

УДК 541.64:539.107

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА

*К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,
Н. В. Перцова, В. А. Темниковский*

В связи с тем, что синтез линейных полисилоксанов, содержащих наряду с метильными большое количество фенильных групп, представлял определенные трудности, к настоящему времени в литературе мало сведений о гидродинамических параметрах полиметилфенилсилоксанов (ПМФС). В работе [1] рассматриваются физико-химические свойства растворов полиметилсилоксанов, у которых 10% метильных групп заменены на фенильные. У таких ПМФС, как установили авторы, параметры K и a в уравнении Марка — Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^a$ [2] совпадают с теми же параметрами у полидиметилсилоксана (ПДМС). Более подробно термодинамические свойства ПМФС с различным содержанием фенильных групп рассмотрены в работах [3, 4]. В этих работах авторы показали, что введение в полидиметилсилоксановую цепь 5 и 34% фенильных групп приводит к тому, что конформация цепей ПМФС начинает отклоняться от конформации гауссового статистического клубка.

В данной работе рассмотрено поведение в растворе ПМФС, полученного анионной полимеризацией *цис*-изомера 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана при 25° (подробная методика синтеза описана в работе [5]). В цепи такого полимера атом кремния обрамлен метильной и фенильной группами, причем, очевидно, что мягкие условия синтеза, практически исключающие возможность протекания побочных реакций, связанных с отрывом органических радикалов, позволяют предположить, что у каждого атома кремния находится по одной метильной и одной фенильной группе. Ранее было показано [6], что ПМФС, полученный полимеризацией *цис*-изомера trimетилтрифенилциклотрисилоксана, обладает высокой стереорегулярностью. Поэтому такой ПМФС мы будем называть регулярным. В данной работе свойства растворов ПМФС были сравнены со свойствами растворов линейного ПДМС, полученного, как и в случае ПМФС, на аммониевом инициаторе.

Экспериментальная часть

ПМФС был расфракционирован на 18 фракций методом дробной экстракции метанолом из раствора полимера в смеси циклогексан — CCl_4 в соотношении 3 : 1. Для фракций были измерены средневесовые молекулярные веса M_w методом светорассеяния на приборе ФПС-2 под углом 90° в метилэтилкетоне. Инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,16$ (табл. 1). Для всех фракций были измерены значения $[\eta]$ в толуоле при 25° и для отдельных фракций в бензоле при 20 и 25°. Значения $[\eta]$ получены двойной экстраполяцией η_{ud} / c от c и $\ln \eta_{otn} / c$ от c по Хаггинсу и Крамеру [7] (табл. 1). Вязкость измеряли в вискосизметре Уббелоде с висячим уровнем.

ПДМС расфракционирован на 28 фракций и для 11 фракций измерены $[\eta]$ в толуоле при 25° и в бензоле при 20° (табл. 2).

Обсуждение результатов

На рис. 1 приведена кривая молекулярно-весового распределения (МВР) ПМФС (конверсия 92%). Коэффициент полидисперсности, рассчитанный из этой кривой, оказался равным $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 314\,000 / 302\,500 = 1,04$. У ПДМС, полученного на том же инициаторе, при конверсии 61% значение \bar{M}_w / \bar{M}_n , рассчитанное тем же путем, равно 1,49 [8]. Низкие значения коэффициентов полидисперсности можно объяснить тем, что, ве-

Таблица 1

[η] и \bar{M}_w фракций ПМФС и ПДМС

Σf_i	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η], дл/г		
		толуол 25°	бензол	
			20°	25°
П М Ф С				
0,009	—	0,24	—	—
0,04	157,0	—	—	—
0,10	165,5	0,80	1,04	1,09
0,14	—	0,81	1,20	1,48
0,17	212,0	1,01	1,15	—
0,23	—	1,10	—	—
0,30	—	1,12	—	1,48
0,36	231,0	1,15	—	1,57
0,42	—	1,16	1,42	1,55
0,49	263,0	1,18	—	1,46
0,54	275,0	1,20	1,43	1,50
0,60	288,0	1,21	1,45	—
0,69	295,0	1,23	1,46	—
0,77	314,0	1,25	—	1,47
0,82	302,0	1,39	—	—
0,85	341,0	1,43	—	—
0,90	366,0	1,46	1,47	1,41
1,00	378,0	1,70	1,95	1,75
П Д М С				
—	147,0	0,66	0,68	0,61
—	162,5	0,70	0,64	0,60
—	175,5	0,74	0,67	0,59
—	196,0	0,76	0,69	0,62
—	282,0	1,01	0,81	0,83
—	299,0	1,12	1,14	0,94
—	291,5	1,20	0,95	—
—	311,5	1,32	—	1,08
—	321,5	1,46	1,32	—
—	332,0	1,54	—	1,17
—	564,0	2,08	1,71	1,71

