

УДК 541.64:535.3:532.5

## ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОПОЛИМЕТИЛГИДРОДИМЕТИЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРАХ<sup>1</sup>

© 2005 г. И. П. Коломиец\*, Д. Lacey\*\*, П. Н. Лавренко\*\*\*

\*Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургского государственного университета  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

\*\*Department of Chemistry, Faculty of Science  
and the Environment, The University of Hull  
Hull, HU6 7RX, UK

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

Поступила в редакцию 03.11.2003 г.  
Принята в печать 08.09.2004 г.

Исследованы электрооптическое двулучепреломление, вязкость и диффузия в разбавленных растворах низкомолекулярного сopolиметилгидродиметилсилоксана. Определены удельная постоянная Керра  $K = (9.5 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ см}^5/\text{г}$  (300 В)<sup>2</sup>, характеристическая вязкость и коэффициент диффузии полимера в разных растворителях. Обсуждено влияние природы растворителя на размеры коротких полимерных молекул. Показана необходимость учета деформируемости таких молекул и внутренней структуры растворителя при обсуждении вязкостных свойств сopolимера в растворе.

### ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью силоксановой цепи является значительное различие следующих друг за другом валентных углов и чередование направления одинаковых по модулю дипольных моментов связей. Например, в ПДМС [1] валентный угол у атома кислорода более чем на 30° превышает угол у атома кремния. В результате плоская *транс*-конформация цепи обладает собственной кривизной, и цепь ПДМС в такой конформации замыкалась бы на себя примерно через одиннадцать звеньев. Рентгеноструктурный анализ кристаллического ПДМС (растянутого при –90°C) обнаружил, что цепь имеет вытянутую спиральную конформацию, а диэлектрические исследования растворов гомологического ряда олигомеров и полимеров ПДМС показали, что спиральная конформация цепи может сохраняться и в условиях разбавленного раствора.

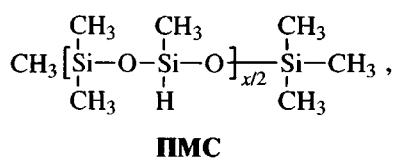
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” (проект 326.38).

E-mail: lavrenko@mail.macro.ru (Лавренко Петр Николаевич).

Отправной точкой для настоящей работы являлось то, что на основе исследуемого полисилоксана были синтезированы новые жидкокристаллические полимеры с боковыми группами, содержащими мезогенные ядра [2]. Известно, что благодаря высокой гибкости и малой анизотропии основной цепи сильное влияние на свойства полисилоксанов оказывают именно боковые группы. В работах Цветкова [3–5] приведены экспериментальные данные, которые иллюстрируют это влияние на величину постоянных Керра и Максвелла, характеризующих вынужденное двулучепреломление полисилоксанов в растворе. Например, вычисленные из постоянной Максвелла значения оптической анизотропии мономерного звена ПДМС ( $0.96 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ) и полиметилфенилсилоксана ( $-13.5 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ) различаются более, чем в 10 раз, и имеют противоположные знаки. Это означает, что силоксановая цепь вносит относительно малый вклад в анизотропию поляризуемости макромолекулы, что согласуется с данными об оптической анизотропии лестничных полисилоксанов с различной структурой боковых групп [4, 5].

Вывод о слабой анизотропии силоксановой цепи подтверждают данные о постоянной Керра полисилоксанов в блоке [6], согласно которым замена 25% метиловых боковых групп в цепи ПДМС на фениловые приводит к трехкратному увеличению постоянной Керра. Однако в отличие от оптической анизотропии, которая с увеличением доли звеньев с фениловыми группами должна уменьшаться вплоть до отрицательных значений, постоянная Керра возрастает, сохраняя положительный знак. Это обстоятельство свидетельствует о том, что роль дипольных моментов связей Si—O основной цепи ( $\mu_{Si-O} = 1$  Д [7]) в ориентации молекулы под действием электрического поля может быть достаточно существенной, чтобы повлиять на величину и знак постоянной Керра полимера.

С целью выявления вклада основной цепи в молекулярные параметры гребнеобразных полисилоксанов с мезогенными боковыми группами в настоящей работе исследованы электрооптические и гидродинамические свойства линейного со-полиметилгидродиметилсилоксана в растворах



который является моделью основной цепи таких полимеров. Прослежена чувствительность гидродинамических свойств ПМС к полярности среды, для чего использованы растворители с собственным дипольным моментом молекул 0–3.86 Д.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер метилгидросилоксана (50–55%) и диметилсилоксана (45–50%), представляющий собой в комнатных условиях вязкую жидкость, был получен от “Fluorogochem Co” (“Glossop”, UK; продукт PS 122.5). По данным фирмы-изготовителя, ММ сополимера (обозначенного ниже как ПМС) равна  $950 \pm 50$ , показатель преломления 1.394, плотность 0.99 г/мл и кинематическая вязкость  $(10\text{--}15) \times 10^{-2}$  Ст при 25°C.

