

УДК 541.64:535.3:547.1'128

## РЕФРАКТОМЕТРИЯ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВ

© 2002 г. А. Е. Чалых\*, А. Авгонов\*, Е. М. Чайка\*\*, В. К. Герасимов\*,  
В. С. Папков\*\*, А. Ю. Рабкина\*\*, Б. Г. Завин\*\*

\*Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 16.01.2002 г.  
Принята в печать 15.04.2002 г.

Измерены показатели преломления гомополимеров, статистических и блочных сополимеров, состоящих из диметил- и диэтилсилоксановых звеньев, в широком интервале ММ, составов и температур. Для полидиэтилсилоксана зафиксирован гистерезис в области мезоморфного перехода, параметры которого совпадают с данными ДСК. Рассчитаны температурные инкременты показателя преломления и коэффициенты объемного расширения мезоморфной и изотропной фаз. Предложены соотношения, связывающие показатели преломления гомополимеров с их ММ с учетом влияния концевых групп. Установлено, что показатели преломления, температурные инкременты и коэффициенты объемного расширения сополимеров меняются аддитивно с изменением состава сополимера независимо от строения цепи. Рассчитаны мольные рефракции гомополимеров и сополимеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Рефрактометрия – один из классических методов определения широкого круга физико-химических констант низко- и высокомолекулярных соединений [1–3]. В частности, данные рефрактометрии используют в расчете величин дипольных моментов, коэффициентов термического расширения  $\alpha$  и плотности  $\rho$ , а также для определения температур фазовых и релаксационных переходов. Рефрактометрия позволяет получить определенную информацию о составе и строении полимерной цепи [4, 5]. Показатель преломления является ключевым параметром в методе оптической интерферометрии, которая успешно применяется для изучения взаимной растворимости и диффузии компонентов в бинарных полимерных системах [6–8].

Применительно к полисилоксанам показатель преломления, вместе с вязкостью и плотностью, используют для характеристики промышленных кремнийорганических жидкостей. В то же время, этот метод дает возможность для исследования

изотропизации термотропных мезофаз, образующихся в ряду линейных полидиалкилсилоксанов, в частности полидиэтилсилоксана [9], а также для изучения совместимости различных полиорганосилоксанов в их смесевых композициях.

В этой связи нам представлялось интересным провести детальное сравнительное исследование рефрактометрических параметров линейных гомополимеров, статистических сополимеров и блок-сополимеров, состоящих из диметил- и диэтилсилоксановых звеньев, в широком интервале ММ и температур.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили линейные ПДМС и полидиэтилсилоксаны (ПДЭС) с концевыми триметилсилильной и триметилсилокси группами, статистические сополимеры I и II, а также блок-сополимеры<sup>1</sup> III–V с концевыми гидроксильными группами, характеристики которых приведены в табл. 1.

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность Л.И. Кутейниковой за помощь в подготовке образцов блок-сополимеров.

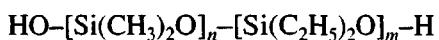
E-mail: chaika@ineos.ac.ru (Чайка Елена Михайловна).

**Таблица 1.** Характеристики исследованных полимеров

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	$M_w/M_n$	$x_{\text{ДМС}}^*$	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
ПДМС	0.69	—	1	935 [6]
	1.2	—	1	950 [6]
	2.5	—	1	970 [6]
	4.0	—	1	970 [6]
	5.7	—	1	980 [6]
	8.1	—	1	980 [6]
	36	—	1	975.7
ПДЭС	3.1	—	0	—
	8.5	2.07	0	—
	327	2.22	0	1014**
I	274	2.49	0.92	—
II	276	2.85	0.70	—
III	3.5	—	0.50	982
IV	5.9	2.91	0.41	—
V	8.5	2.07	0.18	—

\* Мольная доля диметилсилоксановых звеньев в полимере.  
\*\* Мезофаза.

