

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

1966

№ 10

УДК 678.01 : 53 + 678.84

СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВИСКОЗИМЕТРИЯ РАСТВОРОВ
ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

*А. Б. Дучкова, Н. С. Наметкин, В. С. Хотимский,
Л. Е. Гусельников, С. Г. Дургарьян*

Ранее нами была показана возможность получения новых кремнийуглеводородных полимеров при полимеризации винилтриалкил(фенил)силанов, протекающей в присутствии металлического лития и литийорганических соединений [1, 2].

Из винилтриметилсилана — простейшего представителя этого класса соединений — при проведении полимеризации в присутствии бутиллития с использованием высокого молярного соотношения между мономером и катализатором могут быть получены полимеры с высокими значениями характеристической вязкости.

Таблица 1

Полимеризация винилтриметилсилана

Опыт, №	$c_{\text{мон.}}$, моль/л	$c_{\text{кат.}}$, моль/л	Растворитель	Выход*, вес. %	[η] в циклогексане при 25°
1	6,80	0,003**	В массе	65	1,70
2	6,75	0,004	То же	70	1,54
3	6,65	0,006	»	80	1,08
4	3,00	0,0045	Циклогексан	100	1,00

* Время полимеризации 200 час., температура полимеризации 25°.

** В опытах 1—3 использовали гептановый раствор *n*-бутиллития.

В табл. 1 приведены некоторые результаты полимеризации винилтриметилсилана в присутствии *n*-бутиллития.

Поливинилтриметилсилан представляет собой белый порошкообразный аморфный, по данным рентгенографического анализа, полимер с высокой температурой стеклования (210—220°). Он хорошо растворим в целом ряде органических растворителей.

Представлялось интересным определить молекулярные веса одним из абсолютных методов и установить значение констант K и a в уравнении, связывающем величину характеристической вязкости [η] с молекулярным весом. С этой целью мы исследовали образец нефракционированного поливинилтриметилсилана (опыт 2, табл. 1), а также ряд фракций, полученных при фракционировании его методом дробного осаждения (растворитель — толуол, осадитель — метанол).

Средневесовые значения молекулярных весов определяли методом светорассеяния на фотогониодиффузиометре «Sofica».

Исследование инкремента показателя преломления в различных растворителях показало, что наибольшее значение он имеет в циклогексане $\Delta n / \Delta c = 83 \cdot 10^{-3}$ м.л./г, в то время как в четыреххлористом углероде $\Delta n / \Delta c = 48 \cdot 10^{-3}$ м.л./г. Поэтому определение средневесовых молекулярных весов было выполнено в циклогексане. Определение показателя преломления проводили на рефрактометре ИРФ-23 в зеленой части спектра ($\lambda = 5461$ Å).

Для определения средневесового молекулярного веса исследовали избыточное рассеяние света (с длиной волны 5461 Å) растворами полимеров с концентрацией от $0,3 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ г/мл под углами 30, 37,5, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 142,5, 150°. Перед измерением растворы обеспыливали фильтрацией через стеклянный фильтр № 5 непосредственно в измерительную кювету.

Определение предельного значения $[\sim c / I]_{\theta=0}^{c=0}$ проводили по методу Цимма [3]. В виде примера на рис. 1. приведена диаграмма Цимма для четвертой фракции поливинилtrimетилсила.

Как показали, расчеты, молекулярные веса синтезированных полимеров составляют величину порядка $10^5 - 10^6$. Исследование молекулярных весов фракций полимера позволило также определить величину предельной асимметрии рассеяния $[Z]$, второго вириального коэффициента A_2 и оценить среднеквадратичное расстояние между концами полимерной молекулы \bar{h}^2 (предполагается, что полимерная молекула представляет собой клубок).

Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли в циклогексане при 25°. На рис. 2 показана зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов фракций поливинилtrimетилсила с $[\eta] = 1,54$ от концентраций.

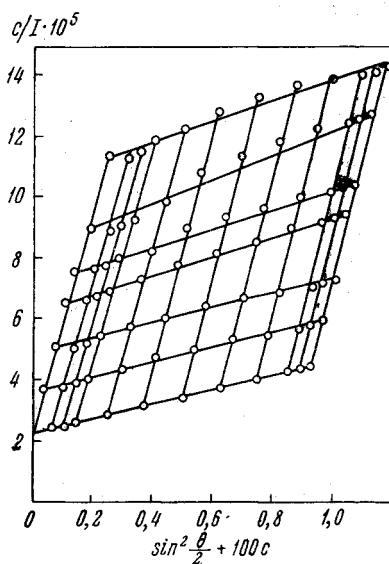


Рис. 1. Диаграмма Цимма для четвертой фракции поливинилtrimетилсила

Таблица 2
Характеристика разбавленных растворов поливинилtrimетилсила в циклогексане

Фракция, №	$[\eta]$	$[\frac{c}{I}]_{\theta=0}^{c=0}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[Z]_{c=0}$	$A_2 \cdot 10^4, \text{ см}^3/\text{г}^2$	$\bar{h}^2, \text{ Å}$	K'
Нефракционированный	1,54	3,6	0,83	1,43	7,02	873	0,34
1	2,37	1,4	2,13	1,52	4,85	1426	0,32
2	1,94	2,0	1,49	1,38	5,70	927	0,33
3	1,85	2,27	1,32	1,36	6,70	898	0,32
4	1,20	4,1	0,73	1,30	8,02	825	0,33
5	0,96	5,1	0,59	1,15	12,00	549	0,38

Из вискозиметрических данных найдена величина K в уравнении Хаггинса [4]: $\eta_{\text{уд}} / c = [\eta] + K'[\eta]^2 c$.