Электрическое двулучепреломление (ЭДЛ) (при 21°C) и гидродинамические свойства (при 26°C) изучали в растворах в бензole квалифи-

ции х.ч. с плотностью (при 26°C)  $\rho_0 = 0.873$  г/мл, вязкостью  $\eta_0 = 0.617 \times 10^{-2}$  г/см с, показателем преломления  $n_D = 1.497$  и дипольным моментом  $\mu = 0$  Д, в хлороформе ( $\rho_0 = 1.477$  г/мл,  $\eta_0 = 0.548 \times 10^{-2}$  г/см с,  $n_D = 1.444$  и  $\mu = 1.18$  Д), МЭК и N-метилформамиде ( $\mu = 3.86$  Д). Вязкость ПМС, измеренная при 26°C в капиллярном вискозиметре, равна  $6.767 \times 10^{-2}$  г/см с.

Гидродинамические свойства исследовали с помощью описанных ранее [8, 9] приемов и методов, применяемых нами при изучении других низкомолекулярных полимеров и индивидуальных соединений. Диффузию изучали в кювете толщиной  $h$  (1.2 см) с использованием шпатов с двоением  $a$  (0.0209 см) и оптического клина с расстоянием между полосами  $b$  (0.0966 см). Концентрационную границу образовывали между растворами с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$ , значения которых отвечали условию  $\Delta c \equiv c_1 - c_2 \ll \bar{c} \equiv (c_1 + c_2)/2$ . Результаты приписывали средней концентрации  $\bar{c}$ . Инкремент показателя преломления  $dn/dc$  рассчитывали по площади под интерференционной кривой  $Q$  по формуле  $dn/dc = (\lambda/ab\bar{c})Q/\Delta c$ , где  $\lambda$  – длина световой волны (546.1 нм).

Вязкость растворов измеряли обычным способом в капиллярном вискозиметре Оствальда со средним градиентом скорости 520 с<sup>-1</sup> (в бензole) в условиях разбавленного раствора ( $c < 1/[\eta]$ , где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость) в водном термостате ( $26.0 \pm 0.01$  °C). Время течения жидкости регистрировали с точностью 0.1 с. При расчете концентрации и определении относительной вязкости раствора  $\eta_r$  по относительному времени его истечения по формуле  $\eta_r = (\tau/\tau_0)(\rho/\rho_0)$  вводили поправку на плотность раствора. Парциальный удельный объем  $\bar{v}$  измеряли дилатометрически. Плотность раствора ПМС с концентрацией  $c = 20.0$  мас. % при 21.5°C равна 0.892 г/мл, и  $\bar{v} = 1.024$  мл/г.

ЭДЛ растворов в импульсном поле определяли методом компенсации, описанным ранее [10, 11]. Раствор заливали в стеклянную цилиндрическую ячейку Керра, полуцилиндрические титановые электроды которой зафиксированы впаянными в стекло молибденовыми стержнями. Размеры промежутка между плоскопараллельными поверхностями электродов 0.32 × 7 × 30 мм. Ячейка находи-

лась в латунном боксе, термостатируемом потоком воды от ультратермостата через каналы в основании бокса.

Прямоугольные импульсы электрического напряжения, сформированные генератором Г5-60 и усиленные оригинальной ключевой схемой до 1.2 кВ, поступали на ячейку Керра с частотой 1 Гц. Длительность импульсов варьировали в пределах 0.5–50 мс. Оптическая часть установки содержит милливаттный Не-Не-лазер ЛГ-78 (длина волны  $\lambda = 632.8$  нм), поляризатор (призму Франка–Риттера), фазовый модулятор, ячейку Керра, компенсатор (слюдянную пластинку с разностью хода  $\Delta = 0.01\lambda$ , установленную на врачающемся лимбе) и анализатор в скрещенном положении.

Активным элементом фазового модулятора служил пьезоэлектрический преобразователь, возбуждающий резонансные колебания деформации растяжение–сжатие в плоскопараллельной пластинке из кварцевого стекла на частоте 460 кГц. Амплитуда колебаний разности хода, возникающей в пластинке вследствие фотоэластического эффекта, была равна  $0.02\lambda$ . Световой поток на выходе анализатора регистрировали, используя фотоумножитель ФЭУ-14 и осциллограф С8-13. Составляющую оптического сигнала на частоте модуляции, амплитуда которой пропорциональна сумме разностей хода в ячейке и компенсаторе, выделяли с помощью селективного микровольтметра В6-10.

