

УДК 541.64:535.5:547.1'128

ДИНАМООПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА В РАСТВОРЕ И В МАССЕ¹

© 2006 г. П. Н. Лавренко*, И. П. Коломиец**, Л. Н. Андреева*,
Е. В. Беляева*, А. В. Грибанов*, К. К. Калниныш*, Н. Н. Макарова***

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

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

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

Поступила в редакцию 05.09.2005 г.
Принята в печать 30.11.2005 г.

Исследованы динамооптические, электрооптические и гидродинамические свойства низкомолекулярного полиметилфенилсилоксана с содержанием фенильных радикалов 33% (по отношению к общему числу боковых групп) в разбавленных растворах и в массе. Определены размеры макромолекул, молекулярная масса, оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t = (0.29 \pm 0.3) \times 10^{-10}$ (в декалине) и $(0.43 \pm 0.03) \times 10^{-10}$ см c^2/g (в массе), удельная постоянная Керра полимера $K = (2.30 \pm 0.02) \times 10^{-12}$ (в бензоле), $(2.23 \pm 0.02) \times 10^{-12}$ (в декалине) и $(2.24 \pm 0.09) \times 10^{-12}$ см $^5/g$ (300 В) 2 (в массе), которые сопоставлены с соответствующими характеристиками полидиметилсилоксана. Обсуждено влияние растворителя на внутримолекулярную подвижность, оптическую анизотропию и дипольную структуру полимерных молекул.

Молекулярная структура и межмолекулярные взаимодействия во многом определяют реологические и эксплуатационные свойства полимерных материалов. Непосредственному сопоставлению внутри- и межмолекулярных взаимодействий посвящен ряд работ по изучению конформационных и оптических свойств одного и того же полимера в растворе и в массе [1–4]. При этом информативности динамооптических исследований во многом способствовали наличие в структуре полимера анизотропных групп и высокая чувствительность применяемых методов поляризационной оптики.

Было показано, например, что для нормально-го полиоктилметакрилата и линейных олигомеров полипропиленгликоля (ППГ) оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta t$ и конформационные параметры принимают одни и те же значения в

растворе и в массе [2, 3], тогда как для разветвленного ППГ $\Delta n/\Delta t$ в массе выше, чем в растворе. Для изотактического поли-*n*-бутилметакрилата значения $\Delta n/\Delta t$ в растворе и в массе различаются не только по величине, но и по знаку [1]. Эти факты свидетельствуют об уменьшении влияния конформационных свойств индивидуальных макромолекул на оптическую анизотропию среды и об увеличении роли межмолекулярных взаимодействий в полимере при увеличении концентрации раствора, и тем более при полном удалении растворителя.

В настоящей работе выполнено исследование в растворе и в массе оптических (двойное лучепреломление в потоке и в электрическом поле) и гидродинамических (диффузия, вискозиметрия) свойств полиметилфенилсилоксана (ПМФС-33) с содержанием фенильных групп 33% по отношению к общему числу боковых радикалов; макромолекулы полимера содержали концевые триметилсилильные группы. Полученные данные сопоставлены с оптической анизотропией и конфигурацией молекул ПДМС и полиметилфенилсилоксана

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Интеграция" (проект А0147).

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

(ПМФС-50) с численным соотношением метильных и фенильных групп 1:1, являющегося аналогом ПС, но с силоксановой основной цепью вместо углеродной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер ПМФС-33, представляющий собой в комнатных условиях вязкую жидкость, был получен от Midland Silicones Ltd, UK (продукт MS 702). По данным фирмы-изготовителя плотность полимера равна 1.092 г/мл. Его показатель преломления $n_D = 1.510$ был определен с помощью рефрактометра ИРФ-22. Эта величина значительно превышает показатель преломления олигомерного ПДМС ($n_D^{20} = 1.403$), что связано со значительным содержанием фенильных групп [5, 6]. Измеренная в капиллярном вискозиметре Остwalda вязкость ПМФС-33 при 26°C равна $\eta^{26} = 0.442$ г/см с (при среднем градиенте скорости потока в капилляре $\bar{g} = 5.45$ с⁻¹); при 20.5°C величина $\eta^{20.5} = 0.545$ г/см с ($\bar{g} = 4.42$ с⁻¹).

Высокомолекулярный образец ПДМС (ПДМС-1) получен от FERAK Berlin, Germany (продукт Silica elastomer E 301 № 591033). По данным фирмы-изготовителя его плотность равна 0.98 г/мл, показатель преломления $n_D = 1.4062$ и $M = (1.1–2.6) \times 10^6$.

Низкомолекулярный образец ПДМС (ПДМС-2) с химической формулой



получен в ИНЭОС РАН. Его формульная ММ составляет 681.6.

Количественное содержание фенильных групп в макромолекуле ПМФС-33 было подтверждено спектроскопически. Протонный ЯМР записывали на спектрометре "Bruker AC-200" на частоте 200 мГц с отсчетом сдвига от сигнала тетраметилсилина. Анализ спектра ПМФС-33 привел к выводу о том, что в данном полимере 1/3 метильных групп (по отношению к общему числу боковых радикалов) замещена фенильными и что взаимное расположение фенильных и метильных групп носит статистический характер.

ИК-спектры снимали на приборе "Specord M-80" ("Carl Zeiss", Jena). Спектр ПМФС-33 сопоставля-

ли с соответствующим ИК-спектром ПС. Анализ сигналов в области 3000–3100 см⁻¹, соответствующих характеристическим валентным колебаниям связей C–H в ароматическом цикле, подтвердил наличие в полимере значительного количества фенильных групп.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) и в электрическом поле (ЭДЛ) изучали при 21°C, гидродинамические свойства – при 26°C. Исследования проводили в растворах в бензоле квалификации ч.д.а. с плотностью $\rho_0^{26} = 0.873$ г/мл, вязкостью $\eta_0^{26} = 0.617 \times 10^{-2}$ г/см с и показателем преломления $n_D = 1.497$, в метилэтилкетоне (МЭК) ($\eta_0^{26} = 0.382 \times 10^{-2}$ г/см с, $n_D = 1.3778$) и в декалине ($\rho_0^{24} = 0.883$ г/мл, $\eta_0^{26} = 2.314 \times 10^{-2}$ г/см с, $n_D = 1.4768$).

