

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕТОРАССЕЯНИЯ В РАСТВОРАХ  
СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ**

***B. C. Сказка, Л. Г. Шалтыко***

**Введение**

Силоксановые каучуки (полимеры с основной цепью, состоящей из звеньев — Si—O—) неоднократно привлекали внимание исследователей [1, 2, 3, 4]. Однако, все более ранние исследования (кроме [4]) выполнены с образцами молекулярного веса немногим более полумиллиона, что значительно ниже обычных молекулярных весов технических каучуков.

При изучении силоксановых каучуков было обнаружено, что силоксановая цепь обладает большей гибкостью, чем поливиниловые, полидиеновые и другие углеродные цепи.

В настоящей работе значительно расширена область изученных образцов с увеличенными молекулярными весами. Кроме того, исследован образец силоксанового каучука с фенильными боковыми группами.

**Экспериментальная часть**

В работе изучалось рассеяние света растворами ряда фракций полидиметилсилоксанового каучука (ПДМСК) в толуоле и полиметилфенилсилоксанового каучука (ПМФСК), в котором 10% метильных групп замещены фенильными, в хлорбензоле. Исследованные полимеры представляли собой технические образцы, фракционирование которых производ-

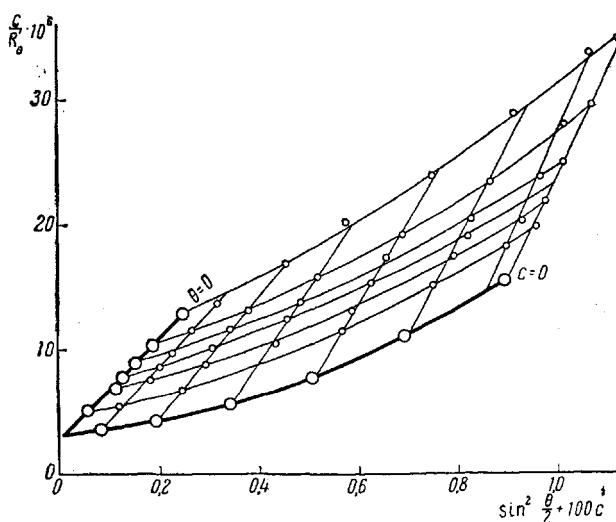


Рис. 1. График светорассеяния для раствора 1-й фракции ПДМСК в толуоле

дили из растворов в бензole методом дробного осаждения. В качестве осадителя использовали метанол. Изучались все фракции ПДМСК и шесть фракций ПМФСК, первые две фракции которого оказались сильно загрязненными и поэтому не исследовались.

Светорассеяние растворов каучуков изучалось на визуальном нефелометре, конструкция которого описана ранее [5]. На рис. 1 и 2 приведены экстраполяционные графики для растворов 1-й фракции ПДМСК в толуоле и 4-й фракции ПМФСК в хлорбензоле соответственно. Как известно, подобное построение дает возможность определять средневесовой молекулярный вес полимера  $\bar{M}_w$ ,  $z$  — среднее расстояние между концами его макромолекулы  $(\bar{h}_z^2)^{1/2}$ , второй вириальный коэффициент  $A_2$ . Результаты вычисления этих величин для указанных полимеров приведены в колонках 4, 5, 6 таблицы.

Вискозиметрические исследования растворов каучуков проводились в обычном вискозиметре типа Оствальда. Зависимость  $\eta_{sp}/c$  от концентрации  $c$  для растворов обеих каучуков хорошо описывается уравнением Хаггинаса

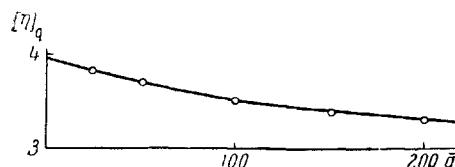


Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от градиента скорости  $q$  для раствора 1-й фракции ПДМСК в толуоле

