

оказывается существенно ниже, чем 0,01 моль/моль ПЭГА, при которой дана их первоначальная оценка (табл. 1). По характеру влияния на энергию  $E_a$  и энтропию активации  $-\Delta S$  смешанные аддукты оказались совершенно аналогичными индивидуальным аддуктам.

Результаты работы показывают, что воздействие на характер органического окружения центрального иона металла позволяет эффективно и направленно влиять не только на абсолютный уровень каталитической активности, но и на такие важные детали процесса, как энергия и энтропия активации, а также температурный коэффициент скорости реакции.

Институт химии  
АН МолдССР

Поступила в редакцию  
26 IX 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Марченко, Д. Г. Багыр, М. С. Федосеев, В. Т. Балан, Высокомолек. соед., А14, 459, 1972.
2. Д. Г. Багыр, В. Т. Балан, Г. Н. Марченко, Изв. АН МолдССР, серия биол. и химич. н., 1973, № 1, 61.
3. Г. Н. Марченко, Д. Г. Багыр, М. С. Федосеев, Н. С. Мицул, Х. Ш. Харитон, Высокомолек. соед., А13, 1532, 1971.
4. Г. К. Боресков, Сб. 100 лет периодического закона химических элементов, «Наука», 1971, стр. 231.
5. S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals, New York - London, 1970, p. 124.
6. Л. Орсел, Введение в химию переходных металлов, «Мир», 1964, стр. 98.
7. Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 9, 766, 1954.
8. И. В. Версукер, Строение и свойства координационных соединений, Введение в теорию, «Химия», 1971, стр. 197.
9. Дж. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968, стр. 18, 137.

УДК 541.64:547.1'28:539.26

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАРИЛАЛКИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

**Б. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Д. Я. Цванкин,  
В. С. Папков, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев,  
М. Н. Ильина, Н. Н. Макарова**

Значительный интерес при исследовании жесткоцепных полимеров представляет выяснение особенностей упаковки их жестких макромолекул. Как известно, одним из типов жесткоцепных полимеров являются лестничные полиорганосилоксановые полимеры — полифенилалкилсилсесквиоксаны (ПААССО). Макромолекуле полифенилсилсесквиоксана — полимера, полученного первым среди ПААССО на основе главным образом стерических соображений, а также на основе анализа УФ-спектров, — была приписана двухцепочечная *цис*-синдиотактическая структура [1—3]. Подобная структура была принята и для макромолекул других ПААССО [4], полученных впоследствии. Подтверждением жесткой лестничной структуры макромолекул этих полимеров могут служить результаты динамооптического и вискозиметрического исследований их растворов [5, 6]. Предварительные исследования показали, что все ПААССО являются аморфными полимерами. Однако было найдено, что они склонны к определенной степени молекулярного упорядочения, свидетельством чему явилось обнаружение различных надмолекулярных структур в пленках этих полимеров, полученных из некоторых растворов [7—9].

Нам представлялось интересным попытаться рентгенографически проследить изменение упаковки жестких лестничных макромолекул ПААССО в зависимости от вида боковых групп, обрамляющих полисилсесквиоксанный скелет макромолекул, а также от характера их надмолекулярной агрегации.

Таблица 1

Характеристика исследуемых полимеров

Шифр полимера	Полимер	$[\eta]_{20^\circ}$ в бензоле	Межплоскостное расстояние, Å	
			$d_1$	$d_2$
1	Полифенилсилсесквиоксан	1,4	12,3	4,6
2	Полифенилизобутилсилсесквиоксан $C_6H_5 : \text{изо-}C_4H_9 = 3 : 1$	2,5	11,5	4,6
3	Полифенилизобутилсилсесквиоксан $C_6H_5 : \text{изо-}C_4H_9 = 1 : 1$	1,5	11,5	4,6
4	Полифенилизоамилсилсесквиоксан $C_6H_5 : \text{изо-}C_5H_{11} = 1 : 1$	1,5	12,6	4,6
5	Полифенилизогексилсилсесквиоксан $C_6H_5 : \text{изо-}C_6H_{13} = 1 : 1$	0,7	12,3	4,6
6	Полифенил-( <i>m</i> -гексил)силсесквиоксан $C_6H_5 : \text{н-}C_6H_{13} = 1 : 1$	0,1	12,6	4,6
7	Поли-( <i>m</i> -хлорфенил)силсесквиоксан	3,0	13,5	4,3
8	Полиизобутиленсилсесквиоксан	1,4	13,4	4,5
9	Олигомер полифенилсилсесквиоксана (димер тетрагидрокситетрафенилциклосилсесквиоксана $T_4$ )	0,03	11,8	4,7
10	Олигомер полифенилизобутилсилсесквиоксана $C_6H_5 : \text{изо-}C_4H_9 = 1 : 1$	0,05	11,5	4,7