Измерения ДЛП проводили на визуальной установке [7]. Динамооптиметр – титановый прибор с внутренним ротором (диаметр 3.0, высота 4.0 см и ширина зазора между ротором и статором 0.035 см), один и тот же для измерений в растворе и в массе. В применяемой полутеневой схеме эллиптическим поворотным компенсатором служила слюдяная пластинка с относительной разностью хода $\Delta\lambda/\lambda = 0.038$ ($\lambda = 546.1$ нм – длина световой волны). Избыточное двойное лучепреломление $\Delta n - \Delta n_0$, регистрируемое в полимерном растворе, относили к избыточному напряжению сдвига $\Delta t = g(\eta - \eta_0)$, где g – градиент скорости потока, η и η_0 – вязкость раствора и растворителя соответственно.

ЭДЛ растворов в импульсном поле определяли компенсационным методом, детально описанным ранее [8]. В качестве источника света использовали полупроводниковый твердотельный лазер ($\lambda = 650$ нм), длительность импульса 2 мс.

Гидродинамические свойства исследовали с помощью приемов и методов, также описанных ранее [9, 10]. В случае растворов значительных концентраций в экспериментальные данные вводили поправку на плотность раствора (для раствора ПФМС-33 в бензоле $\rho^{26} = 0.873 + 0.219w$, где w – массовая доля полимера).

Таблица 1. Гидродинамические свойства ПМФС-33 и ПДМС-1 в растворах при 26°C

Растворитель	$[\eta]$, см ³ /г	k_H	$(dn/dc)_{546}$, см ³ /г	$D \times 10^7$, см ² /с	$M_{D\eta} \times 10^{-3}$	R_H , Å
ПМФС-33						
МЭК	1.47 ± 0.05	0.85	0.120 ± 0.005	102 ± 4	1.01 ± 0.05	5.6 ± 0.3
Бензол	1.05 ± 0.02	3	0.009 ± 0.002	73 ± 2	1.04 ± 0.05	5.1 ± 0.3
Декалин	0.67 ± 0.01	2.9	0.028 ± 0.003	20.8 ± 0.6	1.17 ± 0.11	4.6 ± 0.2
ПДМС-1						
Бензол	96 ± 1	0.82	-0.09 ± 0.01	1.86 ± 0.05	690	200 ± 5

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидродинамические свойства

Полноту растворения полимера контролировали по эффективному значению инкремента показателя преломления, которое рассчитывали по площади под диффузионной кривой Q по формуле $dn/dc = (\lambda/ab^2)Q/c$. Здесь λ – длина световой волны (580 нм), a – двоение шпатов, b – расстояние между интерференционными полосами, h – длина светового пути в кювете, c – концентрация раствора. В разных растворителях значения dn/dc различаются (табл. 1). Значение в бензole близко к нулю, $dn/dc < 0.01$ см³/г, т.е. бензол для ПМФС-33 практически является оптически идеальным (“соответствующим” по терминологии Цветкова [7]) растворителем. Более высокое значение dn/dc для ПМФС-33 в МЭК (по сравнению с ПДМС) обусловлено наличием в цепях ПМФС-33 фенильных групп.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли экстраполяцией к нулевой концентрации приведенной вязкости раствора η_{ud}/c , отвечающей уравнению Хаггинса $\eta_{ud}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2c$, где k_H –

константа Хаггинса (рис. 1). Повышенные значения последней для ПМФС-33 типичны для олигомерных образцов [11]. Отметим, что экспериментальные значения $[\eta]$, приведенные в табл. 1, малы, меньше эйнштейновской вязкости (2.3 см³/г), предсказываемой для сплошных сфер и определяемой выражением $2.5\bar{v}$ [12].

О трансляционной подвижности макромолекул в растворе судили по скорости расплывания во времени концентрационной границы раствор–растворитель в ходе диффузионного эксперимента. Дисперсию σ^2 распределения макромолекул в области границы $dc/dx(x)$ рассчитывали по формуле

$$\bar{\sigma}^2 = (a^2/8)[\text{arg erf}(aH/Q)]^{-2},$$

где H – максимальная ордината диффузионной кривой, arg erf – аргумент интеграла вероятности. Коэффициент поступательной диффузии D определяли по изменению $\bar{\sigma}^2$ во времени: $D = (1/2)\partial\bar{\sigma}^2/\partial t$ (рис. 2). Для ПМФС-33 в бензole dn/dc мал (0.009 см³/г), поэтому измерения в данном растворителе проводили при высокой средней концентрации раствора, $\bar{c} = 4.5$ г/дл; тем не менее поправка на концентрационные эффекты не превышала погрешности определения D (~4% [11]).

Молекулярную массу находили по диффузионно-вискозиметрическим данным с использованием формулы

$$M_{D\eta} = (100/[\eta])(A_0 T / D \eta_0)^3$$

и гидродинамического инварианта $A_0 = 3.2 \times 10^{-10}$ эрг/град моль^{1/3} [13]. Здесь T – абсолютная температура. В бензole, декалине и МЭК по-

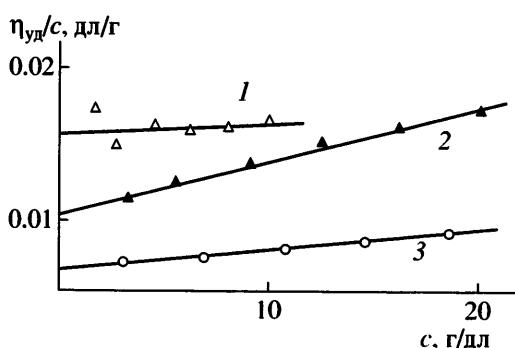


Рис. 1. Концентрационная зависимость приведенной вязкости η_{ud}/c при 26°C для ПМФС-33 в МЭК (1), бензole (2) и декалине (3).

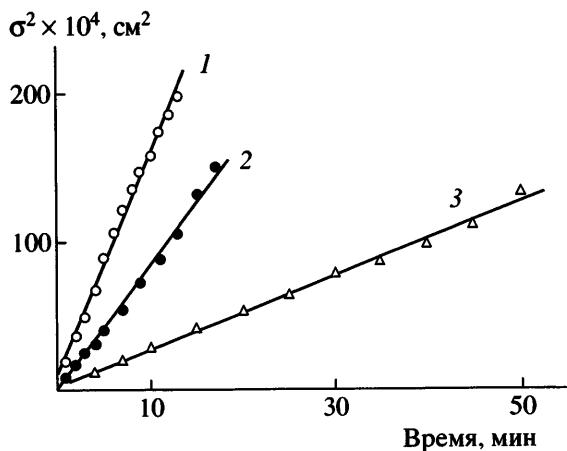


Рис. 2. Дисперсия концентрационной границы σ^2 в зависимости от времени для ПМФС-33 в МЭК (1), бензole (2) и декалине (3) при 26°C. Средняя концентрация полимера в растворе $\bar{c} = 0.52$ (1), 4.5 (2) и 1.5 г/дл (3).

