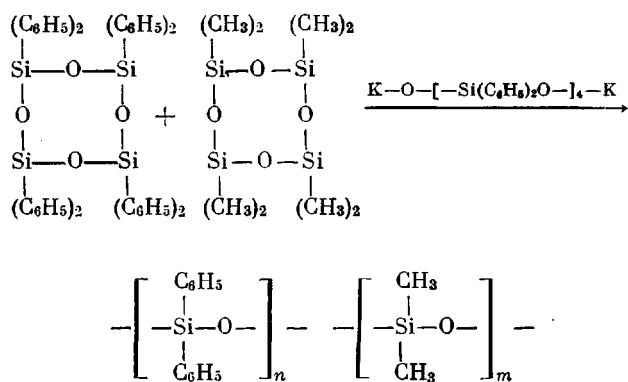


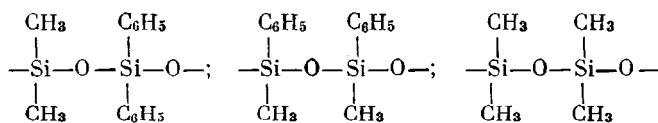
**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИДИФЕНИЛДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

*К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,
Т. А. Ларина, Г. Ф. Саблина, И. К. Кузнецова*

В данной работе рассматриваются свойства полидифенилдиметилсилоксанов (ПДФДМС), полученных сополимеризацией октафенил (I) - и октаметилциклосялоксанов (II) по схеме



Такая сополимеризация I и II в присутствии анионных катализаторов могла привести к образованию сополимера со статистическим распределением дифенилсилоксанных и диметилсилоксанных звеньев в макромолекуле полимера. Подобному распределению звеньев в макромолекуле должна способствовать реакция передачи цепи с разрывом, которая может иметь место при анионной полимеризации органоциклосялоксанов. Это было косвенно подтверждено при исследовании механических и физических свойств сополимеров, содержащих наряду с диметилсилоксизвеньями в макромолекуле небольшое количество дифенилсилоксигрупп [1]. Представляло интерес изучить гидродинамические свойства ПДФДМС, содержащих 30 (ПДФДМС-30) и 50% (ПДФДМС-50) дифенилсилоксигрупп и установить влияние строения макромолекулы на указанные свойства. Свойства такого статистического ПДФДМС были сравнены со свойствами стереорегулярного полиметилфенилсилоксана (ПМФС), полученного полимеризацией *цис*-триметилтрифенилциклотрисилоксана и со свойствами полидиметилсилоксана. Элементарное звено каждого, соответственно, имеет вид



Экспериментальная часть

ПДФДМС-30 был расфракционирован на 13 фракций в системе бензол — метанол при 20°; ПДФДМС-50 — на 16 фракций в системе растворитель (четыреххлористый углерод : циклогексан в соотношении 1 : 3) — осадитель (метанол) при 20° (табл. 1).

Таблица 1

[η] и \bar{M}_w фракций ПДФДМС-30, ПДФДМС-50 и ПДМС

Фракция, №	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	[η] _{20°} в гептане	[η] _{25°} в бензоле	[η] _{25°} в толуоле
ПДФДМС-30				
1	130	0,47	0,66	—
2	178	0,76	1,15	0,90
3	—	0,82	1,29	1,22
4	195	0,94	1,60	—
5	—	1,06	—	—
6	326	1,07	0,71	1,02
7	326	1,10	1,86	1,18
8	355	1,32	2,75	1,28
9	435	1,70	—	—
10	521	2,02	2,30	1,98
11	575	2,40	3,57	—
12	980	—	3,63	3,35
13	1953	—	4,80	2,66
ПДФДМС-50				
1	100	—	0,43	—
2	105	—	0,45	—
3	140	—	0,49	0,55
4	126	—	0,55	0,48
5	—	—	0,58	0,47
6	181	—	0,69	0,54
7	173	—	0,71	—
8	—	—	0,71	0,67
9	272	—	0,95	—
10	267	—	0,96	0,87
11	273	—	0,97	0,95
12	298	—	0,98	—
13	288	—	1,01	0,89
14	427	—	1,35	1,30
15	433	—	1,37	1,30
16	472	—	1,68	1,41
ПДМС				
1	147	0,71	0,61	—
2	175	0,81	0,59	—
3	162	0,92	0,60	—
4	196	1,05	0,62	—
5	282	1,29	0,83	—
6	291	1,39	—	—
7	296	1,51	—	—
8	299	1,52	0,94	—
9	311	1,73	1,08	—
10	332	1,87	1,17	—
11	321	2,06	—	—
12	564	2,56	1,71	—