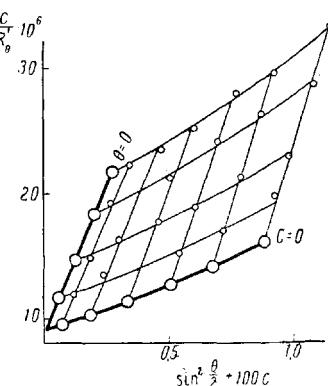


Рис. 2. График светорассеяния для раствора 4-й фракции ПМФСК в хлорбензоле

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k' [\eta]^2 c$$

со средним значением константы  $k' = 0,49$  для растворов ПДМСК в толуоле и  $k' = 0,53$  для растворов ПМФСК в хлорбензоле. Для раствора 1-й фракции ПДМСК в толуоле обнаружена зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от градиента скорости  $q$  (рис. 3). Значения характеристических вязкостей для исследованных фракций каучуков приведены в колонке 3 таблицы.

#### Физические свойства силоксановых каучуков

Полимер	Фракция	$[\eta]$ , %	$\bar{M}_w \cdot 10^6$ , %	$A_2 \cdot 10^4$ , %	$(\bar{h}_z^2)^{1/2}$ , Å	$(\bar{h}_f^2)^{1/2}$ , Å	$(\bar{h}_z^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$
ПДМСК	1	3,96	4,6	1,32	1900	980	1,95
	2	1,80	1,6		1100	580	1,9
	3	1,76	1,05	2,30	900	470	1,9
	4	1,38	0,88		830	430	1,9
	5	1,27	0,80	3,72			
	6	1,12	0,63				
	7	0,84	0,45	3,76			
	8	0,76	0,33				
	9	0,61	0,22	5,22			
	10	0,48	0,165	6,78			
ПМФСК	3	2,32	2,2	1,0	1400	650	2,2
	4	1,40	1,06	2,2	910	450	2,0
	5	1,10	0,6	4,0			
	6	0,96	0,43	5,5			
	7	0,63	0,28	6,0			
	8	0,55	0,12	8,5			

### Обсуждение результатов

По измеренным значениям характеристических вязкостей  $[\eta]$  и молекулярных весов  $\bar{M}_w$  для обоих каучуков построена зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  (рис. 4). Обработка экспериментальных точек по методу наименьших квадратов приводит к следующей формуле зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ :

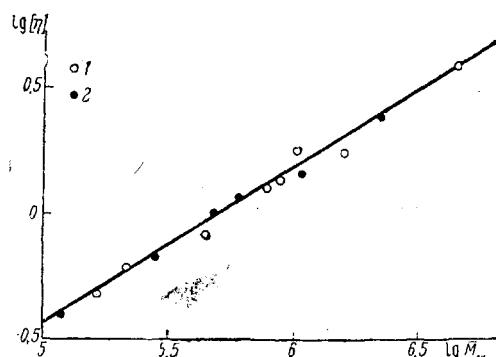


Рис. 4. Зависимость  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  для растворов фракций ПДМСК в толуоле (1) и ПМФСК в хлорбензоле (2)

как для растворов ПДМСК в толуоле, так и для растворов ПМФСК в хлорбензоле.

В столбце 7 таблицы приведены размеры молекул каучуков  $(\bar{h}_f^2)^{1/2}$  в предположении свободного вращения вокруг связей. Флори [7] показал, что зависимость  $\bar{h}_f^2$  от числа связей в цепи  $n$  подчиняется для силиконовой цепи соотношению:

$$\bar{h}_f^2 = nl^2 \frac{1 - \cos \theta_1)(1 - \cos \theta_2)}{1 - \cos \theta_1 \cdot \cos \theta_2}.$$