лучены совпадающие значения $M_{D\eta}$, что свидетельствует об одинаковой дисперсности полимерных растворов в этих растворителях и правомочности молекулярной трактовки обсуждаемых ниже эффектов.

Гидродинамический радиус макромолекул в растворе вычисляли по формуле $R_H = kT/6\pi\eta_0 D$ (k – постоянная Больцмана). Чуть большее значение R_H в МЭК (5.6 Å) коррелирует с большей величиной $[\eta]$ (1.47 см³/г), отражая различное влияние бензола, декалина и МЭК на гидродинамические взаимодействия в молекулах ПМФС-33 в растворах. Одновременно значения R_H для молекул ПМФС-33 близки к таковым для ПДМС с той же ММ [11], что указывает на близкую степень свернутости индивидуальных молекул ПМФС-33 и ПДМС в растворах.

Воспользуемся поэтому данными Flory [14] для ПДМС: длина сегмента Куна $A = 14$ Å (число мономерных звеньев в сегменте $s = 4.9$), масса единицы длины цепи $M_L \approx 26.0$ Å⁻¹ (длина звена в направлении цепи $\lambda = 2.85$ Å), гидродинамический поперечник $d = 2$ Å [11]. Для ПМФС-33 получим степень полимеризации $M/M_0 = 8.8$, масса единицы длины *транс*-цепи $M_L \approx 40.5$ Å⁻¹ и число сегментов в цепи $L/A = 1.8$ (число персистентных длин $x = 2L/A = 3.6$).

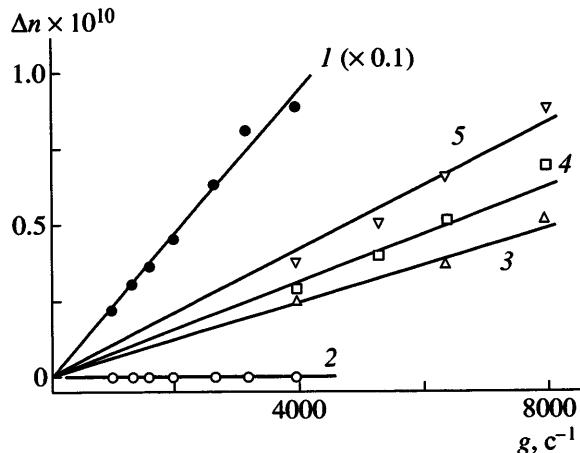


Рис. 3. Зависимость ДЛП Δn от g для ПМФС-33 в массе (1) и в растворе в бензole (2) и декалине (3–5). Концентрация раствора 100 (1), 21.8 (2), 0 (3), 4.92 (4) и 20.08 мас. % (5).

Среднюю форму изогнутой молекулы ПМФС-33 будем аппроксимировать телом вращения с эффективным отношением осей p , определяемым уравнением (8) в работе [15], которое в нашем случае применимо при $x > 1.5$ (условие, вытекающее из учета толщины цепи [16])

$$\frac{1}{p^2} = \frac{3(1/3)x - 1 + (2/x)[1 - (1/x)(1 - e^{-x})]}{x - 1 + e^{-x}} - \frac{1}{4}$$

Для $x = 3.6$ имеем $p = 3.2$.

ДЛП в массе

Кривой 1 на рис. 3 представлена градиентная зависимость $\Delta n(g)$, полученная при комнатной температуре в жидком ПМФС-33. Ее наклон $\Delta n/g = (23 \pm 2) \times 10^{-12}$ с, оптический коэффициент сдвига $\Delta n/g\eta = (0.43 \pm 0.03) \times 10^{-10}$ см с²/г. Наблюданное ДЛП, положительное по знаку (как для всех низкомолекулярных жидкостей), вызвано ориентацией асимметричных по форме макромолекул в градиентном поле потока.

В качестве модели молекулы ПМФС-33 примем эллипсоид вращения с главными оптическими осями γ_1, γ_2 и соответствующими им геометрическими осями a_1, a_2 . Степень асимметрии сфероида $p = a_1/a_2$. Считаем, что степень асимметрии молекулы в массе та же, что и в растворе. Для оптически анизотропной жидкости, показатель пре-

ломления которой связан с поляризумостью молекул соотношением Лоренц–Лорентца, разность двух главных показателей преломления Δn определяется выражением [7]

$$\frac{\Delta n}{g\eta} = B \frac{p-1}{p+2} (\gamma_1 - \gamma_2),$$

где γ_1, γ_2 – главные коэффициенты поляризумости, η – вязкость жидкости, B – оптическая постоянная, равная $(4\pi/45kT)(n^2 + 2)^2/n$ (n – показатель преломления раствора). Подставляя сюда экспериментальное значение $\Delta n/g\eta$, B и $p = 3.2$, получаем $\gamma_1 - \gamma_2 = (11.9 \pm 0.7) \times 10^{-25}$ см³.

Для цепи с длиной L и расстоянием h между ее концами разность главных поляризумостей молекулы γ_1 (в направлении h) и γ_2 (перпендикулярно h) связана с анизотропией сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ выражением [7, 17]

$$\gamma_1 - \gamma_2 = (3/5)(\alpha_1 - \alpha_2)(\langle h^2 \rangle / AL)$$

Для среднего квадрата расстояния между концами червеобразной цепи используем формулу Порода [18] $\langle h^2 \rangle / AL = 1 - (1 - e^{-x})/x$. Подставляя $x = 3.6$, получаем сегментную анизотропию молекулы ПМФС-33 в массе $(\alpha_1 - \alpha_2) = (27 \pm 2) \times 10^{-25}$ см³.

ДЛП в растворах

Оптический коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ в полимерном растворе, определяемый на опыте, складывается из эффектов полимера и растворителя

$$\Delta n/\Delta\tau = \phi(\Delta n/\Delta\tau)_{\text{ПМФС}} + (1 - \phi)(\Delta n/\Delta\tau)_0,$$

где ϕ – объемная доля полимера в растворе ($\phi = c\bar{V} \approx c/\rho$), \bar{V} и ρ – парциальный удельный объем и плотность полимера соответственно. Для чистого бензола при той же температуре величина двойного лучепреломления $(\Delta n/g)_0 = (0.40 \pm 0.07) \times 10^{-12}$ с⁻¹; по приведенному соотношению рассчитывали величины $(\Delta n/\Delta\tau)_{\text{ПМФС}}$.

Экспериментальные зависимости Δn от g для ПМФС-33 в массе и растворах в бензоле и в декалине представлены кривыми 1–5 на рис. 3. Зависимости линейны, проходят через нуль, что характерно для однородных растворов. Из наклона зависимостей получали величины $(\Delta n/g)$.