Для фракций были измерены средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w на приборе ФПС-4 в метилэтилкетоне при 20°. Инкремент показателя преломления dn/dc для ПДФДМС-30 — 0,11; для ПДФДМС-50 — 0,135 (синяя линия). Для ПДФДМС-30 измерены значения характеристической вязкости [η] в гептане при 20°, бензоле и толуоле при 25°. Для ПДФДМС-50 значения [η] были установлены в бензоле и толуоле при 25°; ПДФДМС-50 в гептане не растворялся. Для полидиметилсилоксанов (ПДМС) вязкость была измерена в гептане (табл. 1). Для установления значения [η] проводили двойную экстраполяцию значений приведенной вязкости $\eta_{\text{сп}}/c$ от концентрации c и логарифма приведенной $\lg \eta_{\text{сп}}/c$ вязкости от c на бесконечное разбавление по Хаггинсу и Крамеру. Вязкость измеряли в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем. Данные по измерениям [η], \bar{M}_w , для полиметилфенилсилоксана приведены в работе [2].

Результаты и их обсуждение

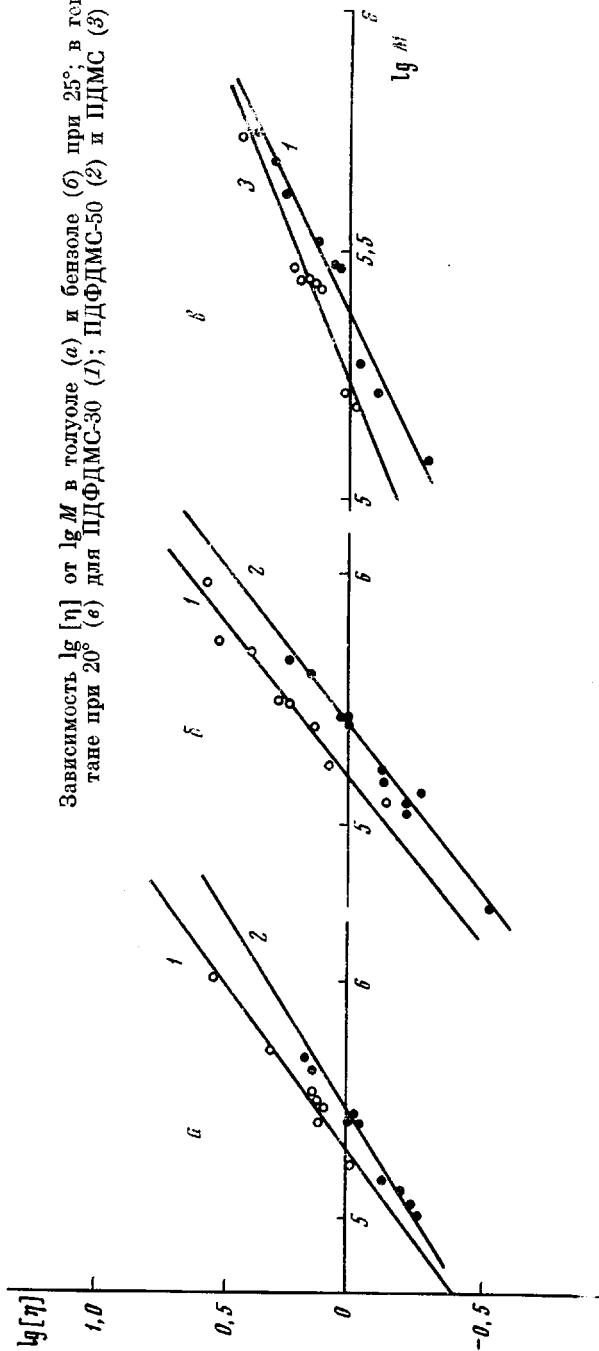
Сополимеризация циклов I и II приводит к получению полимеров, свойства которых в растворе отличаются от свойств ПМФС регулярного строения и ПДМС. Для оценки влияния взаимного расположения фенильных и метильных групп на конформацию макромолекул ПДФМС в растворе было изучено их поведение в бензоле, толуоле, гептане. Как видно из рисунка и табл. 2, значение параметра a в уравнении Марка — Хаувинка в бензоле и толуоле уменьшается при переходе от ПДМС к ПДФДМС-30 и ПДФДМС-50, как и в случае регулярно построенного полимера, однако в гептане значение a увеличивается в том же диапазоне молекулярных весов. При этом параметр z , характеризующий число столкновений звеньев цепи в единице объема, становится меньше соответствующих значений для ПДМС (табл. 3). Оценка величины параметра z , а также параметра термодинамической жесткости $\sigma = [\bar{h}_0^2 / h_f^2]^{1/2}$ была осуществлена на основании данных, полученных при экстраполяции на θ -условия по методу Фиксмана — Штокмайера:

