

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

## СОЕДИНЕНИЯ

1964

Том VI

№ 7

УДК 678.01 : 53+678.84

### СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И СТРУКТУРА ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА

*С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова*

При изучении продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана в различных растворителях (толуол, ксиол, динил, диметиловый эфир диэтиленгликоля) Браун с сотр. [1] показали, что образуется полифенилсилоксан двойной цепной структуры (циклический полифенилсилоксан). Коэффициент  $a$  для таких полимеров со средневесовым молекулярным весом  $M_w = 26\,000$  в растворе бензола равен 0,96.

Нами было проведено дальнейшее, более подробное исследование полифенилсилоксанов [2]. Было показано, что в зависимости от природы применяемой среды (растворители — бензол, толуол, ксиол, динил) меняются только молекулярновесовые характеристики полимера.

В настоящей статье изучено поведение полифенилсилоксанов в разбавленных и очень разбавленных растворах. Показано, что при молекулярных весах примерно от 10 000 до 50 000 полифенилсилоксаны в растворе представляют собой короткие палочки, начиная с 50 000 и до 2 700 000 — клубки.

#### Экспериментальная часть.

Все четыре образца полифенилсилоксана были расфракционированы из 0,5%-ного раствора в бензole: полифенилсилоксан 1, полученный в диниле — на 8 фракций; полифенилсилоксан 2, полученный в толуоле — на 10 фракций; полифенилсилоксан 3, полученный в бензole, и полифенилсилоксан 4, полученный в ксиоле — на 6 фракций. (Результаты фракционирования и микроанализа фракций сведены в работе [2]). Для всех фракций были измерены молекулярные веса в бензole методом светорассеяния под углом 90° и характеристические вязкости в бензole при 20°. Для первой фракции полифенилсилоксана 1 была измерена асимметрия рассеяния света и рассчитан истинный молекулярный вес. Для всех четырех полимеров величины, характеризующие разницу между показателями преломления раствора и показателем преломления растворителя, хорошо укладываются на одну прямую (рис. 1). Это согласуется с предположением о том, что все четыре полимера имеют одну структуру.

#### Обсуждение результатов

На основании измерения вязкости и молекулярного веса в бензole (светорассеянием) полифенилсилоксанов 1—4 были найдены параметры  $K$  и  $a$  в уравнении Марка — Хаунка для этих полимеров (рис. 2). Как видно из рисунка, в диапазоне молекулярных весов от 10 000 до 50 000 величина  $a$  равна 1,29, а уравнение Марка — Хаунка имеет вид  $[\eta] = 1,305 \cdot 10^{-7} M^{1,29}$ . От молекулярного веса 50 000 и до 2 700 000  $a = 0,634$  и уравнение Марка — Хаунка  $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} M^{0,634}$ . Эти данные находят объяснение в особой структуре макромолекулы полифенилсилоксана. Строение молекулы полифенилсилоксана, очевидно, обусловливает большую структурную жесткость ее. Поэтому показатель степени  $a$  до  $M \approx 50\,000$  — больше единицы и поэтому предел молекулярных весов, начиная с которых макромолекула в растворе ведет себя как статистически

