

УДК 678.01:53+678.84

**О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЕСОМ  
И ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТЬЮ НЕКОТОРЫХ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

***Л. Е. Гусельников, А. Ю. Кошевник, И. М. Кошелева,  
М. М. Кусаков, Э. А. Разумовская***

В ряде работ была описана катализитическая циклополимеризация диаллилсиланов [1, 2], однако данные о молекулярных весах и их сопоставление с характеристической вязкостью были опубликованы лишь для нефракционированного полидиаллилдифенилсилана ( $\bar{M}_w = 60 \cdot 10^4$ ;  $[\eta] = 0,065$ ). Приведенные данные не позволяют сделать вывод о причине пониженной характеристической вязкости полимера.

В настоящей работе исследованы молекулярные веса и характеристические вязкости ряда полимеров, полученных путем радиационной полимеризации полифункциональных аллилсиланов и винилсилоксанов.

Известно, что применение радиационного метода синтеза полимеров приводит к образованию разветвленных молекул, значительно отличающихся по вязкостным свойствам от молекул соответствующих линейных полимеров, полученных другими методами синтеза. Возможно также спиление полимерных молекул с образованием нерастворимых частиц микрогеля [3]. Следовательно, при радиационной полимеризации полифункциональных мономеров можно ожидать образования разветвленных и спищих молекул полимеров.

**Методика эксперимента и результаты**

a. Полимеризация. Синтез полимеров проводили облучением соответствующего мономера или бензольного раствора мономера в ампулах, эвакуированных до остаточного давления  $10^{-3}$  мм на источнике  $\text{Co}^{60}$  (доза облучения от  $0,2 \cdot 10^8$  до  $4,5 \cdot 10^8$  рентген, выход полимера от 20 до 90%) [4]. Полученные полимеры, осаждавшиеся метанолом из бензольного раствора, представляли собой белые порошки, хорошо растворимые в циклогексане, ароматических углеводородах, эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде и плавящиеся в интервале температур  $50\text{--}160^\circ$ . Элементарный состав и ИК-спектры показали, что процесс полимеризации не сопровождался побочными реакциями [4].

b. Фракционирование. Один из образцов полидивинилтетраметилдисилоксана фракционировали методом дробного осаждения. В качестве растворителя использовали метилэтилкетон, в качестве осадителя — метанол. Начальная концентрация полимера в растворе составляла 2%, температура фракционирования  $25^\circ$ . После добавления порции осадителя к раствору полимера температуру повышали до  $35^\circ$  для гомогенизации раствора, а затем последний медленно охлаждали до  $25^\circ$ . Примерно через сутки на дне сосуда оседала гелеобразная масса, которую отделяли от маточного раствора. После отделения гелеобразный продукт растворяли в небольшом количестве метилэтилкетона, и фракцию полимера вторично осаждали десятикратным объемом метанола. Таким образом исходный полимер был разделен на 17 фракций. О результатах фракционирования можно судить по кривым молекулярно-весового распределения, приведенным на рис. 1.

в. Определение вязкости. Для расчета характеристической вязкости  $[\eta]$  измеряли динамическую вязкость  $\eta$  разбавленных растворов ( $1,1 \leq \eta / \eta_0 \leq 1,5$ , где  $\eta_0$  — вязкость растворителя) в бензоле, циклогексане или четыреххлористом углероде при  $25^\circ$ . В пределах 1% вязкость растворов не зависела от градиента скорости.

г. Определение средневесового молекулярного веса методом рассеяния света. Интенсивность рассеяния света растворами полимеров определяли для углов рассеяния  $45^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $135^\circ$  на фотоэлектрическом приборе ФПС-1, разработанном ЦКБ АН СССР по типу прибора, описанного в [5]. В табл. 1 приведены средневесовые молекулярные веса  $M_w$  нефракционированных полиаллилсиланов и поливинилсилоксанов, определенные методом рассеяния света, а также их характеристические вязкости. В этой же таблице приведены предельные значения асимметрии рассеяния  $[z]$ , определенные по формуле:

$$[z] = \lim_{c \rightarrow 0} (I_{45} / I_{135}), \quad (1)$$

где  $I_{45}$ ,  $I_{135}$  — интенсивности избыточного рассеяния света под углами  $45^\circ$  и  $135^\circ$ ,  $c$  — концентрация раствора. Расчет среднеквадратичного расстояния между концами молекулы не производили ввиду того, что предполагалась разветвленная структура макромолекул.