$$[\eta]/M^{1/2} = \Phi_0 [\bar{h}_0^2/M]^{1/2} + 0,51\Phi_0 B \cdot M^{1/2}, \text{ где } B = z [\bar{h}_0^2/M]^{1/2} [3/2\pi]^{-1/2} \cdot M^{-1/2}; \quad \Phi_0 — \text{константа Флори.}$$

Результаты этой оценки показали, что так же, как и в случае регулярно построенного ПМФС, введение в цепь фенила в качестве заместителя вызывает увеличение термодинамической жесткости цепи и соответственно уменьшение величины z .

Значения параметров b и σ для ПДМС и ПДФМС приведены ниже.

Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ в толуоле (a) и бензole (б) при 25°; в гептане при 20° (в) для ПДФДМС-30 (1); ПДФДМС-50 (2) и ПДМС (3)



Полимер	ПДМС	ПДФДМС-50 статистиче- ский
b^*	8,25	11,87
σ	1,46	1,61

Если сравнить свойства статистического ПДФДМС-50 со свойствами регулярного ПМФС-50, то, как видно из табл. 3, эффективный исключенный объем β , занимаемый макромолекулами этих полимеров в бензоле и толуоле, и параметр a в уравнении Марка — Хаувинка существенно отличны, хотя параметры жесткости этих полимеров практически не отличаются друг от друга: для ПДФДМС $\sigma = 1,61$; для ПМФС — 1,62. Кроме того, у статистического ПДФДМС-50 значение параметра z в бензоле при 25° больше, а удельный парциальный объем v_p и dn/dc меньше, чем у ПМФС регулярного строения. Параметр a в уравнении Марка — Хаувинка также увеличивается от 0,47 для регулярного ПМФС до 0,78 для статистического ПДФДМС. Однако при замене бензола на толуол, т. е. при введении метильной группы в молекулу растворителя, мы имеем обратную картину (табл. 2). Причина этого явления будет предметом дальнейшего исследования.

Таблица 2

Значение параметров $[\eta]$ и K для ПДМС и статистических ПДФДМС-50 и ПДФДМС-50

Растворитель	ПДМС		ПДФДМС-50		ПДФДМС-50	
	a	$K \cdot 10^{-4}$	a	$K \cdot 10^{-4}$	a	$K \cdot 10^{-4}$
Бензол, 25°	0,84	0,24	0,80	0,68	0,78	0,55
Толуол, 25°	0,92	0,11	0,80	0,52	0,68	0,69
Гептан, 20°	0,82	0,50	0,98	0,005	Не растворяется	

Таблица 3

Значение параметров a , β , z , v_p и dn/dc в бензоле при 25° для различных полимеров

Полимер	β	z	v_p	a	dn/dc в метил-этилкето-не (синяя линия)
ПДМС	0,94	0,42	0,822	0,84	—
ПДФДМС-50, статистический	0,86	0,39	0,835	0,78	0,135
ПМФС-50, регулярный	0,53	0,33	0,880	0,47	0,160

Таким образом, характер распределения боковых заместителей вдоль цепи макромолекулы оказывает существенное влияние на гидродинамические свойства полимера даже при одном и том же общем содержании фенильных заместителей и соответственно при одних и тех же параметрах термодинамической жесткости цепи.