Примечание.  $d_1$  и  $d_2$  вычислены исходя из значений углов, соответствующих максимумам интенсивности гало; третье слабое гало  $d_3 = 8,0$  (для 8—10) связано, по-видимому, с расстоянием между атомами хлора в макромолекуле полимера.

Объектами исследования служили различные ПААССО (табл. 1) в виде хлопьевидного осадка, полученного при осаждении полимеров из бензольного раствора метанолом, и пленок, полученных из бензольных и хлороформных растворов. Для проведения рентгенографического исследования были использованы как фотографический, так и ионизационный способы регистрации. Для монохроматизации при съемке дифрактограмм использовали двойной фильтр. К сожалению, исследованные полимеры не удалось ориентировать в достаточной степени, чтобы можно было провести их детальное рентгенографическое исследование. Наличие же всего двух аморфных гало (см. ниже) чрезвычайно затрудняет количественный структурный анализ полимеров по кривым радиального распределения интенсивности рассеяния рентгеновых лучей. Поэтому мы ограничились только качественным сравнением рентгенограмм ПААССО.

Характерной особенностью рентгенограмм всех исследованных ПААССО (независимо от вида образца) является наличие двух гало (рис. 1). Первое гало — очень резкое и интенсивное (подобное первому рефлексу на рентгенограмме кристаллического октафенилоктасилсесквиоксана  $T_8$ ) находится при величинах  $2\theta \sim 6,5-8^\circ$ . Второе гало, значительно более слабое и размытое, появляется при  $2\theta \sim 18-20^\circ$ . Исходя из положения гало, нами были вычислены величины средних расстояний  $d_1$  и  $d_2$  ( $2d \sin \theta = \lambda$ ) (табл. 1) (рис. 1, см. вклейку к стр. 158).

Известно, что первое аморфное гало характеризует межцепное расстояние в полимере. Ориентация первого гало на экватор на рентгенограммах пленок ПААССО, ориентированных в парах бензола, также может служить подтверждением того, что значение  $d_1$  является характеристикой межцепного расстояния в ПААССО. Узость первого гало означает, что распределение по межцепным расстояниям в этих полимерах является также узким.

\* Вид первого гало позволяет считать, что исследуемые полимеры находятся в мезоморфном состоянии.

К статье П. Г. Матвеевой и др.



К статье К. А. Андрианова, к стр. 208

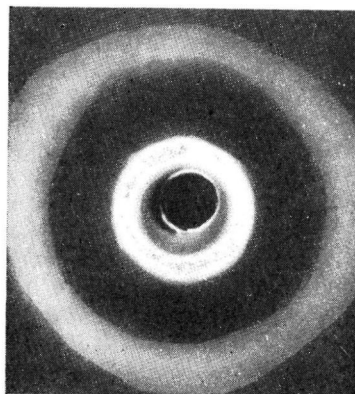


Рис. 1. Рентгенограмма полифенил-силсесквиоксана

Это можно легко объяснить, проведя анализ молекулярных моделей. Такой анализ показывает, что макромолекулы ПААССО имеют жесткий палочкообразный скелет, допускающий лишь небольшое закручивание макромолекулы вокруг ее продольной оси. Конформация такой макромолекулы и соответственно диаметр ее поперечного сечения являются практически постоянными. Поэтому, естественно, и межцепное расстояние  $d_1$  должно быть в значительной степени постоянным. Интересно отметить, что рентгенограммы с первым резким гало имеют не только высокомолекулярные, но и низкомолекулярные полисилсесквioxаны (олигомеры 9 и 10, табл. 1).

