experimental data showed that the electrooptical effect in the solutions of both high- and low-molecular-mass cyclohexasiloxanes has a dipole-orientational character. It was established that a decamethyl cyclohexasiloxane cycle is an element of the polymer chain that exhibits independent orientation in the external electric field. This element retains its conformation upon replacement of the side groups by other polar substituents.