В разбавленном растворе ПМФС-33 в бензоле, вплоть до максимальных g , наблюдаемый эффект не отличим от нуля (кривая 2). Поэтому для характеристики ПМФС-33 в бензоле использовали значение $\Delta n/\Delta\tau = -2.52 \times 10^{-10}$ см с²/Г, найденное в работе [19] для более высокомолекулярного образца ПМФС с близким содержанием фенильных групп ($w = 0.375$). В растворе ПМФС-33 в более вязком растворителе (декалине) оптический коэффициент сдвига измерим (кривые 3–5), положителен по знаку, а по величине (0.29×10^{-10} см с²/Г) соизмерим с эффектом, наблюдавшимся в массе (0.43×10^{-10} см с²/Г).

Как отмечено выше, бензол является оптически идеальным растворителем для ПМФС-33, поэтому эффекты формы здесь отсутствуют (а в декалине – незначительны), и измеряемое ДЛП определяется собственной оптической анизотропией макромолекулы.

В гауссовой области длин молекул коэффициент сдвига $\Delta n/\Delta\tau$ связан с оптической анизотропией сегмента полимерной цепи ($\alpha_1 - \alpha_2$) выражением [20]

$$(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty} = \lim_{M \rightarrow \infty} (\Delta n/\Delta\tau) = B(\alpha_1 - \alpha_2) \quad (1)$$

Постоянная B для разбавленных растворов в бензоле и в декалине равна 8.35×10^{13} и 8.19×10^{13} эрг⁻¹ соответственно.

Величину $(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty}$ для ПМФС-33 оценим по экспериментальному значению $\Delta n/\Delta\tau$, воспользовавшись результатами теории ДЛП коротких цепей. Ориентационное двойное лучепреломление коротких кинетически жестких цепей с $x \equiv 2L/A < 3$ описывается уравнением [21]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta n}{\Delta\tau} / \left(\frac{\Delta n}{\Delta\tau} \right)_{\infty} &= \\ &= F(x) \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] / \left\{ 1 - \frac{4}{5} \frac{1}{x} \left[1 - \frac{1}{x} (1 - e^{-x}) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $F(x)$ – гидродинамический параметр (функция асимметрии формы макромолекулы, приведенная в табл. 1 работы [16]). Для $x = 3.6$ находим $(\Delta n/\Delta\tau)/(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty} = 0.64$.

Подставляя в уравнение (1) вычисленное таким образом значение $(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty}$ и B , получим ани-

зотропию сегмента ($\alpha_1 - \alpha_2$) (табл. 2). В вязком растворителе (декалине), как и в массе, сегментная анизотропия цепи ПМФС-33 положительна по знаку, тогда как в разбавленном растворе в бензole эта же величина отрицательна $-36 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [19]. Иными словами, ориентация макромолекул ПМФС-33 как целого в поле потока при переходе от раствора к блочному состоянию сопровождается изменением среднего значения угла между плоскостью оптически анизотропных фенильных групп и геометрической осью сегмента. Охарактеризуем эффект.

Оптическая структура цепи

Оптическая анизотропия сегмента связана с анизотропией мономерного звена соотношением $\alpha_1 - \alpha_2 = s(a_{\parallel} - a_{\perp})$, где s – число мономерных единиц в сегменте. Для ПМФС-33 в бензole $a_{\parallel} - a_{\perp} = -7 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Для ПМФС-50 с еще большим содержанием боковых фениловых групп рассматриваемые анизотропии выше: $\alpha_1 - \alpha_2 = -(64 \pm 12) \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $a_{\parallel} - a_{\perp} = -13 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [6, 19], что естественно, так как анизотропия силоксановой цепи незначительна: $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПДМС}} = 0.96 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [5]. Замена метильной группы в цепи ПДМС на бензольное кольцо сопровождается, таким образом, изменением анизотропии мономерного звена на величину $\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -14 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. Соответственно для ПМФС-33 в бензole $\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -8 \times 10^{-25} \text{ см}^3$.

Если b_1 и b_2 – главные поляризуемости бензольного кольца, то вклад кольца в анизотропию звена равен [5]

$$\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = 1/2(b_1 - b_2)(1 - 3\cos^2\phi) \quad (3)$$

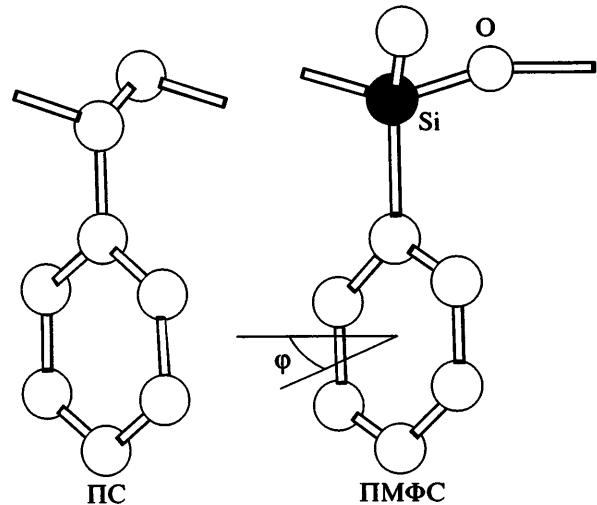
Здесь ϕ – угол между нормалью к плоскости кольца и направлением цепи, $(b_1 - b_2) = 60 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ [22]. При полной свободе вращения кольца вокруг связи, соединяющей его с цепью, $\cos^2\phi = 0.5$ и $\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -15 \times 10^{-25} \text{ см}^3$. В отсутствие вращения вклад кольца $\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp})$ в анизотропию звена может составлять от 30×10^{-25} до $-60 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ в зависимости от ориентации плоскости кольца вдоль или поперек цепи. Подставляя в уравнение (3) $\Delta(a_{\parallel} - a_{\perp}) = -14 \times 10^{-25} \text{ см}^3$, для ПМФС-50 получаем $\cos^2\phi = 0.49$ ($\phi \approx 46^\circ$). Сравним эти величины с известными параметрами ПС.

Таблица 2. Динамооптические свойства ПМФС-33 в растворе и в массе

Растворитель	$(\Delta n/\Delta\tau) \times 10^{10}$, см $\text{с}^2/\text{г}$	$(\alpha_1 - \alpha_2) \times 10^{25}$, см 3	$\overline{\cos^2\phi}$
Бензол	-2.52 [19]	-36 [19]	0.42
Декалин	$0.29 \pm 0.03^*$	5.5 ± 0.6	0.33
В массе	0.43 ± 0.03	27 ± 2	0.27

* $(\Delta n/\Delta\tau)_{\infty} \times 10^{10} = 0.45 \pm 0.05 \text{ см } \text{с}^2/\text{г}$.