д. Определение среднечислового молекулярного веса осмотическим методом. Для сравнения с данными по определению средневесового молекулярного веса, полученными методом рассеяния света, было проведено определение среднечислового молекулярного веса осмотическим методом в динамических условиях [6, 7]\* нефракционированных образцов полидивинилдиметилдифенилдисилоксана и полидивинилтетраметилдисилоксана, а также ряда фракций последнего полимера. В качестве мембран использовали фильтры марки «Ultracel-lafilter fein», проницаемость которых, определенная по Куну [8], составляла

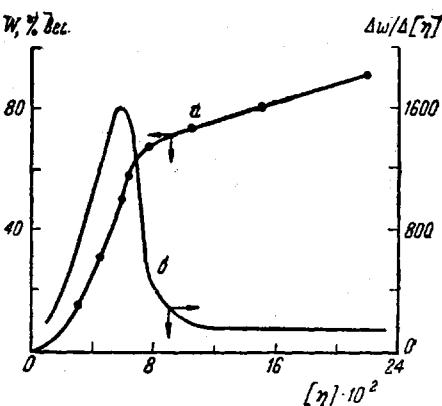


Рис. 1. Интегральная (a) и дифференциальная (b) кривые молекулярно-весового распределения полидивинилтетраметилдисилоксана (образец 2):  $[\eta] = 0,10$ ,  $M_w = 4,4 \cdot 10^5$ ,  $M_n = 0,42 \cdot 10^5$

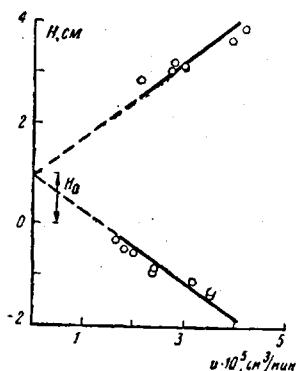


Рис. 2

Рис. 2. Определение равновесной высоты подъема  $H_0$  по данным измерений осмотического давления в динамических условиях (первая фракция образца 2 полидивинилтетраметилдисилоксана,  $c = 0,787 \text{ г}/100 \text{ см}^3$ )

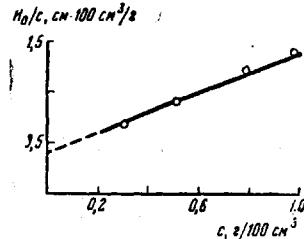


Рис. 3

Рис. 3. Определение предельного значения приведенной равновесной высоты подъема для растворов первой фракции образца 2 полидивинилтетраметилдисилоксана

от  $1,0 \cdot 10^{-13}$  до  $1,3 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \text{ сек}/\text{г}$ . В качестве растворителя использовали толуол. Измерения проводили при температуре  $25^\circ$ , поддерживаемой с точностью  $\pm 0,003^\circ$ .

На рис. 2 и 3 в виде примера приведены соответственно результаты определения равновесной высоты подъема  $H_0$  и зависимости  $H_0/c = f(c)$  для растворов первой фракции полидивинилтетраметилдисилоксана.

\* В [7] этот вариант осмотического метода называется методом «нулевой скорости».

Таблица I

## Результаты исследования нефракционированных полиаллилсиланов и поливинилсилоксанов

Полимер	Структурная формула мономера	Растворитель	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	[η]	[z]
Полидиметилдиаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CCl}_4$	1,8	0,06	3,77
Полидиэтилдиаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	То же	1,1	0,08	2,82
Полиметилфенилдиаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,10	0,05	2,52
Полиметилдиаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	То же	3,5	0,2	2,69
Полифенилдиаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	»	1,3	0,18	1,72
Полифенилтриаллилсилан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	»	0,15	0,016	2,72
Полидивинилтетраметилдисилоксан (образец 1)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	$\text{CCl}_4$	2,2	0,34	3,00
Полидивинилдиметилдифенилдисилоксан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,2*	0,13	1,5
Политривинилпентаметилтрисилоксан	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	$\text{CCl}_4$	1,1	0,10	2,01

\* Для этого образца  $\bar{M}_n = 3,7 \cdot 10^4$  (измерено осмотическим методом).

Таблица 2

## Характеристика фракций полидивинилтетраметилдисилоксана (образец 2)

Фракция, №	[η] в циклогексане	$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$	$[z]$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$	$\frac{\Delta c}{c}, \%$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$A_2 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}^2$	
							в циклогексане (метод рассеяния света)	в толуоле (осмотический метод)
Нефракционированный	0,100	4,40	1,85	0,42	— 5,7	10,5	1,57	9,08
1	0,223	8,50	1,29	7,00	± 1,0	1,2	0,93	3,21
3	0,100	2,10	—	1,10	± 1,3	1,9	2,00	3,55
5	0,034	0,70	—	0,43	— 3,0	1,6	5,00	—
8	0,030	0,44	—	0,27	— 3,6	1,6	11,90	11,51
15	0,020	—	—	0,14	— 30,8	—	—	11,75