Блок-сополимеры содержали олигодиметил- и олигодиэтилсилоксановые блоки



со степенью полимеризации  $n = m = 18$  (III);  $n = 20$ ,  $m = 29$  (IV);  $n = 20$ ,  $m = 114$  (V). Их синтезировали

конденсацией  $\alpha,\omega$ -дихлор(олигодиметилсилоксана) [10] с дикалиевой солью олигодиэтилсилоксана [11].

Состав сополимеров устанавливали по данным ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали на спектрометре "Bruker WP-200sy" (39.76 МГц), внутренний стандарт тетраметилсиликат.

Показатель преломления полимеров определяли на рефрактометре Аббе ИРФ-454БМ. Измерения проводили в интервале 20–100°C в режимах ступенчатого нагревания и охлаждения с терmostатированием при каждой температуре с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$  в течение 5 мин. Точность измерения показателя преломления  $\pm 2 \times 10^{-4}$ . Ряд проверочных измерений проводили на рефрактометре Пульфриха ИРФ-455 с точностью  $\pm 10^{-5}$ .

Плотность полисилоксанов исследовали пикнометрически при 20°C и с использованием денситометра DMA-45 в интервале 20–80°C. Температуру измерительной ячейки денситометра поддерживали с точностью  $\pm 0.05$  град. Плотность определяли с точностью  $\pm 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Полидиметилсилоксаны

Температурная зависимость коэффициента преломления  $n_D$  для всех ПДМС в интервале 20–100°C линейна. На рис. 1а представлены типичные зависимости  $n_D$  от температуры для образцов ПДМС различных ММ, а на рис. 1б – зависимости  $n_D$  от ММ полимера. Для ПДМС с  $M_n = 3.6 \times 10^4$  приведены данные  $n_D$  (кривые 1 и 1'), полученные при нагревании и охлаждении. Их совпадение показывает, что условия эксперимента позволили определить равновесные значения  $n_D$ .

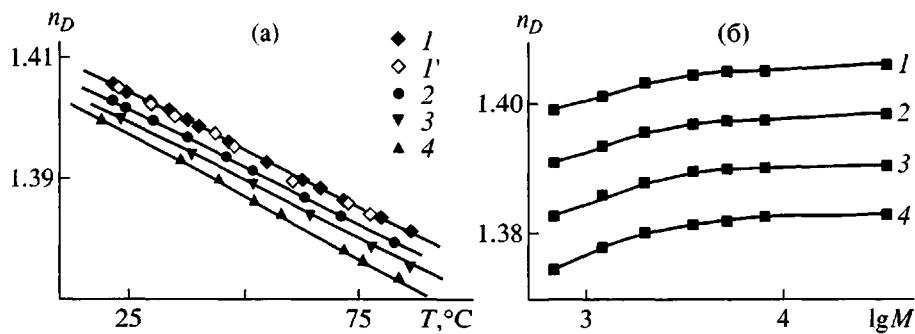


Рис. 1. Температурная зависимость  $n_D$  для ПДМС с разной ММ (а), а также зависимость  $n_D$  от молекулярной массы ПДМС при различной температуре (б). а:  $M \times 10^{-3} = 36$  (1 – нагревание, 1' – охлаждение), 2.5 (2), 1.2 (3), 0.69 (4); б:  $T = 20$  (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

В табл. 2 представлены значения  $n_D^{20}$  и их температурные инкременты. Здесь даны также коэффициенты объемного расширения, вычисленные с использованием соотношения [1]

$$\alpha = \frac{dn}{dt} \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \quad (1)$$

Зависимость показателя преломления от ММ определяется наличием в молекуле концевых групп, оптические свойства которых отличаются от свойств мономерного звена. С повышением молекулярной массы ПДМС его показатель преломления  $n_D$  быстро возрастает и асимптотически приближается к предельному значению, которое достигается при  $M_n = 5 \times 10^3$ . Используя аддитивную схему, зависимость  $n_D$  от степени полимеризации  $N$  цепей ПДМС с учетом вклада концевых групп можно представить в виде

$$n_D = n_{3B} - (n_{3B} - n_{конц})\Phi_{конц} = \\ = n_{3B} - (n_{3B} - n_{конц})\frac{V_{конц}}{V_{конц} + V_{3B}(N-2)}, \quad (2)$$

где  $n_{конц}$ ,  $n_{3B}$  – парциальные показатели преломления,  $V_{3B}$  и  $V_{конц}$  – объем звена и суммарный объем концевых групп соответственно,  $\Phi_{конц}$  – объемная доля концевых групп.