Здесь  $n$  — число связей в цепи;  $l$  — длина связи Si — O;  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — валентные углы при атомах Si и O соответственно. Рентгенографическое исследование силиконовой цепи дает для длины связи значение  $l = 1,65 \text{ \AA}$ , для валентных углов:  $\theta_1 \approx 110^\circ$ ,  $\theta_2 \approx 130^\circ$  [2, 4]. Подстановка этих величин в выражение для  $\bar{h}_f^2$  приводит к формуле (см. также [4]):

$$(\bar{h}_f^2)^{1/2} = 2,77 \sqrt{n}.$$

Подставляя значение  $n = 2M/M_0$  (где  $M_0$  — молекулярный вес мономера), получаем для ПДМСК

$$(\bar{h}_f^2)^{1/2} = 0,458 \sqrt{M},$$

для ПМФСК

$$(\bar{h}_f^2)^{1/2} = 0,442 \sqrt{M}.$$

В последнем столбце таблицы приведено отношение размеров молекул, полученных из светорассеяния, к размерам при свободном вращении  $(\bar{h}_z^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$ . Это отношение превышает данное Флори значение 1,6, так как полученная им величина относится к идеальному растворителю. Однако оно меньше соответствующих значений для полистирола, полиметилметакрилата и др., также относящихся к идеальному растворителю, что следует учитывать при сравнении.

Приводим значения отношения размеров молекул в идеальном растворителе  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  к размерам при свободном вращении для различных полимеров, т. е.  $(\bar{h}_0^2/\bar{h}_f^2)^{1/2}$ :

ПДМСК . . . . .	1,6
Полистирол . . . . .	2,4
Полиметилметакрилат . . . . .	2,2

Это вполне соответствует имеющимся в литературе данным о размерах молекул силиконовых каучуков в растворе и свидетельствует о большой гибкости силиконовой цепи.

Эксперимент показывает, что жесткость цепи не изменяется заметным образом при замене в молекуле 10% метильных боковых групп фенильными.

Авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за внимание и интерес к настоящей работе.

### Выводы

Исследовано рассеяние света растворами ПДМСК в толуоле и ПМФСК в хлорбензоле в ряду молекулярных весов  $0,22 \cdot 10^6 - 4,6 \cdot 10^6$  для ПДМСК и  $0,12 \cdot 10^6 - 2,2 \cdot 10^6$  для ПМФСК. Для обоих каучуков получена одинаковая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от молекулярного веса полимера:

$$[\eta] = 3,0 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,62}.$$

Показано, что силоксановая цепь обладает большей гибкостью по сравнению с углеродной. Наличие в молекуле 10% фенильных боковых групп не изменяет заметным образом гибкость цепи.

Ленинградский  
государственный университет

Поступила в редакцию,  
15 I 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Vargy, J. Applied Phys., **17**, 1020, 1956.
2. P. Flory, L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, W. B. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 3364, 1952.
3. F. P. Price, J. B. Bianchi, J. Polymer Sci., **15**, 335, 1955.
4. B. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомолек. соед., **1**, 607, 1959.
5. B. Н. Цветков, В. С. Сказка, Оптика и спектроскопия, **7**, 141, 1959.
6. B. Н. Zimm, J. Chem. Phys., **16**, 1093, 1099, 1948.
7. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, New York, 1953.

### INVESTIGATION OF LIGHT SCATTERING IN SILOXANE SOLUTIONS.

*V. S. Skazka, L. G. Shaltyko*

#### S u m m a r y

A study has been made of light scattering in toluene solutions of polydimethylsiloxane of molecular weights ranging from  $0.22 \times 10^6$  to  $4.6 \times 10^6$  and in chlorobenzene-solutions of polymethylphenylsiloxane of molecular weights from  $0.12 \times 10^6$  to  $2.2 \times 10^6$ . The same relation between the intrinsic viscosity  $[\eta]$  and molecular weight  $\bar{M}_w$ ,  $[\eta] = 3,0 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,62}$  has been found for both rubbers. The siloxane chain has been shown to possess greater flexibility than the carbon chain. The presence of up to 10% phenyl side groups in the chain has no noticeable effect on its flexibility.