В табл. 2 приведены значения  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $[z]$ ,  $\bar{M}_n$  и вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  для некоторых фракций полидивинилтетраметилдисилоксана, а также величины  $\Delta c/c$  относительного изменения концентрации в течение осмометрического опыта, которое происходит из-за несовершенства мембран \*. По данным табл. 2 графическим способом было выведено следующее эмпирическое уравнение Куна — Марка — Хаувинка (рис. 4)

$$[\eta] = 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{M}_w^{0,45}. \quad (2)$$

Как видно из рис. 4, аналогичная зависимость получилась бы и при использовании среднечисловых молекулярных весов.

### Обсуждение результатов

Из табл. 1 и 2 видно, что характеристическая вязкость в разных растворителях для всех исследованных полиаллилсианов и поливинилсилоxсанов, а также показатель степени  $\alpha$  в уравнении (2) для фракций полидивинилтетраметилдисилоксана имеют низкие значения.

Одно из возможных объяснений таких низких значений  $[\eta]$  и  $\alpha$  состоит в том, что все использованные растворители — плохие, т. е. близкие к  $\theta$ -растворителям. Однако, если бы такое объяснение было справедливо, то вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  были бы близки к нулю или меньше нуля. Для растворов некоторых нефракционированных полимеров, а также растворов фракций полидивинилтетраметилдисилоксана, во всех случаях получились положительные значения  $A_2$  порядка  $10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^2$  в толуоле и в циклогексане, т. е. величины обычного порядка для растворов полимеров в хороших растворителях.

Другое объяснение низкой характеристической вязкости и малого значения  $\alpha < 0,5$  в уравнении (2) связано с разветвленностью полимерных молекул. Было показано как в теоретических, так и в экспериментальных работах [9—11], что характеристическая вязкость разветвленного полимера значительно ниже характеристической вязкости соответствующего линейного полимера, причем для первого полимера константа  $\alpha$  даже в хороших растворителях может быть меньше 0,5. Метод радиационной полимеризации, использованный в этой работе, по-видимому, не дает возможности получить строго линейный полимер и сопоставить его с разветвленным. Однако изложенные соображения относительно характеристической вязкости достаточно убедительно доказывают высокую степень разветвленности молекул исследованных полимеров. Так как с увеличением молекулярного веса коэффициент  $A_2$  для полидивинилтетраметилдисилоксана уменьшается, можно предположить, что степень разветвленности макромолекул этого полимера возрастает с увеличением молекулярного веса.

Большие значения предельной асимметрии рассеяния ( $z$ ) для нефракционированных полимеров (табл. 1) и, следовательно, большие средние размеры полимерных молекул находятся в некотором противоречии с малыми характеристическими вязкостями, так как размеры разветвленных макромолекул в растворах должны быть при одинаковых условиях значительно меньше размеров линейных молекул того же молекулярного веса [11]. Это, по-видимому, объясняется тем, что некоторая часть полимерных молекул по своей структуре является растворимым микрогелем [12],

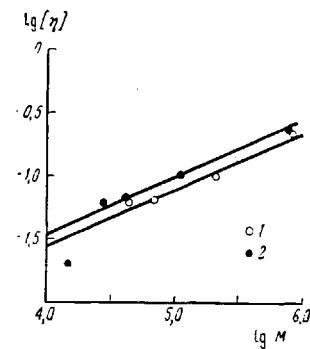


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса для растворов полидивинилтетраметилдисилоксана в циклогексане: 1 — зависимость от  $\bar{M}_w$ ; 2 — зависимость от  $\bar{M}_n$

\* Это изменение концентрации учитывалось при построении графиков.

что должно привести к существенному увеличению средневесового (но не среднечислового) молекулярного веса и особенно — средних размеров молекул, которые по методу рассеяния света получаются как  $z$ -средние или близкие к ним. С другой стороны, частицы микрогеля достаточно компактны и по этой причине влияние их на характеристическую вязкость может быть незначительно. Подтверждением наличия микрогеля может быть резкое увеличение интенсивности рассеяния света (например под углом  $90^\circ$  —  $I_{90}$ ) при увеличении концентрации полимера до 1—2% [13]. Как

видно из рис. 5, величина  $c / I_{90}$  для малых концентраций одной из фракций полидивинилтетраметилдисилоксана линейно зависит от  $c$ , а затем график этой зависимости отклоняется вниз от прямой, что соответствует более быстрому возрастанию  $I_{90}$  при увеличении концентрации. Это возрастание, возможно, связано с образованием частиц микрогеля или с их ростом, однако оно не настолько велико, как это указано в работе [13]. Сравнение  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  для некоторых синтезированных полимеров приводит к выводу о высокой степени их полидисперсности. Для полидивинилдиметилдифенилдисилоксана коэффициент полидисперсности  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 5,4$ , для полидивинилтетраметилдисилоксана (образец 2)  $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 10,5$ . О высокой сте-

