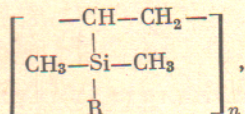


Ф. Ф. ХОДЖЕВАНОВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. НАМЕТКИН,
С. Г. ДУРГАРЬЯН

О СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРАХ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛТРИОРГАНОСИЛАНОВ

На основе винилпроизводных кремния, путем анионной полимеризации по кратной связи винильной группы, получен новый тип высокомолекулярных растворимых кремнийуглеводородных полимеров общей формулы (¹⁻⁵)



в том числе поливинилтриметилсилан (ПТС), поливинилдиметиламилсилан (ПАС), поливинилдиметилгептилсилан (ПГС) и поливинилдиметилфенилсилан (ПФС).

Несомненный интерес представляет оценка структурных параметров указанных макромолекул в целях определения термодинамической гибкости и места этих полимеров в ряду полимерных материалов, а также возможного изменения гибкости в ряду поливинилтриорганосиланов с ростом величины заместителя у атома кремния.

Для сравнения образцов различной химической структуры была проведена оценка размеров макромолекул поливинилтриорганосиланов в невозмущенном состоянии методами экстраполяции гидродинамических и оптических характеристик фракций (хроматографическое фракционирование, \bar{M}_w / \bar{M}_n не выше 1,2) по Флори — Фоксу — Шефгену (⁶) (метод А), Штокмайеру — Фиксману (⁷) (метод Б) и Курата — Штокмайеру (⁸) (метод В). Экстраполяцию на размеры невозмущенных макромолекул $K = (\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$ проводили в группе из пяти растворителей. Выбор последних определился данными исследования вязкостно-температурных характеристик ПТС — первого члена группы поливинилтриорганосиланов (⁹). Результаты оценки размеров невозмущенных макромолекул представлены в табл. 1, в которой приведены величины показателя степени при молекулярном весе в уравнении Марка — Куна — Хаувинка (a).

По данным табл. 1 нетрудно видеть, что наклон линий экстраполяции зависит от величины a : с увеличением a растет, как правило, тангенс угла наклона и, следовательно, величина параметра взаимодействия полимер — растворитель B . Особенно четко этот эффект проявляется в случае ПТС, для которого a принимает значения больше 0,8 (¹⁰). Полагая, что природа растворителя не может существенно влиять на размеры невозмущенных макромолекул в случае линейных незаряженных полимерных цепочек и что наблюдаемые (см. табл. 1) различия между K обусловлены неадекватностью самих методов экстраполяции в отношении полного учета эффектов исключенного объема при $a > 0,85$, усредним K по растворителям. Это дает для ПТС $460 \cdot 10^{-11} \pm 40 \cdot 10^{-11}$ (метод Б), $420 \cdot 10^{-11} \pm 60 \cdot 10^{-11}$ (метод В) и $650 \cdot 10^{-11}$ см³·моль^{1/2}·г^{-1/2} (метод А в бензоле — идеальном для ПТС растворителе (¹⁰)). Усреднив далее K по методам экстраполяции, получим величину $510 \cdot 10^{-11} \pm 80 \cdot 10^{-11}$, которую можно

Параметры взаимодействия и размеры невозмущенных макромолекул
 поливинилтриорганосиланов

Растворитель	Метод Б		Метод В		Метод А	
	$K \cdot 10^{11}$	$B \cdot 10^{27}$	$K \cdot 10^{11}$	$B \cdot 10^{27}$	$K \cdot 10^{11}$	α
Поливинилтриметилсилан						
Циклогексан	450	1,740	420	1,550	—	0,86
Гептан	560	1,120	560	0,970	—	0,82
Бензол	650	0,070	650	0,090	650	0,54
Хлорбензол	320	0,685	220	0,640	—	1,03
Декалин	320	1,480	220	1,360	—	0,98
Поливинилдиметилфенилсилан						
Циклогексан	590	0,011	580	0,032	580	0,52
Бензол	650	0,000	650	0,000	690	0,50
Хлорбензол	610	0,056	590	0,077	620	0,54
Декалин	600	0,028	590	0,034	620	0,52
Поливинилдиметиламилсилан						
Циклогексан	620	0,430	680	0,190	650	0,67
Гептан	730	0,000	720	0,000	710	0,51
Бензол	640	0,210	680	0,054	650	0,59
Хлорбензол	640	0,210	675	0,040	650	0,57
Декалин	640	0,310	680	0,160	650	0,61
Поливинилдиметилгептилсилан						
Циклогексан	670	0,650	690	0,500	650	0,60
Гептан	670	0,340	670	0,320	650	0,62
Бензол	660	0,280	670	0,230	650	0,56
Хлорбензол	660	0,280	670	0,160	650	0,56
Декалин	670	0,530	670	0,510	650	0,62

принять в качестве относительного размера невозмущенных макромолекул ПТС.

Для всех остальных изученных поливинилтриорганосиланов величина α не превышает 0,7. Очевидно, поэтому и различия между K как по методам экстраполяции, так и по использованным растворителям намного меньше по сравнению со случаем ПТС.

Средние по растворителям значения $K \cdot 10^{11}$ для ПФС составляют 610 ± 10 (метод Б), 600 ± 15 (метод В) и 630 ± 20 (метод А). Среднее по методам значение $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2} = (610 \pm 10) \cdot 10^{-11}$ см · моль^{1/2} · г^{-1/2}. Эту величину следует принять за относительный размер невозмущенных макромолекул ПФС.

Соответственно, средние относительные размеры макромолекул в невозмущенном состоянии составили $670 \cdot 10^{-11} \pm 20 \cdot 10^{-11}$ для ПАС и $670 \cdot 10^{-11} \pm 10 \cdot 10^{-11}$ см · моль^{1/2} · г^{-1/2} для ПГС.

Таким образом, из полученных данных можно видеть, что с ростом величины бокового заместителя относительная термодинамическая гибкость макромолекул поливинилтриорганосиланов имеет тенденцию к снижению в ряду ПТС — ПФС — ПАС — ПГС. Практически такая же корреляция между невозмущенными размерами и величиной бокового заместителя R наблюдается, если сравнивать значения $(\bar{h}_0^2 / M)^{1/2}$, полученные в идеальных или близких к идеальным условиях (для ПТС и ПФС в бензоле, для ПАС в гептане и для ПГС в хлорбензоле).

Оценка величины статистического сегмента (s) для ПТС, например, методом динамического двойного лучепреломления в изотропном раство-

рителе (четырёххлористый углерод) показала, что s близко к 7—8 мономерным звеньям; по данным вискозиметрии в бензоле $s \approx 6$.

Можно заключить, что поливинилтриорганосиланы представляют собой относительно гибкие макромолекулы, размеры которых в невозмущенном состоянии близки к таковым для обычных карбоцепных полимеров (например, полистирол).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 IX 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин и др., Авт. свид. СССР № 162531, 1962; Бюлл. изобр., № 1 (1964). ² Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185 (1965). ³ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., ДАН, 185, 97 (1969). ⁴ Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский, С. Г. Дургарьян, ДАН, 166, 1118 (1966). ⁵ Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян и др., ДАН, 185, 366 (1969). ⁶ P. Flory, T. G. Fox, J. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951). ⁷ W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137 (1963). ⁸ M. Kurata, W. H. Stockmayer, Fortschr. Hochpolym.—Forsch., 3, 196 (1963). ⁹ Ф. Ф. Ходжеванов, Н. С. Наметкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 283. ¹⁰ Ф. Ф. Ходжеванов, С. Г. Дургарьян, О. В. Семенов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1090.