

НЕКОТОРЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИФЕНИЛСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, В. Е. Эскин, О. З. Короткина,
В. И. Пахомов*

Изучение гидродинамических и оптических свойств растворов циклолинейного полифенилсилоксана (ЦЛФС) обнаруживает весьма существенное влияние лестничной молекулярной структуры на характер зависимости его молекулярных параметров от молекулярного веса и прежде всего на степень гибкости цепи [1—4]. В связи с этим представляет интерес сопоставить полученные в цитированных работах результаты с величиной молекулярных параметров ЦЛФС, полученных прямым методом определения размеров и массы макромолекул — светорассеянием. В известных нам предыдущих попытках применить этот метод для изучения свойств ЦЛФС в растворах [5] ограничивались измерениями молекулярного веса M_w , а средние размеры макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ вычисляли затем по величине характеристической вязкости $[\eta]$ и M_w , используя уравнение Флори — Фокса $[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{M}$ с коэффициентом $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$. По вычисленным таким образом значениям $(\bar{h}^2)^{1/2}$ в работе [5] построена для ЦЛФС зависимость $(\bar{h}^2)^{1/2} = f(p^{1/2})$ (p — степень полимеризации), сопоставленная с аналогичной зависимостью для линейного полидиметилсилоксана (ПМС). По наклону прямых графика в работе [5] можно получить, что гибкость цепи ЦЛФС (характеризуемая отношением $(\bar{h}^2)^{1/2}/p^{1/2}$) \sim в 2 раза меньше гибкости цепи ПМС.

Для нефракционированного образца ЦЛФС, полученного описанным ранее методом [6] (фракции этого ЦЛФС изучены в работе [3]), мы измерили рассеяние света его разбавленными растворами в толуоле при 21° (прибор Sofica; инкремент показателя преломления раствора $dn/dc = 0,076$). График двойной экстраполяции результатов измерений ($c \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$) представлен на рисунке. По начальной ординате графика получен $M_w = 5,0 \cdot 10^5$, по начальному наклону $(\bar{R}^2)_z^{1/2} = 490 \text{ \AA}$ (среднеквадратичный радиус инерции $(\bar{R}^2)^{1/2}$ связан с расстоянием между концами клубка соотношением $\bar{h}^2 = 6\bar{R}^2$). Форма зависимости величины $(cH/I_\theta)_{c=0}$ от $\sin^2 \theta/2$ на рисунке указывает, по существующим представлениям [7—9], на полидисперсность образца с соотношением $M_z : M_w : M_n = 3 : 2 : 1$. Поэтому средневесовые размеры клубков ЦЛФС равны $(\bar{h}^2)_w^{1/2} = 980 \text{ \AA}$ (по данным работы [3] коэффициент набухания клубков ЦЛФС в хорошем растворителе $\alpha = 1,06$, т. е. достаточно мал, чтобы полагать $\bar{h}^2 \sim M^{1.0}$). Знание величины проекции повторяющегося звена ЦЛФС на ось цепи $\lambda = 2,5 \text{ \AA}$ [10] позволяет вычислить длину статистического сегмента его макромолекул $A = \bar{h}^2/L = \bar{h}^2 M_0/\lambda M = 200 \text{ \AA}$ (L — длина цепи, $M_0 = 258$ — молекулярный вес повторяющегося звена цепи). Персистентная длина цепи оказывается равной $a_0 = A/2 = 100 \text{ \AA}$, что находится в отличном согласии с данными гидродинамических методов [3] (без учета полидисперсности при расчете величины $(\bar{h}^2)_z^{1/2}$ получилось бы $a_0 = 150 \text{ \AA}$). Таким образом, и по данным светорассеяния гибкость лестничной молекулярной цепи ЦЛФС в ≈ 10 раз меньше, чем у обычных гибкоцепных полимеров типа ПМС. Используя полученное значение $(\bar{h}^2)_w^{1/2}$ и измеренную для образца величину $[\eta] = 1,02 \text{ дL/g}$ в толуоле, можно вычислить для ЦЛФС коэффициент Φ в уравнении Флори — Фокса: $\Phi = [\eta] M_w / (\bar{h}^2)_w^{1/2} = 0,75 \cdot 10^{21}$ [11]. Жесткость молекулярной цепи приводит к значительному понижению величины Φ сравнительно со средним значением $2,1 \cdot 10^{21}$ для гибкоцепных полимеров. Это согласуется с существующими представ-