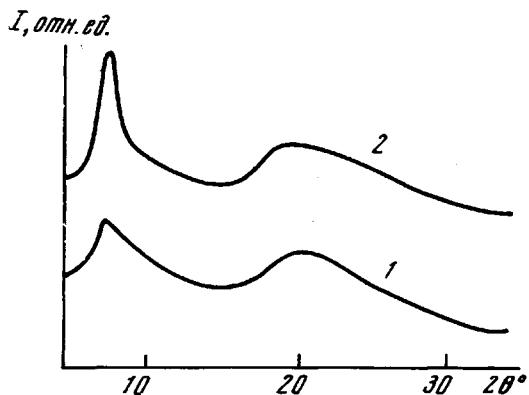


Рис. 2. Дифрактограммы прозрачной (1) и мутной (2) пленок полифенилсесквioxана; кривая 2 произвольно поднята над кривой 1

Первое из этих веществ представляет собой димерный продукт конденсации тетрагидрокситетрафенилтетрасилсесквioxана, т. е. является моделью звена ПААССО, второе же, согласно данным элементного анализа, не содержит OH-групп и поэтому должно представлять собой две клеткоподобные силсесквioxановые структуры, соединенные небольшим фрагментом полисилсесквioxановой цепи, содержащей  $\sim 8$  звеньев  $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Из этого следует, что узость первого гало, характеризующего межцепные расстояния, обуславливается жесткой конформацией молекул. Естественно предположить, что особенности расположения макромолекул друг относительно друга будут определяться условиями оптимальной упаковки боковых алкильных и арильных групп и, в частности, будут зависеть от размера этих групп. Действительно, анализ межцепных расстояний показывает, что их значения находятся в непосредственной связи с размером и гибкостью алкильных и арильных групп. Так, замена части фенильных групп на изобутильные приводит к некоторому сближению цепей (на  $\sim 1 \text{ \AA}$ ). Введение же алкильных групп с большим объемом, наоборот, удаляет цепи друг от друга. Максимальное расстояние между цепями макромолекул наблюдается в случае изобутиленовой и *m*-хлорфенильной групп у атома кремния ( $d_1 \sim 13,5 \text{ \AA}$ ). Сопоставление межцепных расстояний со значениями диаметра поперечного сечения моделей макромолекул ПААССО показывает, что эти величины практически равны (с точностью до  $1 \text{ \AA}$ ). Из этого, в свою очередь, следует, что макромолекулы упакованы таким образом, что они не входят в глубокое «зацепление» друг с другом боковыми группами, а практически только соприкасаются. Максимальное «зацепление» наблюдается, по-видимому, в полифенилизобутилсесквioxане.

Второе аморфное гало, как уже было сказано, является менее интенсивным и сильно размыто. Анализ значений  $d_2$  показывает, что они близки для всех исследованных полимеров ( $4,3\text{--}4,6 \text{ \AA}$ ). Второе гало имеет сложную структуру, и его положение определяется как внутрицепным, так и межцепным расстояниями. В связи с этим следует заметить, что одного значения  $d_2$  недостаточно для однозначного определения длины повторяю-

щейся пространственной структурной единицы цепи ПААССО и соответственно ее конформации. Поэтому рентгенографическое доказательство Брауна *цис*-синдиотактической конформации макромолекулы полифенилсилсесквиоксана нельзя считать обоснованным (согласно Брауну  $d_2 = 5 \pm 0,5 \text{ \AA}$ , а длина структурной единицы *цис*-синдиотактической цепи —  $5 \text{ \AA}$ ). Дополнительным подтверждением этого является тот факт, что значение  $d_2$  не является постоянным для всех исследованных полимеров. Как уже указывалось, ПААССО можно получить различной степени упорядоченности, в частности прозрачные бесструктурные пленки и мутные пленки, содержащие надмолекулярные образования. На рис. 2 приведены дифрактограммы прозрачной (полученной из бензольного раствора) и мутной (полученной из хлороформного раствора) пленок полифенилсилсесквиоксана. Анализ кривых распределения интенсивности показывает, что мутная пленка характеризуется более узким и интенсивным первым гало и более асимметричным вторым гало. Из этого следует, что надмолекулярные образования характеризуются более регулярной упаковкой цепей макромолекул, хотя различие в упаковке двух пленок, как видно из сравнения дифрактограмм, не является значительным.

Изменение упаковки полимерных цепей сопровождается и изменением макроскопических физических свойств, в частности плотности. В табл. 2 приведены значения плотности для ряда мутных и прозрачных пленок ПААССО.