Для атактического ПС $(a_{\parallel} - a_{\perp})_{\text{ПС}} = -18 \times 10^{-25} \text{ см}^3$ и $\overline{\cos^2\phi} = 0.533$ ($\bar{\phi} \approx 43^\circ$) [23]. Следовательно, фенильные циклы в цепи ПС ориентированы перпендикулярно направлению основной цепи в большей степени, чем в молекуле ПМФС, как это показано на схеме:



Для ПМФС-33 в бензole $\overline{\cos^2\phi} = 0.42$ ($\bar{\phi} \approx 49^\circ$). В разных растворителях и в массе ПМФС-33 (табл. 2) плоскость фенильного кольца составляет с направлением основной цепи в среднем угол, равный 41° (в бензole), 35° (в декалине) и 32° (в массе), т.е. структура цепей ПМФС-33 как бы сплющивается по мере усиления межмолекулярных взаимодействий при конденсации макромолекул.

Заметим, что конформационные свойства ПДМС в широком полимер-гомологическом ряду были детально исследованы также в работе [11] на основании молекулярно-массовых зависимостей дипольных моментов $\mu(M)$, характеристической вязкости $[\eta](M)$ и диффузии $D(M)$. В МЭК при

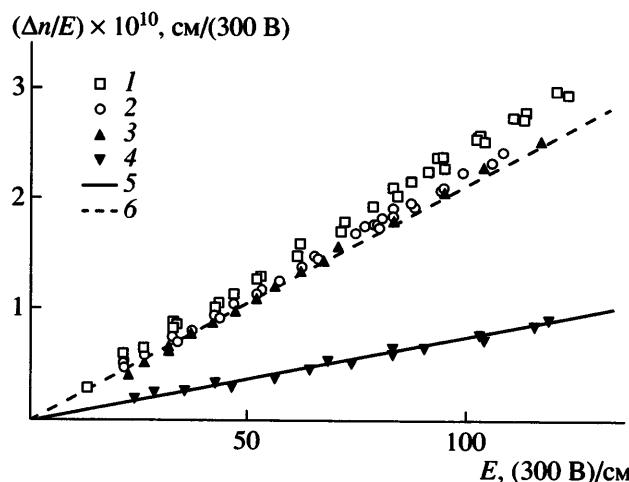


Рис. 4. Зависимость $\Delta n/E$ от E для ПМФС-33 в массе (1) и в растворе в бензole (2) и декалине (3, 4). Концентрация раствора 27.76 (2), 85.85 (3) и 4.92 мас. % (4). Кривые 5 и 6 – та же зависимость для чистых декалина (5) и бензола (6).

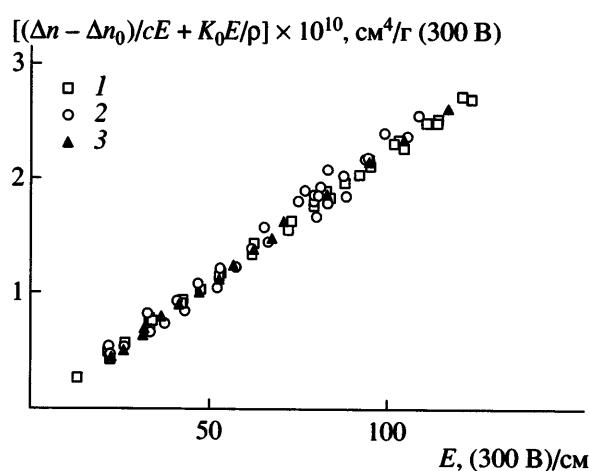


Рис. 5. Зависимость $\Delta n/\rho E$ (1) и $(\Delta n - \Delta n_0)/cE$ (2, 3) от E для ПМФС-33 в массе (1) и в растворе в бензole (2) и декалине (3). Концентрация раствора 27.76 (2) и 85.85 мас. % (3).

30°C были получены $A = 28.0 \text{ \AA}$ ($s = 7.8$), $M_L \approx 20.6 \text{ \AA}^{-1}$ ($\lambda = 3.59 \text{ \AA}$) и $d = 2.0 \text{ \AA}$. Использование этих параметров в расчетах приводит к чуть меньшим значениям $a_{||} - a_{\perp}$ и $\overline{\cos^2 \phi}$, но не изменяет сделанных выше выводов о различии в ориентации оптически анизотропных ароматических групп в цепях ПМФС и ПС.

Электрооптические свойства ПМФС-33

Электрооптические свойства растворителей в виде зависимости $\Delta n/E$ от E представлены на рис. 4 (кривые 5 и 6). Наклон кривых соответствует постоянным Керра бензола $K_0 = \Delta n/E^2 = 2.12 \times 10^{-12}$ и декалина $0.70 \times 10^{-12} \text{ см}^2/(300 \text{ В})^2$, значения которых близки к табличным. Экспериментальные зависимости $\Delta n/E$ от E для полимерных растворов и полимера в массе представлены на этом же рис. 4 (точки 1–4), а избыточные величины ЭДЛ – на рис. 5.

ЭДЛ в массе ПМФС-33 иллюстрируется точками 1 на рис. 5. Линейная аппроксимация экспериментальных точек позволила рассчитать удельную постоянную Керра ПМФС-33 в массе

$$(\Delta n/\rho E^2)^{\text{блок}}_{\text{ПМФС}} = (2.24 \pm 0.09) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Для вычисления удельной постоянной Керра полимера в растворе использовали выражение

$$K_{\text{уд}} = \frac{\Delta n - \Delta n_0}{cE^2} + \frac{K_0}{\rho},$$

где Δn и Δn_0 – двулучепреломление в растворе и в растворителе соответственно, K_0/ρ – удельная постоянная растворителя, ρ – плотность полимера. Для ПМФС-33 в бензole (точки 2) получили

$$(K_{\text{уд}})_{\text{ПМФС}}^{\text{бенз}} = (2.30 \pm 0.02) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Для ПМФС-33 в растворе в декалине (точки 3)

$$(K_{\text{уд}})_{\text{ПМФС}}^{\text{дек}} = (2.23 \pm 0.02) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Нетрудно заметить практическое совпадение полученных значений $K_{\text{уд}}$, из чего следует, что удельная постоянная Керра ПМФС-33 не зависит от того, в каком состоянии находится полимер, растворенном или блочном. Его среднее значение

$$(K_{\text{уд}})_{\text{ПМФС}} = (2.3 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Цепь ПМФС на 2/3 состоит из диметилсилоксановых звеньев, поэтому логично сравнивать электрооптические свойства ПМФС-33 и ПДМС.