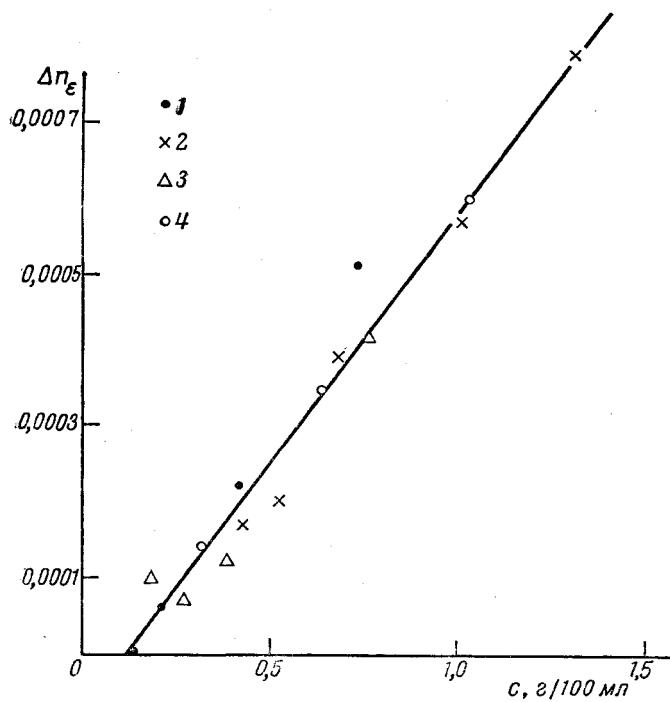


Рис. 1. Изменение показателя преломления растворов полифенилсилоксанов 1—4 в бензоле от концентрации:

1 — полифенилсилоксан 1; 2 — 2; 3 — 3; 4 — 4

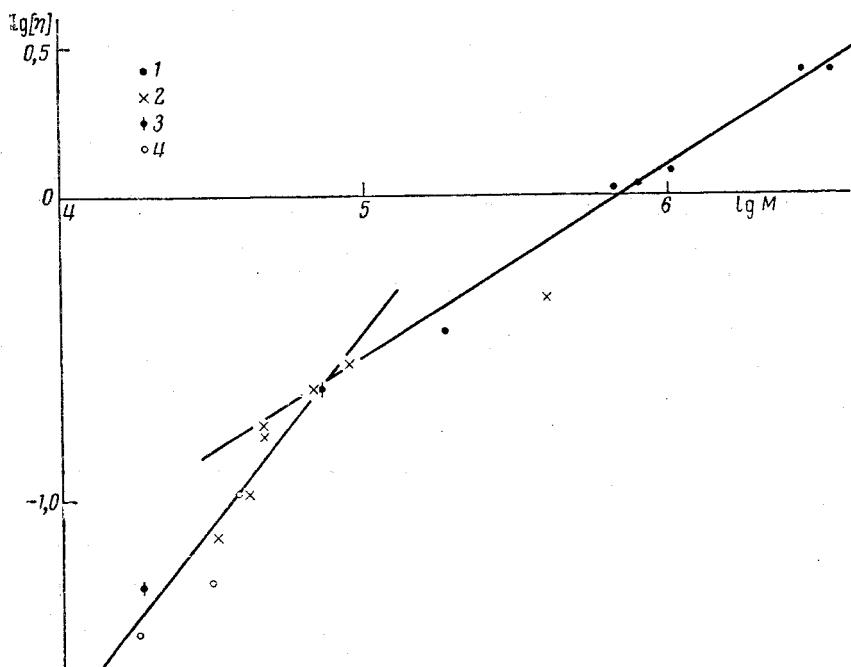


Рис. 2. Зависимость между  $\lg [\eta]$  и  $\lg M$  для полифенилсилоксанов 1—4 в бензоле при 20°:

1 — полифенилсилоксан 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4

свернутый клубок, оказывается выше, чем для макромолекул обычной линейной структуры [3]. Мы полагаем, что этим объясняется перегиб на кривой зависимости  $\lg [\eta] - \lg M$ .

Попытка моделировать циклическую молекулу полифенилсилоксана привела нас к заключению, что циклические звенья фенилсилоксанов могут выстраиваться один за другим, причем каждое второе звено смещено по горизонтали относительно первого. Такая макромолекула полифенилсилоксана имеет большую структурную жесткость.

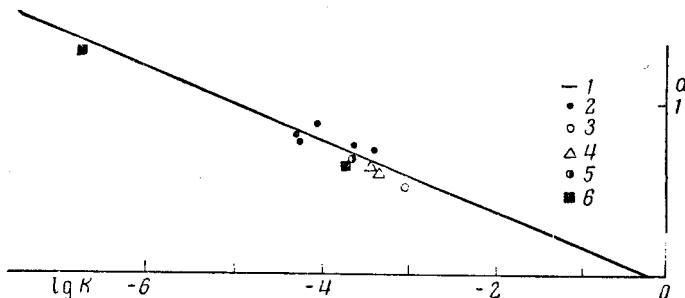


Рис. 3. Зависимость между  $\lg K$  и  $a$ :

1—5 — полидиметилсилоксаны; 6 — полифенилсилоксаны.