Таблица 2

Значения плотности пленок из ПААССО

Полимер	Плотность пленок, г/см <sup>3</sup>	
	прозрачной	мутной
Полифенилсилсесквиоксан	1,280	1,290
Полифенилизобутилсилсесквиоксан:		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> = 3 : 1	—	1,250
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> = 2 : 1	1,223	1,233
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> : <i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> = 1 : 1	1,204	1,216

В результате проведенных исследований было обнаружено также, что упаковка макромолекул зависит и от молекулярного веса. Фотометрирование рентгенограмм показало, что с уменьшением молекулярного веса первое аморфное гало также становится более узким и интенсивным. Интересно отметить, что этому наблюдаемому рентгенографически изменению упаковки макромолекул соответствует увеличение температур перехода полимера в вязкотекучее состояние. В частности, фракции полифенилизобутилсилсесквиоксана с соотношением фенильных и изобутильных групп 1:1 и молекулярным весом 1 500 000 и 180 000 имеют температуры текучести 405 и 450° соответственно (термомеханическое определение).

Институт элементоорганических соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 X 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Brown, J. W. Enstance, K. M. Kiser, K. W. Krantz, H. Vogt, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6194, 1960.
2. J. F. Brown, J. Polymer Sci., C1, 83, 1963.
3. J. F. Brown, P. I. Prescott, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1402, 1964.
4. К. А. Андрианов, Н. Н. Макарова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 625.
5. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, Е. Л. Виноградов, И. Н. Штенникова, С. Е. Якушкина, В. И. Пахомов, J. Polymer Sci., C23, 385, 1968.
6. В. Н. Цветков, К. А. Андрианов, М. Г. Витковская, Н. Н. Макарова, С. В. Бушин, Э. Н. Захарова, А. А. Горбунов, П. Н. Лагренко, Высокомолек. соед., A15, 872, 1973.

7. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Я. В. Генин, В. П. Герасимов, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Д. Я. Цванкин, Докл. АН СССР, 187, 1285, 1969.
8. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, Н. Н. Макарова, И. А. Архипов, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Высокомолек. соед., Б14, 7, 1972.
9. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Е. М. Белаевцева, Е. С. Оболонкова, Н. Н. Макарова, Ю. П. Качев, Высокомолек. соед., Б15, 395, 1973.

УДК 541.64:539.107

## ВЛИЯНИЕ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ НА ХАРАКТЕР ЗАСТУДНЕВАНИЯ

*Л. Н. Верхотина, Е. Н. Губенкова, Л. С. Гембицкий,  
Л. И. Полубаринова*

В работах Гликмана [1] было показано, что в растворах полимеров существуют структурные образования, отличные от флуктуаций концентрации, так называемые ассоциаты, возникающие в результате межмолекулярных взаимодействий. Лабильные межмолекулярные контакты образуются одновременно лишь в немногих точках макромолекул, но при ограниченной подвижности последних могут приводить к длительной взаимной ориентации участков макромолекул. При концентрации растворов увеличивается статистическое число одновременно существующих межмолекулярных связей и при некоторой предельной концентрации образуется пространственная сетка, охватывающая раствор низкомолекулярных фракций полимера.

Увеличение жесткости макромолекул, происходящее по мере ориентации, затрудняет дальнейший процесс ориентации макромолекул в сетке.

В работах [2, 3] обнаружено, что структура концентрированных растворов и студней поливинилового спирта (ПВС) зависит от способа получения студней и от природы растворителей. На основании термозластического исследования спитых пленок ПВС при набухании в различных средах в [4] показано, что застудневание данного полимера связано с жесткостью макромолекул в исследуемой среде и с возможностью образования межмолекулярных водородных связей.

Структурирование в растворах, приводящее к застудневанию, определяется как жесткостью макромолекул, так и скоростью конформационных превращений, т. е. кинетической гибкостью.

Процессы структурирования, происходящие в концентрированных растворах, предшествуют образованию студня и могут характеризоваться термодинамическими параметрами (энтальпией активации вязкого течения  $\Delta H_v$  и энтропией активации  $\Delta S_v$ ), отражающими изменение жесткости макромолекул.

Цель данной работы — изучение температурной зависимости вязкости растворов ПВС в различных средах, кинетики структурирования и характера плавления студней методом дилатометрии.

### Объект и методы исследования

Исследовали ПВС производства Ереванского завода «Поливинилацетат»  $\bar{M}_v = 46 \cdot 10^3$  (константы для определения взяты из [5]), содержание остаточных ацетатных групп 1,49%.

Применяли следующие смешанные растворители: вода — моноэтаноламин (МЭА), вода — этилендиамин (ЭДА), вода — ацетамид (АА), вода — ДМФА, вода —