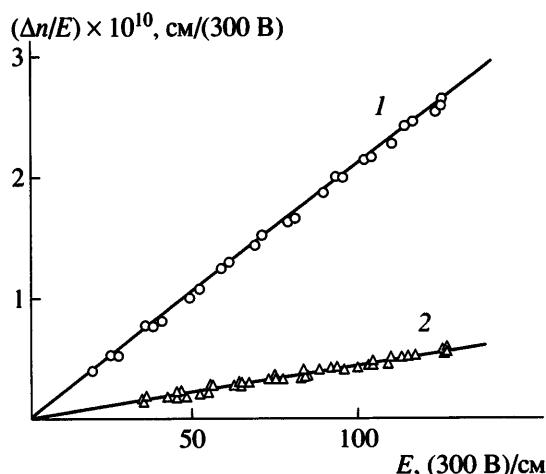


Рис. 6. Зависимость $\Delta n/E$ от E для ПДМС-1 в растворе в бензоле (1) и тетрахлорметане (2). Концентрация раствора 4.40 (1) и 2.82 г/дл (2). Сплошные прямые – зависимости для растворителей.

Электрооптические свойства ПДМС и сополигидрометилдиметилсилоксана

Экспериментальные данные, полученные для образцов ПДМС, сильно различающихся по ММ, представлены в виде зависимости $\Delta n/E$ от E на рис. 6–8.

Для высокомолекулярного образца ПДМС-1 в растворах в диапазоне концентраций, отвечающих условию разбавленных растворов ($c < 1/[\eta]$), полимерный эффект очень мал. Полученные для ПДМС-1 в растворе в бензоле точки 1 на рис. 6 располагаются чуть ниже характеристик бензола (сплошная кривая), отличаясь от них очень слабо. В результате зависимость искомой величины $(\Delta n - \Delta n_0)/cE + K_0/\rho$ от E , представленная на рис. 7, характеризуется таким разбросом точек, который допускает лишь оценку удельной постоянной Керра

$$(K_{yd})_{\text{ПДМС-1}}^{\text{бенз}} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Еще меньше отличие электрооптического эффекта в разбавленном растворе ПДМС-1 в тетрахлорметане (TXM) (рис. 6, точки 2) от эффекта в растворителе (сплошная кривая), которое приводит к значению K_{yd} , практически не выходящему за пределы погрешности его определения

$$(K_{yd})_{\text{ПДМС-1}}^{\text{TXM}} = -(0.1 \pm 0.1) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$$

Информативнее оказалось исследование низкомолекулярного ПДМС.

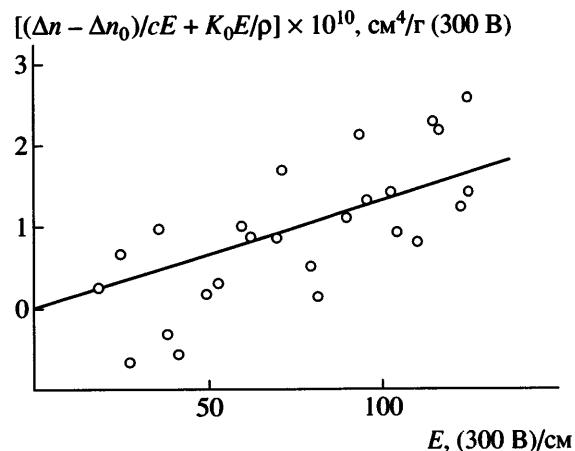


Рис. 7. Зависимость $(\Delta n - \Delta n_0)/cE + K_0/\rho$ от E для ПДМС-1 в бензоле при концентрации раствора 4.40 г/дл. Сплошная прямая – линейная аппроксимация зависимости методом наименьших квадратов с нулевой начальной точкой.

Образец ПДМС-2 при комнатных условиях представляет собой жидкость, поэтому его можно было исследовать в масле. Результаты такого исследования представлены в табл. 3 и на рис. 8 (точки 2). Несмотря на малость эффекта, экспериментальные точки достаточно надежно аппроксимировались линейной функцией E , приводящей к значениюю

$$(\Delta n/E^2)_{\text{ПДМС}}^{\text{блок}} = (0.388 \pm 0.003) \times 10^{-12} \text{ см}^2/(300 \text{ В})^2$$

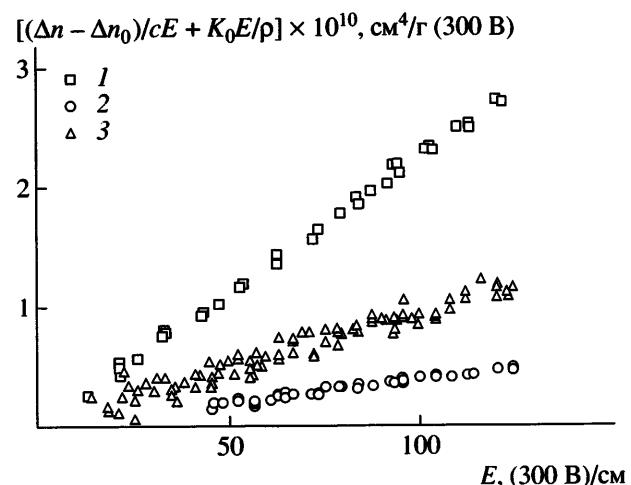


Рис. 8. Зависимость $\Delta n/\rho E$ (1, 2) и $(\Delta n - \Delta n_0)/cE$ (3) от E для ПМФС-33 (1) и ПДМС-2 (2) в масле и для ПГМС (3) в растворе в бензоле при концентрации раствора 15.8 и 29.0 мас. % (одинаково обозначенные точки 3).

Таблица 3. Электрооптические свойства ПМФС-33 и ПДМС-2 в растворе и в массе

Растворитель	$K \times 10^{12}$, см ⁵ /г (300 В) ²	μ_{\parallel} , Д
ПМФС-33		
Бензол	2.30 ± 0.02	—
Декалин	2.23 ± 0.02	—
В массе	2.24 ± 0.09	1.7
ПДМС-2		
В массе	$0.388 \pm 0.003^*$	1.1

* $K_{\infty, \theta=0} = (1.14 \pm 0.01) \times 10^{-12}$ см⁵/г (300 В)².