Для расчета  $V_{3B}$  был использован ван-дер-ваальсов объем диметилсилоxси-группы  $-(CH_3)_2SiO-$ , а для  $V_{конц}$  – объем концевых триметилсилильной  $(CH_3)_3Si-$  и триметилсилоxси  $(CH_3)_3SiO-$  групп [4, 5]. Объемная концентрация концевых групп  $\Phi_{конц} =$

$$= \frac{1}{1 + 0.385(N-2)} \text{ соответственно}$$

$$n_D = n_{3B} - (n_{3B} - n_{конц})\frac{1}{1 + 0.385(N-2)} \quad (3)$$

Обработка экспериментальных данных по методу наименьших квадратов привела к значениям  $n_{3B} = 1.4059$  и  $n_{конц} = 1.3753$ . Последняя величина практически совпадает с  $n_D$  для гексаметилдиxоксана, которое составляет 1.3774 [12].

В предположении аддитивности вкладов повторяющихся звеньев и концевых групп в коэффициент теплового объемного расширения полимера  $\alpha$  были рассчитаны величины  $\alpha_{3B}$  и  $\alpha_{конц}$ . Расчетная величина,  $\alpha_{3B} = 8.1 \times 10^{-4} K^{-1}$  близка к значениям коэффициента теплового расширения высокомолекулярного ПДМС, приведенным в табл. 2 и в литературе ( $\alpha = 9.07 \times 10^{-4}$  [13]), а значение  $\alpha_{конц} = 11.5 \times 10^{-4} K^{-1}$  оказалось близким к величине  $\alpha$  для гексаметилдиxоксана ( $\sim 13 \times 10^{-4} K^{-1}$ ).

Таблица 2. Рефрактометрические параметры ПДМС

$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	$n_D^{20}$	$\frac{\Delta n_D}{\Delta T} \times 10^4$	$\alpha \times 10^4, K^{-1}$
0.69	1.3994	-4.117	9.1
1.2	1.4012	-3.897	8.6
2.5	1.4032	-3.856	8.4
4.0	1.4048	-3.818	8.3
5.7	1.4050	-3.800	8.3
8.1	1.4052	-3.751	8.2
36	1.4060	-3.732	8.1(9.5)*

\* Определено денситометрически.

[12]). Эти результаты находятся в соответствии с развитыми ранее представлениями о локальных свободных объемах мономерных звеньев и концевых групп [14].

### Полидиэтилсилоxсаны

На рис. 2 представлены зависимости  $n_D$  для ПДЭС от температуры и молекулярной массы. ПДЭС с низкой ММ не претерпевают никаких переходов в исследуемой области температур [11]. Соответственно температурная зависимость  $n_D$  для них линейна и воспроизводима при повтор-