Сравнивая поведение полифенилсилоксана циклического строения с поведением линейных макромолекул в растворе, можно сделать вывод, что общие закономерности поведения, по-видимому, остаются те же. Как видно из рис. 3, значение  $a$  и  $K$  достаточно хорошо укладываются на эмпирическую кривую  $\lg K = a$ , найденную путем анализа данных для большинства известных полимеров.

#### Определение гибкости молекул полифенилсилоксана

Полимер	Растворитель	Темпера-тура, °C	$\chi$	Уравнения Марка — Хаункса
Полиизобутилен линейный	Бензол*	24	0,0415	$[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$
Полидиметилсилоксан линейный	Бензол	20	0,0677	$[\eta] = 2,0 \cdot 10^{-4} M^{0,78}$
То же	Метилэтилкетон*	20	0,0368	$[\eta] = 0,8 \cdot 10^{-3} M^{0,5}$
Полифенилсилоксан циклический	Бензол	20	0,192	$[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} M^{0,634}$

\* Идеальный растворитель.

Сделав допущение, что к таким циклическим полифенилсилоксанам молекулярного веса 50 000 и выше можно применить статистическую теорию, разработанную для линейных полимеров, мы рассчитали среднеквадратичное расстояние между концами цепи макромолекулы  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  и гибкость макромолекулы полифенилсилоксана  $\chi$  (таблица). Для расчета  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  было использовано уравнение Флори  $[\eta] = \Phi [\bar{h}^2]^{3/2} / M$  (константа Флори взята  $2,1 \cdot 10^{21}$ ). Как видно из рис. 4, ход кривой  $[\bar{h}^2]^{1/2} - \sqrt{P}$  в бензоле при  $20^\circ$  аналогичен ходу кривой для линейного полидиметилсилоксана. Гибкость молекулы  $\chi$  рассчитывали по уравнению [4]:

$$\chi = [\bar{h}^2]^{1/2} / L,$$

где  $L$  — длина молекулы.

Из таблицы видно, что жесткость молекулы полифенилсилоксана значительно превышает жесткость молекул, например, полидиметилсилоксана и полиизобутилена.

Для выяснения структуры полифенилсилоксана, кроме того, была рассчитана величина  $m_0$  по уравнению:

$$K = 21 / m_0 (1 / 2500 m_0)^a.$$

Было найдено, что при  $a = 1,29$  вес звена макромолекулы  $m_0$  равен 47, при  $a = 0,634$   $m_0 = 58$ .

Таким образом, среднее значение  $m_0$  составляет 52,5, т. е. в одной структурной единице ( $M_{\text{стр. ед.}} = 516$ ) находится 10 звеньев, входящих в основную цепь — скелет полимера.

Это находится в согласии с циклонинейной структурой полифенилсилоксана, предложенной Брауном и др.

При изучении поведения полифенилсилоксанов в очень разбавленных растворах было обнаружено, что полимеры с относительно низким молекулярным весом ( $M_w = 40\,000$ ) показывают аномальный ход кривой  $\eta_{\text{уд}} / c - c$  в бензole (рис. 5). Кривая  $\eta_{\text{уд}} / c - c$ , начиная с концентрации  $\sim 0,25/100 \text{ мл.}$ , загибается вниз. Такой ход кривой  $\eta_{\text{уд}} / c - c$  для линейных полимеров в хороших растворителях вызван в основном адсорбцией полимера на границе раздела фаз [5].

Таким образом, результаты изучения свойств растворов полифенилсилоксана: условия реакции, элементарный анализ фракций полимера (см. [2]) подтверждают вывод Брауна с сотр. о том, что полифенилсилоксан имеет циклонинейную структуру.