Таблица 2

Значения σ и b ПДМС

Автор	σ	b
Наши данные по Фиксману — Штокмайеру	1,46	8,25
Данные Флори [10]	1,38	8,94
Данные Поддубного [3, 4]	1,41	—
Наши данные по Курата	2,14	24,46
Наши данные по Берри	1,78	10,04

роятно, в процессе полимеризации рост макромолекул цепи происходит по механизму анионной полимеризации практически без побочных реакций. Полидисперсность таких полимеров в значительной степени определяется скоростью инициирования. При больших степенях завершенности реакции, как было нами ранее показано на примере ПМДС [8], процессов, приводящих к разветвлению макромолекул полимера, не наблюдается. Эти результаты можно рассматривать как свидетельство того, что при тех степенях конверсии, при которых были получены исследованные в данной работе полимеры, побочные процессы не нарушают рост линейных живых цепей.

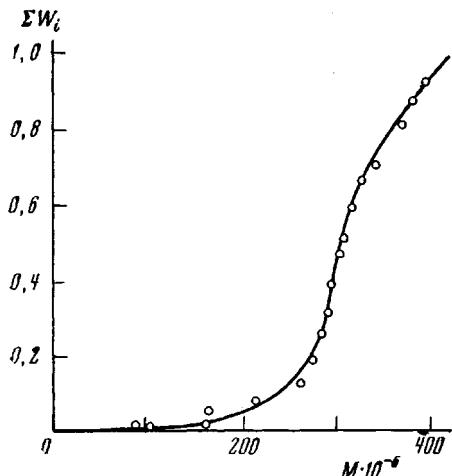


Рис. 1. Кривая молекулярно-весового распределения ПМФС

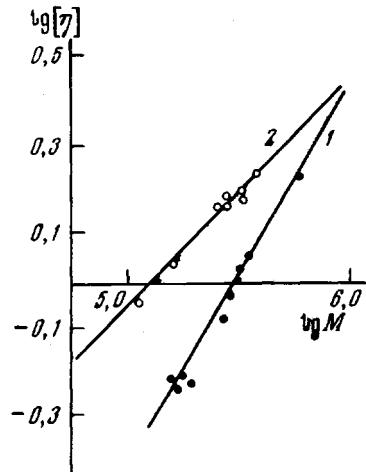


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ПДМС (1) и ПМФС (2) в бензоле при 25°

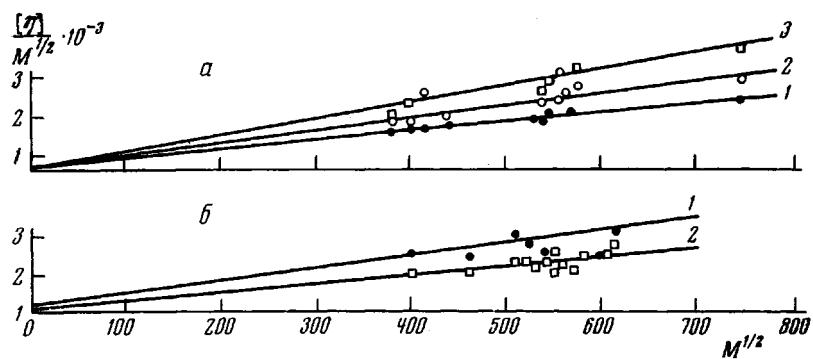


Рис. 3. Зависимость $[\eta] / M^{1/2}$ от $M^{1/2}$ для ПДМС (а) и ПМФС (б) в бензоле, 20° (1), толуоле, 25° (2) и гептане, 20° (3)

Сопоставление графиков зависимости $[\eta]$ от молекулярного веса ПДМС и ПМФС (табл. 1, рис. 2) свидетельствует о том, что при одном и том же молекулярном весе в бензоле и в толуоле при 25° вязкость раствора ПМФС больше, чем вязкость раствора ПДМС. В то же время показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка в случае ПМФС ниже, чем у ПДМС.