Положение компенсации фиксировали по нулевой амплитуде селектируемого сигнала. Величину эффекта определяли измерением угла поворота компенсатора  $\phi$  между положениями компенсации во время действия импульсов и паузы между ними. Учитывая, что  $\Delta = 0.01\lambda$  много меньше длины волны, значения ЭДЛ  $\Delta n$  вычисляли по формуле

$$\Delta n = (\Delta/l) \sin(2\phi),$$

где  $l$  – длина оптического пути в ячейке. Форму электрического импульса и его величину контролировали на осциллографе. Чтобы скорректировать значение  $l$ , которое отличается от длины электродов, и избежать систематических ошибок при определении импульсного напряжения, были выполнены калибровочные измерения ЭДЛ тетрахлорметана, бензола и толуола, значения по-

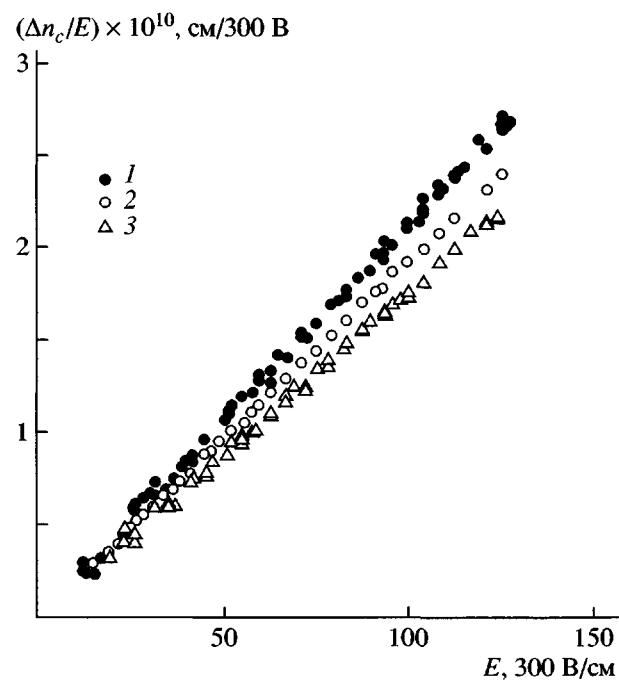


Рис. 1. Зависимость ЭДЛ в бензоле (1) и бензольных растворах ПМС (2, 3) с концентрацией 15.8 (2) и 29.0 г/дл (3) от напряженности электрического поля  $E$ .

стоянной Керра  $\Delta n/E^2$  которых были взяты из работы [12]. Точность измерения  $\Delta n$  равна  $\pm 2 \times 10^{-10}$ . Экспериментальные зависимости обрабатывали методом наименьших квадратов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Электрооптические свойства

Зависимость ЭДЛ растворов  $\Delta n_c$  и растворителя  $\Delta n_0$  от напряженности поля  $E$  представлена на рис. 1 в виде отношения  $\Delta n_c/E$ , отложенного от  $E$ . Такое представление линеаризует квадратичную зависимость  $\Delta n_c$  от  $E$  и обеспечивает надежную экстраполяцию экспериментальных данных к нулевому полю ( $E = 0$ ). Видно, что точки на графиках расположены вдоль прямых, проходящих через начало координат, что свидетельствует о квадратичном характере зависимости, а величина эффекта в растворах меньше, чем в растворителе, и уменьшается с увеличением концентрации.

Для полимера в растворе отношение  $\Delta n/E$  вычисляли по формуле

$$\Delta n/E = (\Delta n_c - \Delta n_0)/c \bar{v} E + K_0 E, \quad (1)$$

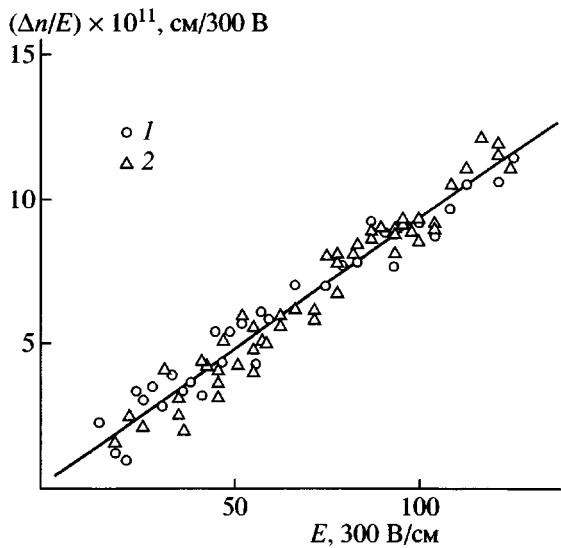


Рис. 2. Зависимость ЭДЛ полимера в растворе  $\Delta n/E$  от  $E$  для ПМС в бензоле при  $c = 15.8$  (1) и  $29.0$  г/дл (2).

где  $\Delta n_c$  – ЭДЛ раствора,  $\Delta n_0$  – ЭДЛ растворителя (взятое как  $K_0 E^2$ ),  $c \bar{v}$  – объемная доля полимера в растворе, постоянная Керра для бензола  $K_0 = 2.12 \times 10^{-12} \text{ см}^2/(300 \text{ В})^2$ . Используемое соотношение получено из условия пропорциональности ЭДЛ смеси объемной доле компонент и не учитывает концентрационной зависимости межмолекулярного взаимодействия.