Это значение (определенное для ПДМС с $M = 681.6$) коррелирует с оценкой постоянной Керра ПДМС с $M = 1.5 \times 10^3$ (тоже в массе: 0.5×10^{-12} [24]) и меньше, чем $K_{\text{уд}}$ для высокомолекулярного ПДМС-1 в растворе (1.3×10^{-12} см⁵/г(300 В)²) в силу меньшей ММ и иной конформации макромолекул.

Свойства ПМФС сопоставили также с электрооптическими свойствами исследованного нами ранее [8] в бензольных растворах сополигидрометилдиметилсилоксана (ПГМС) (рис. 8, точки 3). Разброс точек здесь значителен, поэтому измерения многократно повторяли. Меньшая по сравнению с ПДМС-1 молекулярная масса ПГМС (и возможность использовать более концентрированные растворы) позволила в данном случае определить постоянную Керра полимера, равную

$$(K_{\text{уд}})^{\text{бенз}}_{\text{ПГМС}} = (0.95 \pm 0.01) \times 10^{-12} \text{ см}^5/\text{г (300 В)}^2$$

Постоянные Керра всех трех полимеров, ПМФС-33, ПДМС-2 и ПГМС, положительны по знаку, а по величине $K_{\text{ПМФС}}$ в 5–6 раз превышает $K_{\text{ПДМС}}$ и в 2.5 раза больше $K_{\text{ПГМС}}$. Таким образом, замена части метильных боковых групп в цепи ПДМС на фенильные приводит к увеличению положительного (!) по знаку эффекта Керра.

Положительный знак эффекта согласуется с данными работы [24], в которой для ПМФС-25 также в массе получены величины $(\Delta n/E^2) \times 10^{12} = 1.57 \rightarrow 2.33$ см²/(300 В)² при $T = 226 \rightarrow 211$ К. Абсолютное значение удельной постоянной Керра для ПМФС-33 превышает таковое для ПМФС-25, что разумно коррелирует с большим содержанием оптически анизотропных ароматических групп в ПМФС-33, хотя строгое их сравнение невозможно из-за проведения экспериментов при различных температурах.

Дипольная структура ПДМС

Проанализируем свойства ПДМС-2 в массе, используя, как и ранее [8], соотношения

$$\begin{aligned} K_{\infty, \theta=0} &= 2B_1 \Delta a \mu_{\parallel}^2 s^2 / M_0 \\ x &= M / (M_L a) \\ \Delta a &= (\alpha_1 - \alpha_2) / s, \end{aligned} \quad (4)$$

где a – персистентная длина, B_1 – коэффициент, равный [7]

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

при учете внутреннего поля по Лоренцу–Лорентцу [25].

Для ПДМС-2 $M = 682$, $M_0 = 74$, $(\alpha_1 - \alpha_2) = 4.7 \times 10^{-25}$ см³ [5] и, согласно работе [14], $M_L \approx 21 \text{ \AA}^{-1}$, $a = 7 \text{ \AA}$, $x = 2.3$, $n_D \approx 1.4$, $\epsilon = 2.48$, $s = 5$ и $B_1 = 1.65 \times 10^{50}$ моль⁻¹ эрг⁻². Для кинетически жесткой червеобразной цепи с продольным диполем ($\theta = 0$) и с $x = 2.3$ имеем $K_{\text{exp}}/K_{\infty, \theta=0} \approx 0.34$ [7] и, используя экспериментальную величину $K_{\text{exp}}^{\text{блок}} = 0.388 \times 10^{-12}$ см²/(300 В)², для ПДМС-2 получаем $K_{\infty, \theta=0} = 1.14 \times 10^{-12}$ см²/(300 В)². Здесь θ – угол между направлением диполя и оптической осью молекулы. Подстановка $K_{\infty, \theta=0}$ в уравнение (4) приводит к величине продольной составляющей дипольного момента всей молекулы ПДМС-2 в массе

$$\mu_{\parallel} = 1.1 \text{ Д}$$

Это значение качественно согласуется с величиной $\mu = 1.4$ Д, полученной в работе [26] из диэлектрических измерений ПДМС с близкой молекулярной массой.

Проанализируем теперь дипольную структуру ПМФС-33.

Дипольная структура молекул ПМФС в массе и в растворе

Для вещества, состоящего из молекул с цилиндрической симметрией поляризуемости, постоянная Керра равна [7]

$$\begin{aligned} K &= (1/6) B N_A \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right)^2 \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{M} \times \\ &\times \left[(\delta_1 - \delta_2) + \frac{\mu^2}{kT} (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость жидкости, $(\delta_1 - \delta_2)$ и $(\gamma_1 - \gamma_2)$ – анизотропия диэлектрической и оптической поляризуемости молекулы. Для цепи ПМФС-33, состоящей из полярных связей Si–O, первое слагаемое в квадратных скобках мало по сравнению со вторым. Пренебрегая им и подставляя в уравнение (5) $B = 8.35 \times 10^{13}$ эрг $^{-1}$, $\epsilon = 2.5$ [26] и приведенные выше значения $(\gamma_1 - \gamma_2)$ и $(K_{\text{уд}})^{\text{блок}}$ для ПМФС-33 получаем $\mu^2(3\cos^2\theta - 1)/2 = 3$ Д 2 . По порядку эта величина близка к $\mu^2 = 1.946$ Д 2 , найденной экспериментально в работе [26] для ПДМС с близкой степенью полимеризации, а разница может быть связана с различием в методах определения и сискажением геометрии силоксановой цепи при введении в нее фенильных циклов.

Постоянную Керра K для ПМФС-33 в растворе вычисляли по формуле

$$K = (\Delta n_c - \Delta n_0)/\phi E^2 + K_0,$$

где Δn_c – ЭДЛ раствора, Δn_0 – ЭДЛ растворителя (взятое как $K_0 E^2$), ϕ – как и прежде, объемная доля полимера в растворе, K_0 – постоянная Керра для бензола, равная 2.12×10^{-12} см $^2/(300 \text{ В})^2$. Получили $\Delta n/E^2 = 2.24 \times 10^{-12}$ см $^2/(300 \text{ В})^2$ и $K = \Delta n/\rho E^2 = 2.55 \times 10^{-12}$ см $^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$.