Рис. 5. Зависимость  $c / I_{90} = f(c)$  для растворов второй фракции образца 2 полидивинилтетраметилдисилоксана

пени полидисперсности этих полимеров свидетельствует также заметное снижение концентрации их растворов в ячейке осмометра во время опыта, происходящее из-за проникновения молекул полимеров с относительно низким молекулярным весом через мембрану осмометра: концентрация растворов полидивинилдиметилдифенилдисилоксана снижалась в среднем на 9%, а концентрация растворов нефракционированного полидивинилтетраметилдисилоксана (образец 2) в среднем на 6%. Как и следовало ожидать, фракции дивинилтетраметилдисилоксана обладают малой полидисперсностью (см. табл. 2), но однократного фракционирования, как правило, недостаточно для получения узких фракций полимеров с совпадающими в пределах ошибок определения значениями  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$ .

Из приведенных на рис. 2 и 3 данных видно, что использованный метод измерения осмотического давления позволяет определять среднечисловые молекулярные веса вплоть до значений порядка  $10^6$  с достаточной степенью точности. Нижний предел значений  $\bar{M}_n$ , которые могут быть измерены при использовании мембран «Ultracellafiter fein», зависит от относительно высокой проницаемости таких мембран и составляет  $\sim 25 \cdot 10^3$ . Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что для 16-й фракции полимера уменьшение концентрации  $\Delta c / c$  растворов в ячейке осмометра в процессе опыта составляло в среднем  $\sim 30\%$ . Такое значительное снижение концентрации растворов 16-й фракции привело к завышенному значению  $\bar{M}_n$  для этой фракции (см. рис. 4).

### Выводы

1. Измерены величины  $[\eta]$ ,  $\bar{M}_w$ ,  $\bar{M}_n$ ,  $[z]$  и  $A_2$  для полиаллилсиликсанов и поливинилсиликсанов, полученных методом радиационной полимеризации.
2. Выведено соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом для растворов полидивинилтетраметилдисилоксана.

3. Показано, что причиной относительно малой характеристической вязкости исследованных полимеров является разветвленность их молекул и частичное образование микрогеля.

4. Обнаружена высокая полидисперсность полученных полидивинилсилоксанов.

Институт нефтехимического синтеза  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 VII 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Marvel, R. G. Woolford, J. Organ. Chem., 25, 1641, 1960.
2. G. B. Butler, R. W. Stackman, J. Organ. Chem., 25, 1643, 1960.
3. R. W. Kilb, J. Phys. Chem., 63, 1838, 1959.
4. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 6, 2002, 1964.
5. И. М. Бельговский, Н. С. Ениколопян, Л. С. Сахоненко, Высокомолек. соед., 4, 1197, 1962.
6. D. B. Bruss, F. H. Stross, Analyt. Chem., 32, 1456, 1960; J. Polymer Sci., 55, 381, 1961; J. Polymer Sci. A1, 2439, 1963.
7. А. И. Шатеншней, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова, П. П. Алиханов, К. И. Жданова, А. Л. Изюмников, Определение молекулярных весов полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
8. W. Kuhn, Z. Elektrochem., 55, 207, 1951.
9. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 5, 397, 1963.
10. И. Я. Поддубный, В. А. Гречановский, Высокомолек. соед., 6, 64, 1964.
11. G. C. Bergu, L. M. Hobbs, V. C. Long, Polymer, 5, 31, 1964.
12. W. O. Baker, Ind. and Engng. Chem., 41, 511, 1949.
13. J. Mercier, G. Smets, J. Polymer Sci., 57, 763, 1962.

---

#### THE RELATION BETWEEN THE MOLECULAR WEIGHT AND INTRINSIC VISCOSITY OF SOME ORGANOSILICON POLYMERS

*L. E. Guselnikov, A. Yu. Koshevnik, I. M. Kosheleva,  
M. M. Kusakov, E. A. Razumovskaya*

#### Summary

The intrinsic viscosity and weight average and number average molecular weights of some polyallylsilanes and polyvinylsiloxanes have been investigated. For one of them, polydivinyltetramethylidisiloxane, an equation has been derived correlating the intrinsic viscosity and the weight average molecular weight. It has been shown that the cause of the low intrinsic viscosities of these polymers is branching of the molecular chains, and possibly, partial formation of a microgel.

---