Зависимость вычисленных по формуле (1) значений  $\Delta n/E$  от  $E$  представлена на рис. 2. Несмотря на двукратное различие концентраций, точки 1 и 2 образуют общую зависимость, что свидетельствует об отсутствии в пределах погрешности измерений заметного влияния концентрации на ЭДЛ полимера и оправдывает использование приведенной выше формулы. Наклон прямой, вычисленный методом наименьших квадратов по всей совокупности точек, дает значение удельной постоянной Керра ПМС в бензоле

$$K \equiv \Delta n \bar{v}/E^2 = (9.5 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Полученное значение по крайней мере в 3 раза больше постоянной Керра ПДМС с  $M = 1500$  в блоке, которая по данным работы [6] при температуре 295 К не превышает  $5 \times 10^{-13} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ . Важно отметить, что электрическое двулучепреломление ПМС в растворе, как и двулучепреломление ПДМС и полиметилфенилсилоксана в блок-

ке [6], имеет положительный знак. Сегментная оптическая анизотропия  $\alpha_1 - \alpha_2$  для ПДМС в бензоле равна  $4.7 \times 10^{-25} \text{ см}^3$  [3]. Исходя из того, что примерно половина звеньев цепи ПМС идентична звеньям ПДМС, далее при интерпретации электрического двулучепреломления ПМС мы будем использовать литературные данные об оптической анизотропии и термодинамической жесткости макромолекул ПДМС. Положительный знак постоянной Керра и оптической анизотропии макромолекулы означает, что в электрическом поле молекулы ПМС своей главной осью ориентируются по полю.

В обсуждении равновесных значений ЭДЛ воспользуемся общей теорией эффекта Керра для жестких дипольных частиц с осевой симметрией оптической поляризуемости. В рамках этой теории основным механизмом, ответственным за ЭДЛ в растворах таких частиц, является вращение молекулы как целого, а анизотропия диэлектрической поляризуемости молекул не вносит заметного вклада в эффект Керра. Дипольные и оптические свойства кинетически жесткого клубка связаны с удельной постоянной Керра полимера соотношением [5]

$$K_{\infty, \theta=0} = 2B_1 \Delta a \mu_{0\parallel}^2 s^2 / M_0, \quad (2)$$

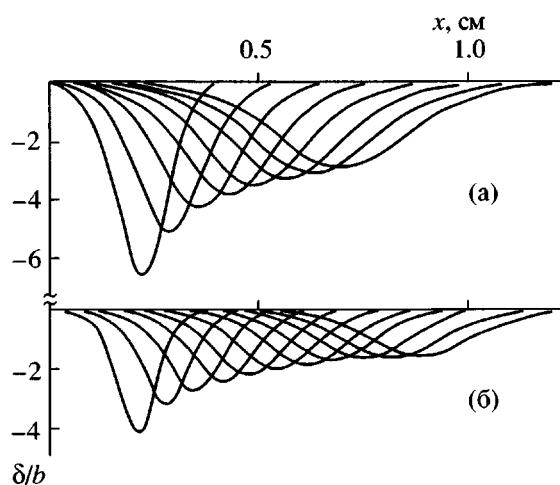
где  $\Delta a$  и  $\mu_{0\parallel}$  – оптическая анизотропия и продольная составляющая дипольного момента мономерного звена с массой  $M_0$ ,  $s$  – число мономерных единиц в сегменте,  $B_1$  – коэффициент, равный [5]

$$B_1 = \pi N_A (n^2 + 2)^2 (\epsilon + 2)^2 / [1215 n (kT)^2],$$

если использовать теорию внутреннего поля Лоренца [13], что допустимо для неполярной жидкости. Для бензола  $n = 1.5$  и  $\epsilon = 2.3$ , и, используя  $T = 294$  К, получаем

$$B_1 = 2.107 \times 10^{50} \text{ моль}^{-1} \text{ эрг}^{-2}$$

Учтем конечную длину молекулы ПМС. Для персистентной цепи длиной  $L$  зависимость  $K$  от приведенной длины  $x \equiv 2L/A$  ( $A$  – длина сегмента Куна) была получена усреднением квадрата дипольного момента молекулы по всем конформациям цепи; она представлена на рис. (7.40) в работе [5] для различных значений угла  $\theta$  между оптической осью сегмента и его дипольным



**Рис. 3.** Профиль границы растворитель(слева)–раствор(справа) и его изменение в процессе диффузии (слева–направо) для ПМС в бензоле (а) и хлороформе (б) при 26°C и интервалах съемки (слева–направо) 5 (а) и 2 мин (б) ( $\delta$  – смещение интерференционной полосы,  $b$  – интервал между полосами). Средняя концентрация раствора  $c_{\bar{c}} = 1.20$  (а) и 4.39 г/дл (б); разница концентраций  $\Delta c = 2.40$  (а) и 2.70 г/дл (б). Каждая следующая кривая смещена вправо на 0.069 см.