Выводы

Показано, что с увеличением содержания фенила у атома кремния жесткость макромолекул статистического полидифенилдиметилсилоксана увеличивается, а показатель степени в уравнении Марка — Хаувинка уменьшается по сравнению с полидиметилсилоксаном.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 XII 1970

* $b = [\bar{h}_0^2 / n]^{1/2}$ — эффективная длина звена; $\sigma = [\bar{h}_0^2 / \bar{h}_f^2]^{1/2}$, где $[\bar{h}_0^2]$ — среднеквадратичное расстояние между концами реальной цепи в θ -условиях; $[\bar{h}_f^2]$ — среднеквадратичное расстояние между концами свободносочлененной цепи; n — число звеньев цепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андреев, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. К. Годовский, И. К. Кузнецова, Д. Я. Цванкин, В. А. Москаленко, Л. И. Кутейников, Высокомолек. соед., А12, 1268, 1970.
2. К. А. Андреев, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, В. А. Темниковский, Высокомолек. соед., А14, № 8, 1972.

УДК 541.64 : 547.469

РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ ХЮККЕЛЯ ВОЗМОЖНОСТИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОГО РАСПАДА ТИУРАМА

А. О. Литинский, Р. Ш. Френкель, Т. И. Есина

Исследование механизма свободно-радикального распада тетраметилтиурамдисульфида (тиурама) методом ЭПР проведено в работе [1]. Предполагается, что тиурам распадается преимущественно по S—S-связи и с меньшей вероятностью — по C—S-связи. Для уточнения этих данных была рассчитана электронная структура тиурама *.

Был использован полуэмпирический вариант метода молекулярных орбиталей — расширенный метод Хюккеля [4]. Учитывались все валентные атомные орбитали (АО) S и P типа. Необходимые потенциалы ионизации валентных состояний рассчитывали по работе [5]. Экспоненты для АО слейтеровского типа взяты из работы [6] (таблица); конфигурация тиурама описана в работе [7].

Электронные заряды Q на атомах серы, образующих S—S-связь, равны 0,236; электронные заселенности ρ этой связи — 0,612; Q на углеродных атомах связи C—S — 0,62; ρ этой связи — 0,84.

Сравнение электронных зарядов и заселеностей связей S—S и C—S подтверждает данные работы [1], ибо связь S—S является более слабой, чем связь C—S. Возможности разрыва связи C—S препятствует также электростатическое притяжение атомов вследствие отличия их электронных зарядов. В случае же связи S—S возможно только отталкивание между атомами среды. Разумеется, эти данные справедливы только в случае распада в неполярных средах.

Слейтеровские экспоненты и потенциалы ионизации валентных состояний атомов

Атом	Тип АО	Слейтеровская экспонента	Потенциал ионизации, эв
C	2S	1,608	21,34
	2P	1,568	11,54
N	2S	1,923	27,51
	2P	1,917	14,34
	3S	2,122	21,05
	3P	1,827	12,49
H	1S	1,00	13,60

Выходы

Произведен расчет электронной структуры молекулы тиурама, и сделан вывод о большей вероятности свободно-радикального распада тиурама по S—S-связи.

Всесоюзный научно-исследовательский
и конструкторско-технологический
институт резиновой промышленности

Поступила в редакцию
28 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Манько, С. М. Кавун, Е. А. Ильина, В. А. Шершнев, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., Б11, 447, 1969.
2. Г. И. Каган, Г. М. Каган, И. Н. Фундильер, Теоретич. и эксперимент. химия, 3, 444, 1967.

* Вычисления проводили на ЭВМ БЭСМ-4 ВЦ АН Литовской ССР по программам [2, 3]. Авторы благодарны Л. М. Балевичусу, принимавшему участие в расчетах, а также З. В. Звонковой за консультацию по некоторым вопросам.