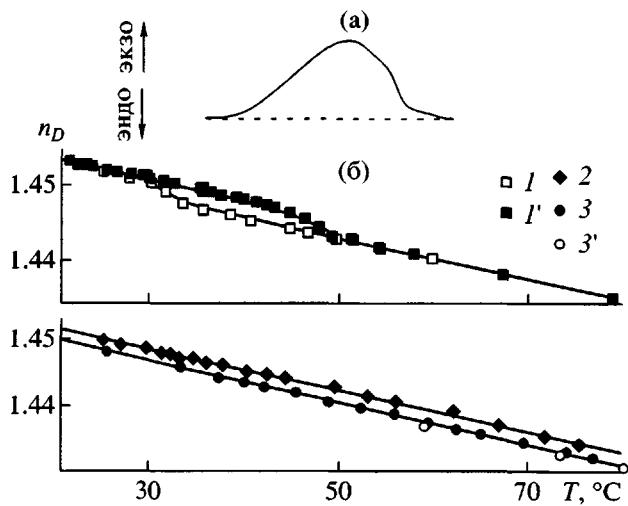


Рис. 2. ДСК-термограмма ПДЭС (а) температурная зависимость  $n_D$  для ПДЭС с разными ММ (б).  $M = 3.27 \times 10^5$  (1, 1'),  $8.5 \times 10^4$  (2) и  $3.1 \times 10^3$  (3, 3'); 1, 3 – нагревание, 1', 3' – охлаждение.

Таблица 3. Рефрактометрические характеристики ПДЭС

$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	$n_D^{20}$	$\frac{\Delta n_D}{\Delta T} \times 10^4$	$\alpha \times 10^4$ , К $^{-1}$
3.1	1.4497	-3.18	6.1
8.5	1.4514	-3.12	6.0
327 (мезо)	1.4537	-2.52	4.8
327 (изо)	1.4519*	-2.96	5.9

\* Экстраполировано.

ных циклах нагревание – охлаждение. Принципиально иная картина наблюдается для высокомолекулярного ПДЭС, который, как известно, образует мезофазу, переходящую в изотропный раствор в области температур 30–60°C [15]. Фазовый переход мезофаза – изотропный расплав сопровождается эндотермическим эффектом (см. кривую ДСК на рис. 2, теплота перехода ~3 Дж/г) и ступенчатым уменьшением  $n_D$ . Некоторые различия положения эндотермического пика и области скачкообразного уменьшения  $n_D$  на температурной оси обусловлены более высокой скоростью нагревания при калориметрических измерениях. Обратимый переход изотропный расплав – мезофаза, как переход первого рода, происходит с переохлаждением, что приводит к появлению гистерезисной петли на температурной зависимости  $n_D$ , которая воспроизводится в повторных циклах нагревание – охлаждение. Вне области перехода значения  $n_D$  при нагревании и охлаждении совпадают.

Температурные инкременты показателя преломления  $\Delta n_D/\Delta T$  и рассчитанные из них коэффи-

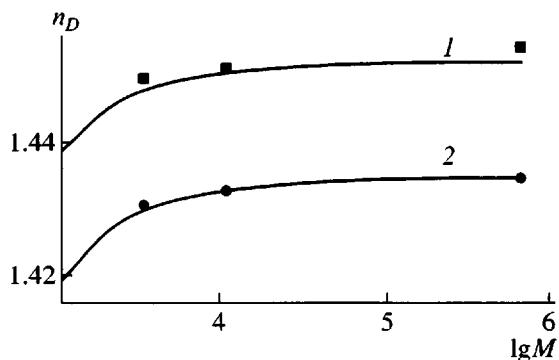


Рис. 3. Зависимость  $n_D$  от ММ для ПДЭС при 20 (1) и 80°C (2). Точки – экспериментальные данные, кривые – результат расчета по уравнению (4).

циенты объемного теплового расширения  $\alpha$  для мезофазы и изотропного расплава представлены в табл. 3. Величина  $\alpha$  для аморфной фазы соответствует значению, определенному ранее дилатометрическим методом ( $6.3 \times 10^{-4}$  [16]). Схожесть значений  $\alpha$  указывает на близкий уровень межмолекулярного взаимодействия в обеих фазах, что, в принципе, находится в соответствии с низкой теплотой перехода мезофаза – изотропный расплав. Отметим также, что коэффициент теплового расширения у высокомолекулярного ПДЭС, заметно ниже, чем у ПДМС, хотя температура стеклования у первого ( $-140^\circ\text{C}$ ) ниже, чем у второго ( $-125^\circ\text{C}$ ).