моментом. Для  $\theta = 0$  при  $x = 3$  (для ПМС, как это определено ниже,  $L/A = 1.5$ ) имеем

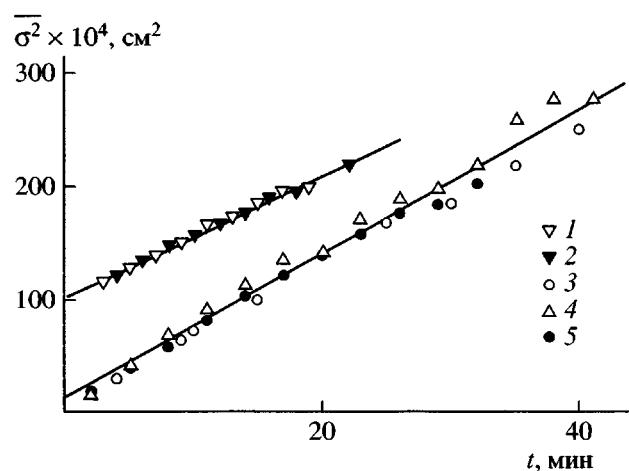
$$K_{\infty, \theta=0} \approx K_{\exp}/0.4 = 2.38 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Подставляя в уравнение (2)  $K_{\infty, \theta=0} = 2.38 \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$ ,  $B_1 = 2.107 \times 10^{50} \text{ моль}^{-1} \text{ эрг}^{-2}$ ,  $\Delta a = (1/5)4.7 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ ,  $s = 5$  и  $M_0 = 67$ , получаем  $\mu_{0\parallel} \approx 0.4 \text{ Д}$ .

#### Гидродинамические свойства

Диффузионные данные иллюстрирует рис. 3, на котором представлены типичные интерферограммы, полученные для раствора ПМС в бензоле (кривые а) и хлороформе (кривые б). Вид кривых обусловлен отрицательным знаком инкремента показателя преломления, а большая площадь кривых  $a$  отражает большее абсолютное значение  $dn/dc$  в бензольном растворе ПМС ( $-0.10 \text{ мл/г}$ ) в сравнении с хлороформом ( $-0.04 \text{ мл/г}$ ). Полученные значения  $dn/dc$  хорошо согласуются с показателями преломления ПМС и растворителей [14], отражая полное растворение полимера.

Видно, что интерференционные кривые на рис. 3 достаточно симметричны по форме, поэтому

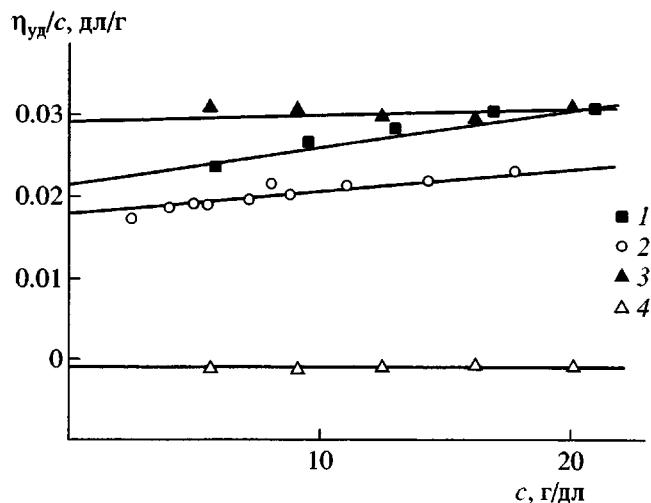


**Рис. 4.** Дисперсия концентрационной границы  $\sigma^2$  в зависимости от времени для ПМС в хлороформе (1, 2) и бензole (3–5) при 26°C. Средняя концентрация  $c_{\bar{c}} = 0.95$  (1), 4.39 (2), 1.20 (3), 8.28 (4) и 17.49 г/дл (5). Точки 1 и 2 смещены вверх на 100 единиц.

му их обработку проводили в гауссовом приближении методом площадей и максимальных ординат [9]. Второй центральный момент (дисперсию)  $\sigma^2$  распределения  $dc/\partial x(x)$  рассчитывали по формуле  $\sigma^2 = (a^2/8)[\text{argerf}(aH/Q)]^2$ , где  $H$  – максимальная ордината кривой,  $x$  – радиальное расстояние и  $\text{argerf}$  – аргумент интеграла вероятности. Коэффициент диффузии  $D$  определяли по наклону зависимости  $\sigma^2$  от времени  $t$ :  $D = (1/2)\partial\sigma^2/\partial t$ .

Результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости  $\sigma^2$  от времени  $t$ . Видно, что экспериментальные точки, полученные при различных концентрациях полимера, образуют общие зависимости для ПМС в хлороформе (точки 1, 2) и бензоле (3–5), указывая на отсутствие заметной концентрационной зависимости в области использованных  $c_{\bar{c}} = 1.20$ –17.49 г/дл в бензоле и 0.95–4.39 г/дл в хлороформе. В результате были получены значения  $D_0 \times 10^7$ , равные  $53 \pm 2$  и  $54 \pm 2 \text{ см}^2/\text{с}$  в бензоле и хлороформе соответственно.

Гидродинамический радиус полимерных частиц в предельно разбавленном растворе  $R_h$  рассчитывали по уравнению  $R_h = kT/6\pi\eta_0 D$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температу-

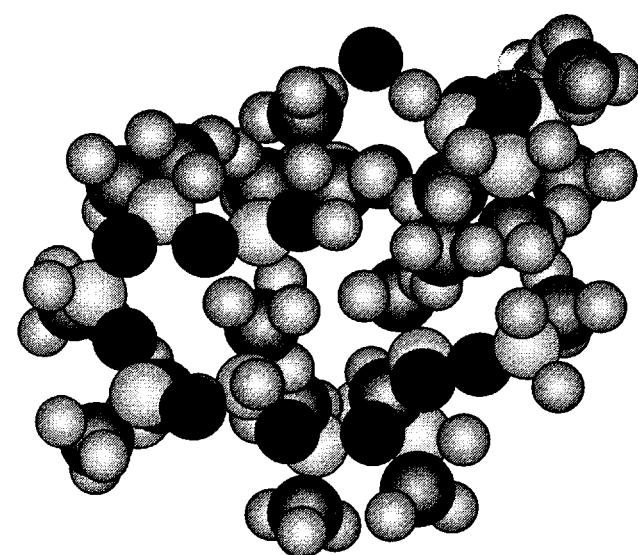


**Рис. 5.** Концентрационная зависимость приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  при  $26^{\circ}\text{C}$  для ПМС в МЭК (1), бензole (2), хлороформе (3) и N-метилформамиде (4).

ра, а численный коэффициент 6 соответствует условиям сильного сцепления поверхности частицы и окружающей среды и, следовательно, увлечению макромолекулой в движение прилегающего слоя растворителя.

Для определения характеристической вязкости  $[\eta]$  использовали построение Хаггинса  $\eta_{\text{уд}}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$  ( $k_H$  – постоянная Хаггинса). На рис. 5 представлены зависимости приведенной вязкости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от концентрации раствора. Линейный характер этих зависимостей указывает на отсутствие возможной деформации или диссоциации полимерных частиц, вызванных действием сдвиговых напряжений в капилляре вискозиметра, по крайней мере в области использованных концентраций и скоростей сдвига.

Для ПМС в МЭК (прямая 1) при  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\theta$ -растворитель [15, 16]) получили  $[\eta] = 0.021 \pm 0.001$  дЛ/г. В бензольном растворе (прямая 2)  $[\eta] = 0.019 \pm$



**Рис. 6.** Конформация молекулы ПМС, оптимизированная с использованием программы HyperChem 6.03. Минимальный объем занимаемой ячейки равен  $15.33 \times 12.66 \times 9.29$  Å.

$\pm 0.001$  дЛ/г (значение, хорошо согласующееся с зависимостью  $[\eta](M)$ , известной для ПДМС в толуоле при  $25^{\circ}\text{C}$  [15]) и  $k_H = 0.40$ . В хлороформе (прямая 3)  $[\eta] = 0.027 \pm 0.002$  дЛ/г и  $k_H = 0.33$ .

Вязкостный радиус  $R_\eta$  находили по формуле  $R_\eta = (0.3M[\eta]/\pi N_A)^{1/3}$ , где  $N_A$  – число Авогадро. Невозмущенные размеры молекул ПМС в растворе характеризуются величиной  $R_\eta = 6.9$  Å, рассчитанной по гидродинамическим данным в МЭК при  $20^{\circ}\text{C}$  ( $\theta$ ). Диаметральные размеры макромолекул (12–14 Å) хорошо согласуются с результатами пространственного моделирования молекулы ПМС, представленными на рис. 6.