лениями о влиянии жесткости цепей на величину их характеристической вязкости в растворе [12]. Использование уравнения Флори — Фокса с $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ для вычисления из $[\eta]$ средних размеров жесткоцепных молекул должно, следовательно, приводить к заметной ошибке в определении $(\bar{h}^2)^{1/2}$.

Второй вириальный коэффициент A_2 растворов исследованного образца ЦЛФС в толуоле оказался равным $0,2 \cdot 10^{-4}$. Используя последнюю величину, можно получить $A_2 M / [\eta] = 0,1$ вместо $\approx 1,2$ для гибкоцепных

полимеров. Столь малая величина $A_2 M / [\eta]$ (в термодинамически хороших растворителях) характерна для жесткоцепных полимеров [13] и связана с рыхлостью и частичной протекаемостью их макромолекул [8].

Известно, что температурный коэффициент парциального удельного объема $\alpha = - (1/\bar{v}) (d\bar{v}/dT)$ тесно связан с конформационным состоянием макромолекулы и, в частности, характеризует степень ее внутримолекулярной подвижности [14, 15]. Для большинства гибкоцепных полимеров

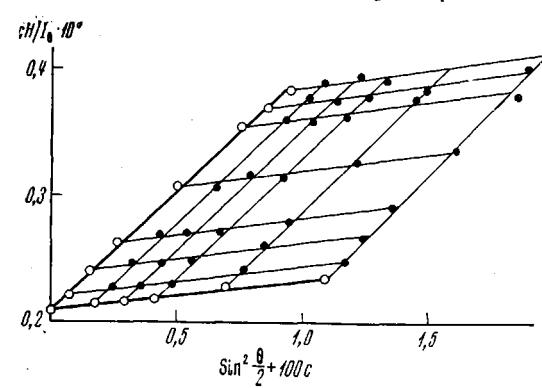


График двойной экстраполяции величины cH/I_0
для ЦЛФС в толуоле

р $\alpha \approx (5-6) \cdot 10^{-4}$, тогда как для жесткоцепного полипептида в спиральной конформации (поли- γ -бензил-L-глутамат) $\alpha = 1 \cdot 10^{-4}$ [14]. Измеренная нами величина α для ЦЛФС в толуоле оказалась равной $4,7 \cdot 10^{-4}$, что значительно превышает α для молекул со спиральной структурой. Полученное для ЦЛФС значение α указывает, что, несмотря на отсутствие вращений в основной цепи лестничной молекулы, она обладает достаточным числом колебательных степеней свободы, обеспечивающих внутримолекулярную подвижность, приближающуюся по своему уровню к внутримолекулярной подвижности в гибкоцепных полимерах.

Выводы

1. Измеренные методом двойной экстраполяции светорассеяния размеры макромолекул циклолинейного полифенилсилоксана (ЦЛФС) свидетельствуют о значительной жесткости его лестничной цепи, что хорошо согласуется с данными гидродинамических методов.

2. Величина коэффициента Флори Φ и отношение $A_2 M / [\eta]$ для растворов ЦЛФС в толуоле значительно меньше, чем у гибкоцепных полимеров.

3. Величина температурного коэффициента парциального удельного объема ЦЛФС в толуоле $\alpha = 4,7 \cdot 10^{-4}$ свидетельствует о наличии значительного числа степеней свободы в лестничной цепи, где отсутствует вращательный механизм подвижности.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
18 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А9, 3, 1967.
2. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штееникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C23, 385, 1968.

3. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, И. Н. Штеникова, Г. И. Охрименко, Л. Н. Андреева, Г. А. Фомин, В. И. Пахомов. Высокомолек. соед., А10, 547, 1968.
 4. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Г. И. Охрименко, И. Н. Штениникоа, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., А12, 1892, 1970.
 5. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 6, 1275, 1281, 1964.
 6. К. А. Андрианов, Г. А. Курakov, Ф. Ф. Сушеникова, В. А. Мягков, В. А. Авилов, Высокомолек. соед., 7, 1477, 1965.
 7. В. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1099, 1948.
 8. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
 9. В. Е. Эскин, Успехи физ. наук, 82, 649, 1964.
 10. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
 11. S. Newman, W. Krigbaum, C. Langier, P. Flory, J. Polymer Sci., 14, 451, 1954.
 12. В. Н. Цветков, Успехи химии, 38, 1674, 1969.
 13. Н. Умакава, J. Chem. Phys., 45, 2606, 1966.
 14. В. Е. Эскин, И. Н. Сердюк, Докл. АН СССР, 179, 1396, 1968.
 15. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., Б11, 645, 1969.
-

УДК 678.028 : 541.127

ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ЦИНКА НА ВУЛКАНИЗАЦИЮ НАСЫЩЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ ДИБЕНЗОТИАЗИЛДИСУЛЬФИДОМ

*А. А. Донцов, А. Г. Пройчева, С. П. Новицкая,
Б. А. Догадкин*

Для вулканизации хлорированных и хлорсульфированных полиолефинов эффективной вулканизующей системой является комбинация окислов металлов и тиазоловых ускорителей серной вулканизации [1]. На основании исследования кинетики реакции хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) с меркаптобензотиазолом (МБТ) и дibenзотиазилдисульфидом (ДБТД) без добавок и в присутствии окислов магния и свинца нами было сделано заключение [2], что тиазолы вступают в непосредственное взаимодействие с хлорсульфоновыми группами и обеспечивают сшивание полимерных молекул. Окислы, по-видимому, участвуют во многих реакциях, вследствие чего оказалось затруднительным выявить их влияние на процессы, приводящие к возникновению поперечных связей. Этих затруднений можно избежать, изучая подобные реакции в полиэтилене (ПЭ). Этот полимер термически стабилен до 290—300°, а его взаимодействие с ДБТД сопровождается образованием в качестве промежуточного продукта дили или полисульфидных бензотиазильных подвесков в полимерных цепях [3], т. е. протекает через те же стадии, что и взаимодействие ХСПЭ с тиазолами [2].

Ниже излагаются результаты исследования влияния окиси цинка на вулканизацию ПЭ с ДБТД без серы и в ее присутствии.

Изучали кинетику вулканизации смесей состава (вес. ч.): 100 ПЭ + 5,0 ДБТД и 100 ПЭ + 5 ДБТД + 1,75 серы без добавок и в присутствии 5 вес. ч. окиси цинка. В некоторых опытах концентрацию ДБТД увеличивали до 16—19 вес. ч. Реакцию проводили в атмосфере азота в запаянных ампулах при 200 и 220° по методике [4]. Полученные образцы анализировали по схеме, описанной в [5].

Как видно из рис. 1, введение окиси цинка не оказывает существенного влияния на характер присоединения серы к полимеру. В смесях ПЭ и ДБТД как с окисью цинка, так и без нее присоединение серы (фрагментов ДБТД) к ПЭ происходит по кривым с максимумом. В смесях ПЭ, ДБТД и серы введение окиси цинка не изменяет порядка реакции, который сохраняется равным 1. Однако окись цинка существенно замедляет присоединение серы. При добавлении окиси цинка к смеси ПЭ и ДБТД максимум на кривой достигается на 90—100 мин. реакции вместо 45 мин. без окиси, а в смеси с элементарной серой константа скорости при 200° умень-