Положительный знак постоянной Керра противоположен знаку оптической анизотропии мономерного звена, что в области малых ММ может быть связано с несовпадением направлений дипольного момента и оптической оси молекулы. Воспользуемся выражением (7.55) из работы [7]

$$K_{x \rightarrow 0} = B_1(M/M_0)^2 \Delta a \mu_0^2 (3\cos^2\theta - 1)/M_0 \quad (6)$$

Здесь Δa и μ_0 – оптическая анизотропия и дипольный момент мономерного звена с массой M_0 . Для бензола $n = 1.5$, $\epsilon = 2.3$, $T = 294$ К и $B_1 = 2.107 \times 10^{50}$ моль $^{-1}$ эрг $^{-2}$. Подставляя в уравнение (6) значения $K = 2.55 \times 10^{-12}$ см $^5/\text{г} (300 \text{ В})^2$, $B_1 = 2.107 \times 10^{50}$ моль $^{-1}$ эрг $^{-2}$, $\Delta a = -8 \times 10^{-25}$ см 3 и $M_0 = 115.3$, имеем

$$\mu_0^2 (3\cos^2\theta - 1) \approx -2.2 \text{ Д}^2$$

Различия полученных в растворе и массе значений $\mu_0^2 (3\cos^2\theta - 1)$ по знаку и абсолютной величине (-2.2 и 3 Д 2 соответственно) означают, что в растворе угол θ между дипольным моментом и

направлением максимальной поляризуемости молекулы превышает свое критическое значение ($\theta > 54.7^\circ$), тогда как в массе не достигает его ($\theta < 54.7^\circ$), отражая различия дипольных структур молекул ПМФС-33 в указанных состояниях. Бензольное кольцо не имеет собственного дипольного момента. Поэтому регистрируемое изменение эффективного значения μ связано не с изменением угла поворота бензольных колец относительно оси молекулы (определенной ее оптическую анизотропию), а с сопутствующим этому изменением конфигурации основной цепи, составленной из дипольных связей Si–O, для каждой из которых $\mu_{\text{Si}-\text{O}} = 1$ Д [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По сравнению с прежними работами [1–3], посвященными определению анизотропии поляризуемости макромолекулы в растворе (по данным ДЛП) и в массе (по фотоупругости набухшей пленки), в настоящей работе один и тот же полимер (полиметилфенилсилоксан) исследован в расплаве и в растворе одними и теми же методами – ДЛП и ЭДЛ. Такое исследование стало возможным для низкомолекулярного образца полимера, содержащего оптически анизотропные фенильные группы и находящегося при комнатной температуре в жидким состоянии.

Установленное различие в знаке постоянной Максвелла (отрицательной в растворе и положительной в массе) указывает на различие в расположении бензольных колец относительно геометрической оси макромолекулы в изолированном и конденсированном состояниях; усиление межмолекулярных взаимодействий приводит к уменьшению врачающейся подвижности боковых фенильных групп и возрастанию среднего угла между нормалью к бензольному кольцу и направлением цепи.

В свою очередь, электрооптические данные указывают на существенные различия дипольной структуры макромолекулы в растворе и в массе. Уменьшение угла между дипольным моментом и направлением максимальной поляризуемости молекулы в массе (по сравнению с раствором) отражает увеличение доли гош-конфигураций звеньев силоксановой цепи в конденсированном состоянии полимера.

Авторы благодарны Ю.П. Кузнецову за представление образца ПДМС-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветков В.Н., Витовская М.Г., Любина С.Я. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 577.
2. Цветков В.Н., Гармонова Г.И., Станкевич Р.П. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 6. С. 980.
3. Грищенко А.Е., Витовская М.Г., Цветков В.Н., Андреева Л.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 800.
4. Грищенко А.Е. Механооптика полимеров. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского гос. ун-та, 1996.
5. Цветков В.Н., Фрисман Э.В., Бойцова Н.Н. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 7. С. 1001.
6. Цветков В.Н., Андрианов К.А., Виноградов Е.Л., Пахомов В.И., Якушкина С.Е. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 1. С. 3.
7. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
8. Коломиц И.П., Lacey D., Лавренко П.Н. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 515.
9. Lavrenko P., Yevlampieva N., Okatova O., Kolbina G., Olbrich M. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3581.
10. Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Prog. Colloid Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
11. Yamada T., Koyama H., Yoshizaki T., Einaga Y., Yamakawa H. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 10. P. 2566.
12. Einstein A. // Ann. Physik. 1906. V. 19. P. 2899.
13. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
14. Flory P.J., Mandelkern L., Kinsinger J.B., Shultz W.B. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 14. P. 3364.
15. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 894.
16. Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 8. С. 1468.
17. Kuhn W., Gruen F. // Kolloid-Z. 1942. B. 101. S. 248.
18. Porod G. // Monatsh. Chem. 1949. B. 2. S. 251.
19. Цветков В.Н., Андрианов К.А., Виноградов Е.Л., Якушкина С.Е., Вардосанидзе Ц.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 11. С. 893.
20. Kuhn W., Kuhn H. // Helv. Chim. Acta. 1943. V. 26. № 5. P. 1394.
21. Цветков В.Н. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 360.
22. Die Physik der Hochpolymeren / Ed. by Stuart H.A. Berlin: Springer-Verlag, 1952.
23. Цветков В.Н., Бычкова В.Е., Саввон С.М., Некрасов И.К. // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 9. С. 1407.
24. Beavers M.S., Elliot D.A., Williams G. // Polymer. 1980. V. 21. № 3. P. 279.
25. Дебай П., Закк Г. Теория электрических свойств молекул. М.; Л.: Гл. ред. общетехнич. литературы, 1936.
26. Yamada T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 5. P. 1487.
27. Dasgupta D., Smyth C.P. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 2911.

Dynamooptical and Electrooptical Properties of Poly(methylphenylsiloxane) in Solution and Bulk

P. N. Lavrenko^a, I. P. Kolomiets^b, L. N. Andreeva^a, E. V. Belyaeva^a,
A. V. Gribanov^a, K. K. Kalnin'sh^a, and N. N. Makarova^c

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

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

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

Abstract—The dynamooptical, electrooptical, and hydrodynamic properties of a low-molecular-mass poly(methylphenylsiloxane) containing 33% phenyl radicals (with respect to the total amount of side groups) in dilute solutions and in the bulk are studied. The size of macromolecules, as well as the molecular mass of the polymer, its shear optical coefficients $\Delta n/\Delta \tau = (0.29 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{ cm s}^2/\text{g}$ (in decalin) and $(0.43 \pm 0.03) \times 10^{-10} \text{ cm s}^2/\text{g}$ (in bulk), and the specific Kerr constants $K = (2.30 \pm 0.02) \times 10^{-12}$ (in benzene), $(2.23 \pm 0.02) \times 10^{-12}$ (in decalin), and $(2.24 \pm 0.09) \times 10^{-12} \text{ cm}^5/[\text{g} (300 \text{ V})^2]$ (in bulk) are estimated and compared with the corresponding characteristics of poly(dimethylsiloxane). The effect of solvents on the intramolecular mobility, optical anisotropy, and dipole structure of polymer macromolecules is considered.