Гидродинамический инвариант  $A_0$  рассчитывали по формуле [17]  $A_0 = (D\eta_0/T)(M[\eta]/100)^{1/3}$ . Результаты представлены в таблице. Полученное значение  $A_0 = (2.9 \pm 0.1) \times 10^{-10}$  эрг/К моль $^{1/3}$  несколько ниже величины  $A_0$ , типичной для клубкообразных макромолекул ( $3.2 \times 10^{-10}$  эрг/К моль $^{1/3}$ ),

#### Электрооптические и гидродинамические параметры ПМС ( $M = 950 \pm 50$ ) в бензole и хлороформе при $26^{\circ}\text{C}$

Растворитель	$K \times 10^{13}$ , ед. СГСЭ*	$R_\eta$ , Å	$R_h$ , Å	$A_0 \times 10^{10}$ , эрг/К моль $^{1/3}$	$dn/dc_{546}$ , мл/г
Бензол	$9.1 \pm 0.2$	6.6	6.7	$2.9 \pm 0.1$	$-(0.10 \pm 0.01)$
Хлороформ	–	7.8	7.4	$3.1 \pm 0.1$	$-(0.04 \pm 0.01)$

\* 1 ед. СГСЭ =  $1 \text{ см}^5 \text{ г}^{-1} (300 \text{ В})^{-2}$ .

но хорошо согласуется с величиной  $A_0$  для ПДМС с близкой ММ, которое можно рассчитать по данным работы [16], и практически совпадает со значением  $A_0 = 2.9143 \times 10^{-10}$  эрг/К моль $^{1/3}$ , предсказанным для сплошных сферических частиц [17].

Химическая структура ПМС очень близка к структуре ПДМС с хорошо установленными конформационными параметрами. Так, для молекулы ПДМС масса единицы длины  $M_L \approx 21 \text{ \AA}^{-1}$ , длина статистического сегмента  $A \approx 28 \text{ \AA}$  и гидродинамический попечник  $2 \text{ \AA}$  [16].

Для ПМС степень полимеризации  $M/M_0 = 14$ , масса единицы длины *транс*-цепи  $M_L \approx 23 \text{ \AA}^{-1}$ , и можно заключить, что молекула ПМС содержит всего 1.5 сегмента. Следовательно, различные гидродинамические размеры молекул ПМС в разных растворителях определяются не объемными эффектами, а специфическим влиянием конкретного растворителя на близкодействие в макромолекуле.

Отношение вязкостного радиуса к гидродинамическому  $R_\eta/R_h$  близко к единице (0.98 и 1.0 для ПМС в бензole и хлороформе соответственно), т.е. к пределу, предсказанному для сплошных сфер [18], хотя экспериментальное значение характеристической вязкости для ПМС в бензole (0.019 дL/g) меньше эйнштейновской вязкости (0.026 дL/g), предсказываемой для сплошных сфер и определяемой выражением  $2.5 \bar{v}$  [19].

Подобные эффекты наблюдали и для олигомеров ПДМС [16], относя их к следствиям “специфических взаимодействий между молекулами олигомера и растворителя”. Обсуждая специфичность, напомним, что численный коэффициент 2.5 был получен в предположении сильного сцепления сплошной сферы со сплошной окружающей средой, исключающего проскальзывание поверхности сферы относительно прилегающего слоя окружающей среды. В таком представлении меньшее экспериментальное значение  $[\eta]$  означает, что это предположение для молекул ПМС в бензольном растворе не выполняется, и их вращение в капилляре в сдвиговом поле потока сопровождается приграничным проскальзыванием [20].

В рамках классической гидродинамики явление также может описываться с помощью модели

частично проницаемых сфер (для которых  $1 \leq [\eta]/\bar{v} \leq 2.5$  [21]) или объясняться внешней деформируемостью макромолекулы [22].

Более высокое значение  $[\eta]$  для ПМС в хлороформе (0.027 дL/g) отражает увеличение  $R_h$  от 6.6 до 7.4 Å при одновременном росте  $R_h$  от 6.7 до 7.4 Å. Анализируя эффект растворителя, рассчитали произведение  $D\eta_0[\eta]^{1/3}$ , чувствительное к изменению только ММ полимера [17]. Для ПМС в обоих растворителях в пределах погрешности получили одно и то же значение инварианта  $A_0$  (пропорционального  $D\eta_0[\eta]^{1/3}$ ). Следовательно, кажущееся значение ММ не изменяется при переходе от одного растворителя к другому, и различия в гидродинамическом поведении полимера (меньшие  $D$  и большие  $[\eta]$  в хлороформе) связаны с конформационным разворачиванием в данном растворителе молекул ПМС, достаточно свернутых в разбавленном растворе (как это следует из модельных расчетов, иллюстрируемых рис. 6).

Катастрофически (до нуля) падает характеристическая вязкость ПМС в N-метилформамиде (точки 4 на рис. 3). Если исходить из природы явления вязкости, то нулевая величина  $[\eta]$  означает равную вращательную подвижность макромолекул и частиц окружающей среды (растворителя), что может быть результатом близости их геометрических размеров и формы или их специфически эквивалентных взаимодействий, приводящих к деформации макромолекулы или нарушающих внутреннюю структуру ближайшего слоя растворителя. Причины эффекта могут быть связаны с большим дипольным моментом (3.86 Д) молекул N-метилформамида, ответственным за внутреннее структурирование данного растворителя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное в настоящей работе для мономерного звена ПМС значение  $\mu_0 \approx 0.4$  Д близко к величине  $\mu = 0.29$  Д для ПДМС [23]. Этот результат согласуется с представлением [1] о преобладании *гони*-конформаций звеньев силоксановой цепи  $-\text{Si}-\text{O}-$ , обуславливающих наличие продольной (по цепи) составляющей дипольных моментов звеньев  $\mu_{0\parallel}$ .