В табл. 2 приведены значения определенных экспериментально и рассчитанных величин, характеризующие разбавленные растворы поливинилtrimetilsiila.

На основании полученных значений характеристической вязкости и средневесового молекулярного веса графическим способом (рис. 3) были

найдены постоянные K и α в уравнении Марка — Хаувинка [5] (полагая, что фракции монодисперсны): $[\eta] = KM^\alpha$, где $K = 0,82 \cdot 10^{-4}$; $\alpha = 0,71$.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать некоторые заключения о размерах и форме молекул поливинилтриметилсилана в растворе в циклогексане, близкие к первоначальным. В частности, из результатов исследования следует, что путем полимеризации винилтриметилсилана в присутствии *n*-бутиллития впервые удалось получить высокомолекулярный полимер с молекулярным весом, превышающим 10^5 . Расстояние между концами полимерной цепи составляет $5 \cdot 10^2$ — $1 \cdot 10^3$ Å; при соответствующих молекулярных весах это приводит к выводу о том, что

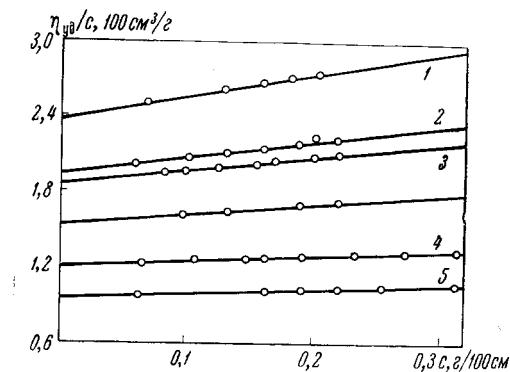


Рис. 2

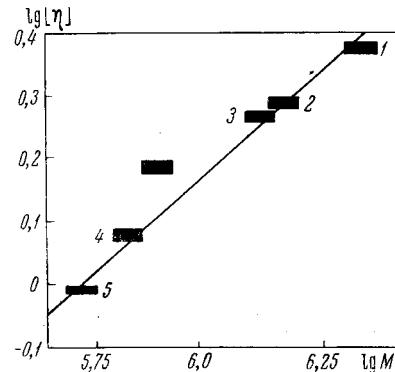


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости разбавленных растворов поливинилтриметилсилана от концентрации

Цифры на кривых обозначают номера фракций

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости от молекулярного веса
Цифры на кривых обозначают исследуемые фракции. Ошибки измерений: для светорассеяния $\pm 7\%$, для вискозиметрии $\pm 2\%$

макромолекула поливинилтриметилсилана в растворе в циклогексане представляет собой клубок. Таким образом, несмотря на большой объем trimetilsilильных заместителей в цепи полимерной молекулы, последняя, однако, сохраняет определенную гибкость, позволяющую ей принимать в растворе клубкообразную форму. Этот вывод подтверждается также величиной $\alpha = 0,71$ в уравнении $[\eta] = KM^\alpha$.

Как известно, значение второго вириального коэффициента зависит от величины молекулярного веса полимера, взаимодействия полимера и растворителя, строения макромолекулы и т. д. В «хороших» растворителях взаимодействие между молекулами растворителя и полимера больше, чем между молекулами полимера, в результате чего молекулярный клубок набухает, и величина A_2 имеет положительное значение [6]; в «плохом» растворителе энергия взаимодействия между растворителем и полимером меньше, чем между молекулами растворителя, а взаимодействие между звенями полимерной цепи будет превышать взаимодействие между полимером и растворителем. В этом случае величина A_2 приближается к нулю [7]. Как следует из табл. 2, второй вириальный коэффициент уменьшается с увеличением молекулярного веса и составляет величины, характерные для растворов полимера в «хороших» растворителях. Это подтверждается также величиной K в уравнении Хаггинса для растворов различных фракций поливинилтриметилсилана в циклогексане ($K = 0,32$ — $0,34$), которая обычно имеет величину $0,2$ — $0,3$ для растворов полимеров в «хороших» растворителях [8].

Выводы

1. Исследованы средневесовые молекулярные веса (методом светорассеяния) и характеристические вязкости ряда фракций поливинилtrimетилсилана. Определено соотношение между характеристической вязкостью и молекулярным весом.

2. Найдено среднеквадратичное расстояние между концами полимерной молекулы, второй вириальный коэффициент и постоянная K для растворов поливинилtrimетилсилана в циклогексане.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
17 VIII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Топчиев, Н. С. Наметкин, Цю Сяо-пэй, С. Г. Дургарьян, Н. А. Кузьмина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1947; Авт. свид. № 162531, 1962; Бюлл. изобретений, 1964, № 10.
2. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, В. С. Хотимский, Высокомолек. соед., 7, 185, 1965.
3. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
4. M. L. Huggins, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2716, 1942.
5. H. Mark, Der feste Körper, Leipzig, 1938; R. Houwink, J. Pract. Chem., 157, 15, 1940.
6. В. Н. Цветков, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 428, 1961.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 160.
8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. «Наука», 1964, стр. 160.

LIGHT SCATTERING AND VISCOSIMETRY OF POLYVINYLTIRIMETHYLSILANE SOLUTIONS

*A. B. Duchkova, N. S. Nametkin, V. S. Khotimskii,
L. E. Gusel'nikov, S. G. Durgar'yan*

Summary

It have been studied molecular weights and solution viscosities of high molecular silikonhydrocarbon polymer (polyvinyltrimethylsilane) prepared in presence of $\text{Li}(n\text{-C}_4\text{H}_9)$ and the relation between them has been found. It has been determined mean square distance between the ends of the polymer molecule, second virial coefficient and Huggens' constant in equation for the polymer solution.