Влияние фенильных групп на свойства полимерного клубка полисилоксановой цепи может проявляться прежде всего в увеличении термодинамической жесткости цепи. Мы сопоставили значения конформационных параметров ПДМС и ПМФС: эффективную длину звена $b = [\bar{h}_0^2/n]^{1/2}$ и фактор жесткости $\sigma = [\bar{h}_0^2/\bar{h}_1^2]^{1/2}$, где \bar{h}_0^2 и \bar{h}_1^2 — среднеквадратичные

расстояния между концами свободно сочлененной цепи и реальной цепи в θ -условиях соответственно; $n = M/m$ — число звеньев в полимерной цепи, M — молекулярный вес полимера, m — вес элементарного звена.

Ранее в работах [9, 10] было показано, что в исследованном диапазоне молекулярных весов поведение макромолекул ПДМС в растворе соответствует поведению непроницаемых клубков с гауссовым распределением звеньев. В связи с тем, что выбор θ -условий представляет определенные трудности, мы предприняли попытку оценить невозмущенные размеры макромолекул ПДМС, используя широко применяемые в последнее время

Таблица 3
Значения a , $K \cdot 10^4$ и Z для ПДМС и ПМФС

Полимер	Бензол						Толуол			θ -условия	
	20°			25°			Толуол				
	a	$K \cdot 10^4$	Z	a	$K \cdot 10^4$	Z	a	$K \cdot 10^4$	Z	a	$K \cdot 10^4$
ПДМС	0,79	0,43	0,45	0,84	0,24	0,42	0,92	0,11	0,77 *	0,5	8,5
ПМФС	0,57	11,06	0,33	0,47	37,84	0,33	0,78	0,67	0,50	0,5	10,6

* Значение Z в толуоле, установленное нами для ПДМС, совпадает со значением Z , найденным в работе [14].

соотношения Фиксмана — Штокмейера [11], Курата [12] и Берри [13]. Как видно из табл. 2, значения a и b , рассчитанные из соотношения Фиксмана — Штокмейера (рис. 3), хорошо согласуются с литературными данными [4, 14]. Значения, полученные из уравнения Курата и Берри, находятся в меньшем согласии с литературными данными. Поэтому для оценки параметров невозмущенных макромолекул ПДМС и ПМФС мы использовали соотношение Фиксмана — Штокмейера (рис. 3)

$$[\eta] = K_0 M^{1/2} + 0,51 \Phi_0 B M \quad (2)$$

При этом при переходе от ПДМС к ПМФС нами было получено увеличение фактора σ от 1,46 до 1,62, а фактора b — от 8,25 до 11,95 Å. Следовательно, замена в макромолекуле ПДМС 50% метильных групп на фенильные сопровождается увеличением жесткости макромолекулы.

Однако значение коэффициента a в уравнении Марка — Хаувинка, характеризующего взаимодействие полимер — растворитель для гауссовых клубков, и соответственно, значение параметра Z , характеризующего число столкновений звеньев цепи в пределах клубка в единице объема, уменьшается при переходе от ПДМС к ПМФС (табл. 3, рис. 3).

Такое уменьшение значения a при введении в полисилоксановую цепь объемных фенильных группировок наблюдалось и ранее у полидифенилдиметилсилоксана, полученного сополимеризацией октафенилциклотетрасилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном в присутствии инициатора KOH [3, 4]. Авторы объяснили это явление тем, что дифенильные звенья хорошо растворимые в исследуемом растворителе (бромбензол), плохо совместимы с диметилсилоксановыми звеньями, поэтому фенильные звенья как бы «выдавливаются» в наружные слои молекулярного клубка и, таким образом, объемные эффекты, определяющие внутримолекулярное взаимодействие сегментов цепи и их межмолекулярное взаимодействие, оказываются разными.