Тот факт, что значение 0.4 Д превышает величину  $\mu_{0\parallel}$ , полученную ранее для лестничного по-

литетилбутенсилоксана (**ПМБС**) (0.2 Д [4]), находится в качественном согласии со структурой последнего полимера: диполи поперечных связей Si—O—Si уменьшают продольную составляющую суммарного дипольного момента мономерного звена ПМБС, хотя количественное сравнение свойств ПМС и ПМБС затруднено неопределенностью в дефектности двутяжевой силоксановой цепи ПМБС [24].

Из анализа гидродинамических данных в свою очередь следует, что ПМС образует молекулярно-дисперсные растворы во всех использованных растворителях и что эффекты исключенного объема в растворах ПМС пренебрежимы. В бензоле молекулы ПМС достаточно компактны и близки по форме к сферическим частицам с радиусом 6.6 Å. В хлороформе гидродинамические радиусы  $R_h$  и  $R_\eta$  молекул ПМС превышают таковые в бензole (при неизменной массе подвижных единиц). Следовательно, в растворе в хлороформе макромолекулы менее свернуты, что следует приписать специфическим взаимодействиям полимер–растворитель, и полярность растворителя и полимерной цепи может играть в этом определяющую роль.

Вязкостные свойства ПМС в наиболее полярном (и структурированном) растворителе N-метилформамиде в рамках классической гидродинамики сплошных сред трактовать затруднительно; подобные эффекты природы растворителя требуют дальнейших исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971.
- Lavrenko P., Kolomietz I., Andreeva L., Okatova O., Lacey D., Hall A.W. // Book of Abstrs. 4 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St. Petersburg, 2002. P. 86.
- Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 1001.
- Tsvetkov V.N. // Makromol. Chem. 1972. В. 160. С. 1.
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
- Beevers M.S., Elliot D.A., Williams G. // Polymer. 1980. V. 21. № 3. P. 279.
- Dasgupta D., Smyth C. P. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 2911.
- Lavrenko P., Yevlampieva N., Okatova O., Kolbina G., Olbrich M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3581.
- Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
- Цветков В.Н., Коломиец И.П., Лезов А.В., Стенченков А.С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1327.
- Коломиец И.П., Лавренко П.Н., Лезов А.В., Овсянин А.М., Финкельманн Х. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1620.
- Le Fevre C.G., Le Fevre R.J.W. // Physical Methods of Organic Chemistry / Ed. by Weissberger A. New York: Interscience, 1960. V. 1. Pt. 3. P. 2459.
- Дебай П., Закк Г. Теория электрических свойств молекул. М.: Гл. ред. общетехнич. лит., 1936.
- Giebel L., Benmouna M., Borsali R., Fischer E.W. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2433.
- Bianchi U., Dalpiaz M., Patrone E. // Makromol. Chem. 1964. B. 80. S. 112.
- Yamada T., Koyama H., Yoshizaki T., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2566.
- Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
- Roovers J., Martin J.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. № 12. P. 2513.
- Einstein A. // Ann. Physik. 1906. V. 19. P. 2899.
- Subramanian G., Davis H.T. // Phys. Rev. 1975. V. 11. P. 1430.
- Taylor G.I. // Proc. Roy. Soc. (London) A. 1932. V. 138. P. 41.
- Fixman M. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 11. P. 6858.
- Yamada T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 487.
- Цветков В.Н., Андрианов К.А., Витовская М.Г., Макарова Н.Н., Бушин С.В., Захарова Э.Н., Горбунов А.А., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 872.

## Electrooptical and Hydrodynamic Properties of a Low-Molecular-Mass Copoly(methylhydrodimethylsiloxane) in Solutions

I. P. Kolomiets\*, D. Lacey\*\*, and P. N. Lavrenko\*\*\*

\*Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,  
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

\*\*Department of Chemistry, Faculty of Science and the Environment,  
the University of Hull, Hull, HU6 7RX, UK

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

**Abstract**—Electric birefringence, viscosity, and diffusion in dilute solutions of the low-molecular-mass copoly(methylhydrodimethylsiloxane) were studied. The specific Kerr constant  $K = (9.5 \pm 0.1) \times 10^{-13} \text{ cm}^5/\text{g}$  (300 M) $^2$ , intrinsic viscosity, and diffusion coefficient of this polymer in various solvents were determined. The effect of solvent nature on the size of short polymer molecules is discussed. It was demonstrated the deformability of these molecules and the inner structure of solvents should be taken into account when considering viscosity properties of the copolymer in solution.