Используя значения плотности мезофазы при 20°C (табл. 1) и  $\alpha$  для мезофазы и аморфной фазы, а также величину изменения  $n_D$  при переходе мезофаза – аморфная фаза, мы рассчитали скачок объема  $\Delta V$ , сопровождающий этот переход. Отнесенный к температуре 53°C, выбранной в качестве конечной температуры перехода, в расчете на 1 см $^3$  он составил 0.006 см $^3$ , что существенно меньше величины, приведенной в литературе (~0.02 [8]).

Температурный инкремент показателя преломления  $\Delta n_D/\Delta T$  для низкомолекулярных ПДЭС, как и для ПДМС, уменьшается с увеличением ММ.

Зависимость  $n_D$  от ММ для ПДЭС представлена на рис. 3. Эту зависимость также можно описать с помощью уравнения (2), где выражение для объемной доли концевых групп имеет вид  $\Phi_{\text{конц}} = \frac{1}{1 + 0.57(N - 2)}$ . Коэффициент 0.57 соответствует отношению ван-дер-ваальсова объема повторяющегося звена  $-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}-$  и суммарного объема концевых групп  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$  ПДЭС.

$$n_D = n_{\text{зв}} - (n_{\text{зв}} - n_{\text{конц}}) \frac{1}{1 + 0.57(N - 2)} \quad (4)$$

С использованием уравнения (4) и полученных ранее значений показателя преломления концевых звеньев  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  были рассчитаны показатели преломления ПДЭС различных ММ. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Видно, что для ПДЭС в изотропном состоянии рассчитанные и измеренные значения показателей преломления находятся в хорошем согласии между собой.

#### Статистические и блок-сополимеры

Температурные зависимости показателей преломления статистических и блок-сополимеров представлены на рис. 4. В исследованном темпе-

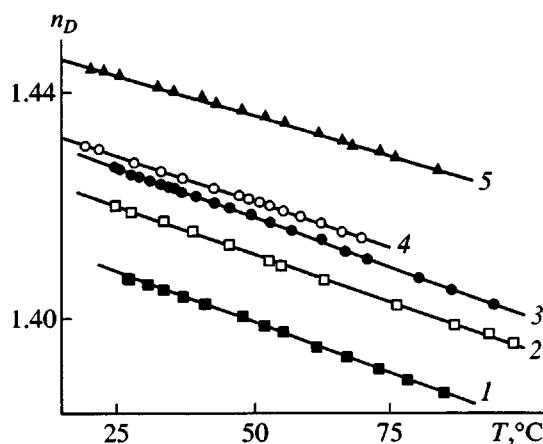


Рис. 4. Температурная зависимость показателя преломления  $n_D$  для сополимеров I (1), II (2), III (3), IV (4) и V (5).

ратурном интервале данные сополимеры не претерпевают никаких фазовых переходов, и эти зависимости линейны. По отношению к рефрактометрическим характеристикам гомополимеров соответствующие параметры сополимеров закономерно занимают промежуточное положение.

На рис. 5 приведены зависимости  $n_D^{20}$  и  $\alpha$  от состава сополимеров. Значения  $n_D^{20}$  для аморфного состояния были получены экстраполяцией. Видно, что показатель преломления и коэффициент теплового расширения аддитивно складываются из их значений для гомополимеров (коэффициенты корреляции 0.97 и 0.91 соответственно). Аналогично ведет себя и величина  $\Delta n_D / \Delta T$  (табл. 2–4). Отметим, что принцип аддитивности действует как для статистических, так и для иных сополиме-

ров. Поэтому полученные корреляции могут быть использованы для идентификации состава сополимеров различной структуры.