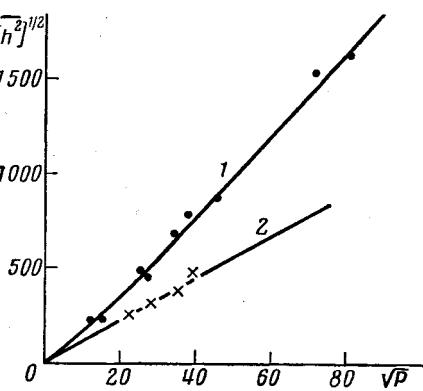


Рис. 4. Зависимость между  $[\bar{h}^2]^{1/2}$  и  $\sqrt{P}$  в бензole при  $20^\circ$  для полифенилсилоксана (1) и полидиметилсилоксана (2)

таким образом, результаты изучения свойств растворов полифенилсилоксана: условия реакции, элементарный анализ фракций полимера (см. [2]) подтверждают вывод Брауна с сотр. о том, что полифенилсилоксан имеет циклонинейную структуру.

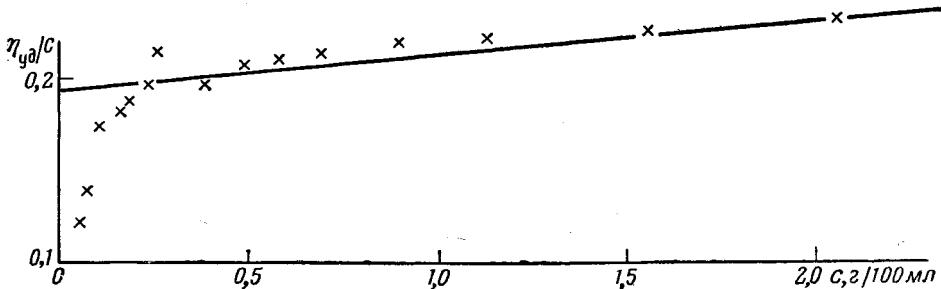
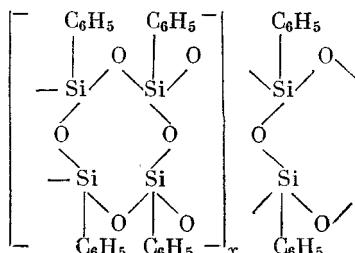


Рис. 5. Зависимость между  $\eta_{\text{уд}} / c$  и  $c$  для полифенилсилоксана в бензole

Формула структурной единицы может быть записана как:



## Выводы

1. Изучены свойства растворов четырех образцов полифенилсилоxанов.
2. Показано, что полифенилсилоxаны действительно имеют циклическую структуру, предложенную Брауном.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
8 VIII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Brown, I. L. H. Vogt, I. A. Katchman, J. W. Eustance, K. M. Riser, K. W. Krantz, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 6194, 1960.
2. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., **6**, 1275, 1964.
3. P. J. Flory, Principle of Polymer chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
4. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, **53**, 472, 1954.
5. P. Munk, Coll. Czech. chem. Commun., **25**, 2715, 1960.

## THE STRUCTURE OF POLYPHENYLSILOXANE AND THE PROPERTIES OF ITS SOLUTIONS

*S. A. Pavlova, V. I. Pakhomov, I. I. Tverdokhlebova*

### Summary

The structure of four polyphenylsiloxane specimens prepared under various conditions and the properties of their solutions have been investigated. It has been shown that all the polyphenylsiloxanes have a cyclolinear structure. The viscosity—molecular weight relation of these substances with molecular weights from 10,000 to ca. 50,000 is described by the equation  $[\eta] = 1,305 \cdot 10^{-7} M^{1.29}$  i. e. the molecules are of rod-like shape. With molecular weights from 50,000 to 3,442,000 the Mark—Houwink equation assumes the form  $[\eta] = 1,93 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.634}$  i. e. the molecules of polyphenylsiloxane are so long that they assume the form of a coil.