Аналогичное уменьшение параметров a в уравнении Марка — Хаувинка наблюдалось также и для карбоцепных полимеров. В частности, для эфиров полиметакриловой кислоты значения a в ряду полиметил-, этил-, бутил-, гексилметакрилатов имеют значения 0,72, 0,79, 0,81 и 0,78 [15—18].

В то же время, величина статистического сегмента цепи в этом ряду монотонно увеличивается.

В нашем случае, при переходе от ПДМС к ПМФС эффективная длина звена b и фактор σ увеличиваются, а параметр β , характеризующий эффективный исключенный объем полимера в растворе уменьшается.

Растворитель	бензол, 25°	толуол, 25°
β для ПДМС	0,94	2,54
β для ПМФС	0,53	1,73

Следовательно, в таких растворителях, как бензол и толуол, макромолекулы ПМФС более компактно упакованы, чем макромолекулы ПДМС.

На основании проведенного эксперимента можно сделать заключение, что за уменьшение параметра a в уравнении Марка — Хаувинка, при переходе от ПДМС к ПМФС в бензole и толуоле, т. е. в растворителях, близких по природе к макромолекулам исследуемого полимера, ответственны, в основном, объемные эффекты. По-видимому, увеличение взаимодействия ближнего порядка, увеличивая длину статистического сегмента, естественно уменьшает число сегментов в цепи. За счет этого, при равных степенях полимеризации, уменьшается влияние взаимодействия дальнего порядка на величину $[\eta]$, поскольку фактор исключенного объема, характеризующий это явление, зависит от числа сегментов в цепи: $N : a \sim N^e$, где N — число сегментов в цепи, a — фактор набухания.

Выходы

Показано, что при замене в полидиметилсилоксане 50% метильных групп у атома кремния на фенильные увеличивается жесткость макромолекулы, но уменьшается значение параметра a в уравнении Марка — Хаувинка.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Сказка, М. Г. Шалтыко, Высокомолек. соед., 2, 572, 1960.
2. R. Houwink, Prakt. Chem., 157, 15, 1940.
3. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. Г. Карташева, Докл. АН СССР, 166, 1132, 1966.
4. И. Я. Поддубный, Е. Г. Эренбург, Г. К. Карташева, Е. О. Осицкая, International Symposium on Organosilicon Chemistry, Prague, 1965, p. 143.
5. К. А. Андрианов, В. А. Темниковский, Л. М. Ханашвили, Н. А. Ляпина, Докл. АН СССР, 189, 311, 1969.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, В. И. Пахомов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., A9, 3, 1967.
7. T. Sakai, J. Polymer Sci. 6, A-2, 1659, 1968.
8. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A12, 1001, 1970.
9. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 2, 1786, 1960.
10. P. J. Flory, S. Mendelkern, J. B. Kinsinger, W. Schultz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3364, 1952.
11. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.
12. H. Inagaki, H. Sutuki, M. Kurata, Makromolek. Chem., 87, 268, 1965.
13. G. C. Berry, J. Polymer Sci., B4, 161, 1966.
14. N. Kuwahara, J. Okagawa, M. Kaneko, J. Polymer Sci., 7, A-2, 543, 1969.
15. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1725, 1962.
16. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 4863, 1961.
17. H. L. Hunt, S. Newmann, H. A. Scherada, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1287, 1956.
18. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chimica e industria, 40, 263, 1958.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLYMETHYLPHENYLSILOXANE

*K. A. Andrianov, S. A. Pavlova, I. I. Tverdokhlebova,
N. V. Pertsova, V. A. Temnikovskii*

Summary

The behavior in solution of linear polymethylphenylsiloxane obtained by anionic polymerization of *cis*-1,3,5-triphenylcyclotrisiloxane has been studied. The properties of polymethylphenylsiloxane in toluene and benzene solutions are compared with those of linear polydimethylsiloxane. It has been found that the substitution in a polydimethylsiloxane macromolecule of 50% methyl groups by phenyl groups makes it more rigid. However, in benzene and toluene the value of the parameter a in the Mark — Houwink equation decreases due to a decrease of the apparent excluded volume of polymethylphenylsiloxane in these solvents.