Хорошо известно, что для непоглощающих сред аддитивной величиной, связывающей оптическое преломление с химическим строением, является мольная рефракция  $R$  [4]. Традиционно при обработке экспериментальных данных используют уравнение Лоренц–Лоренца

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2\rho} M, \quad (5)$$

где  $M$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность полимера. Исходя из приведенных выше значений  $n_D$  и  $\rho$ , по уравнению (5) были вычислены экспериментальные рефракции  $R_{LL}^e$ , которые могут быть сопоставлены с рефракциями  $R_{LL}^p$ , рассчитанными на основании метода групповых вкладов [4, 5]. Результаты расчетов представлены в табл. 5. Там же приведены литературные данные о мольных рефракциях низкомолекулярных циклосилоксанов и соответствующих гомополимеров. Анализ данных таблицы показывает, что  $R_{LL}^e$  и  $R_{LL}^p$  существенно отличаются между собой. Причиной этих отличий, по-видимому, является неточность в величине атомной рефракции атома кремния [17]. Данный вывод основан на том, что групповые вклады всех остальных атомов и атомных группировок апробированы и хорошо подтверждены на широком круге полимерных, олигомерных и низкомолекулярных объектов. Расчеты показали, что если величину атомной рефракции кремния изменить с 7.3 до 5.6, то  $R_{LL}^e \sim R_{LL}^p$  (табл. 5). Эти результаты дополняют известные факты [2, 18] о

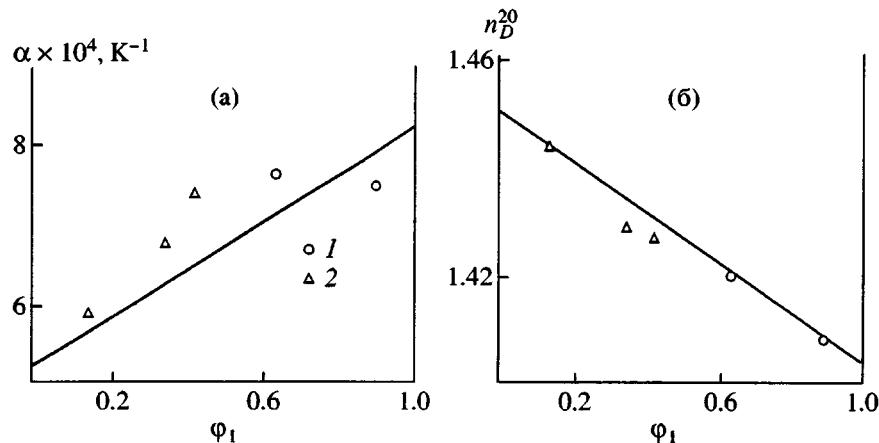


Рис. 5. Зависимость коэффициента объемного расширения (а) и показателя преломления (б) от объемной доли диметилсилоксановых звеньев в статистических (1) и блочных (2) сополимерах.

**Таблица 4.** Рефрактометрические характеристики сополимеров с диметил- и диэтилсилоксановыми звеньями

Сополимер	$M_n \times 10^{-3}$ , г/моль	$n_D^{20}$	$\frac{\Delta n_D}{\Delta T} \times 10^4$	$\alpha \times 10^4$ , К <sup>-1</sup>
I	274	1.4099	-3.42	7.3
II	276	1.4215	-3.63	7.5
III	3.5	1.4284	-3.56	7.3
IV	5.9	1.4303	-3.29	6.7
V	8.5	1.4448	-3.01	5.9

**Таблица 5.** Мольные рефракции полимеров и циклосилоксанов

Мономерное звено	$R_{LL}^p$	$R_{LL}^o$	Циклосилоксан	$R_{LL}^o$
$[(CH_3)_2SiO]$	20.38 (18.70)	18.65	$[(CH_3)_2SiO]_4$	18.99
			$[(CH_3)_2SiO]_5$	18.93
			$[(CH_3)_2SiO]_6$	18.79
$[(C_2H_5)_2SiO]$	29.62 (27.91)	27.25	$[(C_2H_5)_2SiO]_3$	27.65
				27.71
				[22]

Примечание. Для  $R_{LL}^p$  величины в скобках получены при атомной рефракции кремния 5.6.

том, что в окружении различных функциональных групп групповой вклад Si в мольную рефракцию изменяется в широких пределах. Причины

такого поведения требуют отдельного подробного анализа.

В заключение отметим, что рефракция сополимеров, как видно из рис. 6, также линейно изменяется с составом.

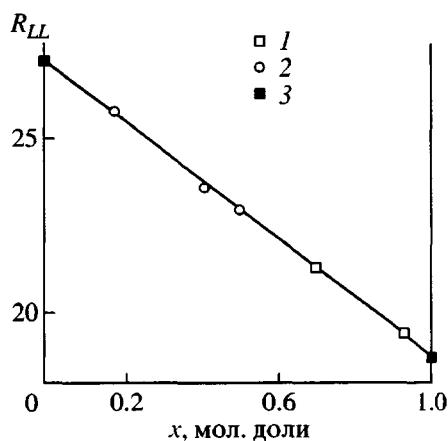


Рис. 6. Зависимость мольной рефракции от мольной доли  $x$  диметилсилоксановых звеньев: 1 – статистические сополимеры, 2 – блок-сополимеры, 3 – гомополимеры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1983.
- Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высшая школа, 1976.
- Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Т. 1.
- Ван-Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976.
- Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
- Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиметр ОДА-2. М.: ИФХ РАН, 1996.

7. Алексеев П.Г., Скороходов И.И., Поварнин П.И. // Свойства кремнийорганических жидкостей. М.: Энергоатомиздат, 1997.
8. Годовский Ю.К., Папков В.С. // Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н.А. М.: Химия, 1988. С. 124.
9. Волегова И.А., Конюхова Е.В., Годовский Ю.К., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 480.
10. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976. Гл. 4.
11. Завин Б.Г., Рабкина А.Ю., Кутейникова Л.И., Благодатских И.В., Дубовик И.И., Герасимов М.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 507.
12. Hurd C.B. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 3. P. 364.
13. Shih H., Flory P.J. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 6. P. 758.
14. Чалых А.Е., Гривцов А.Г., Мазо М.А. // Диффузионные явления в полимерах. Рига: Изд-во Рижского политехн. ин-та. 1977. Т. 1. С. 47.
15. Papkov V.S., Godovsky Yu. K., Svitunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3617.
16. Pechhold W., Schwarzenberger P. // Frontiers of High-pressure Research / Ed. by Hochheimer H.D., Etters D. New York: Plenum Press, 1991. P. 58.
17. Бацанов Ф.С. Структурная рефрактометрия. М.: МГУ, 1959. Гл. 2.
18. Бажант В., Хваловский В., Ратоуски И. Силиконы. М.: Госхимиздат, 1960.
19. Hatcher D.B. Pat. 2574390 USA. 1951.
20. Patnode W.I., Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 3. P. 358.
21. Wilcock D.F. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 4. P. 691.
22. Booth H.S., Carnell P.H. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 12. P. 2650.

## Refractometry of Poly(organosiloxanes)

**A. E. Chalykh\*, A. Avgonov\*, E. M. Chaika\*\*, V. K. Gerasimov\*,  
V. S. Papkov\*\*, A. Yu. Rabkina\*\*, and B. G. Zavin\*\***

\*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

\*\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Refractive indexes of homopolymers and random and block copolymers comprised of dimethyl- and diethyldimethylsiloxane units were measured in a wide range of molecular masses, compositions, and temperatures. For poly(diethyldimethylsiloxane), hysteresis was observed in the region of mesomorphic transition whose parameters coincide with those determined by DSC. The temperature increments of refractive index and coefficients of volume expansion of mesomorphic and isotropic phases were calculated. Relationships between the refractive indexes of homopolymers and their molecular masses were suggested with allowance made for the effect of terminal groups. It was shown that the refractive indexes, temperature increments, and coefficients of volume expansion of copolymers change in an additive mode with a variation in the copolymer composition irrespective of the chain structure. The molar refractions of homo- and copolymers were calculated.