

УДК 541.64:547.1'128

ПОЛИВИНИЛФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАН

*К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова,
И. Н. Мамаева, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин*

В работе показано, что поливинилфенилсилесквиоксан, полученный совместным гидролизом $C_6H_5SiCl_3$ и $CH_2=CHSiCl_3$ с последующей полимеризацией в течение 1 часа в присутствии KOH, содержит три типа структур макромолекул: двухтяжевую лестничную, разветвленную и сильно разветвленную структуру (микрогели).

Жесткоцепные полимеры с двухтяжевой лестничной структурой — новый класс термостойких полимеров, привлекающий все большее внимание исследователей. В настоящее время существует сравнительно большое число работ, посвященных исследованию кремнийорганических жесткоцепных полимеров — полифенилсилесквиоксанов (ПФС). Показано, что в большинстве случаев макромолекулы ПФС характеризуются большой жесткостью и условия синтеза оказывают влияние на величину этих параметров [1—3]. Кроме того, было отмечено, что гидродинамические свойства высокомолекулярных фракций ПФС отличаются от свойств основной части полимера [4] и высказано предположение о наличии сильно разветвленных макромолекул очень высокого молекулярного веса (микрогелей).

В настоящей работе на примере поливинилфенилсилесквиоксана (ПВФС) исследовано влияние исходного мономера на образование жесткоцепных линейных, разветвленных макромолекул и микрогелей в процессе синтеза полимера.

ПВФС получен полимеризацией продуктов совместного гидролиза $C_6H_5SiCl_3$ и $CH_2=CHSiCl_3$. Дробной экстракцией из 1%-ного бензольного раствора полимера гептаном выделены 32 фракции. Для каждой фракции были измерены значения характеристической вязкости в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 20° в бензole. Значения $[\eta]$, полученные графической экстраполяцией для ряда фракций, сравнивали с значениями $[\eta]$, рассчитанными на ЭВМ Наира-К. Средневесовые молекулярные веса \bar{M}_w найдены методом светорассеяния на нефелометре Sofica в хлороформе; $dn/dc=0,109$. Для 10 фракций ПВФС с целью измерения размеров макромолекул была снята индикаторная рассеяния света. Для определения содержания винильных групп в макромолекулах ПВФС для всех фракций получены ИК-спектры.

Данные фракционирования, $[\eta]$, \bar{M}_w и содержание винильных групп во фракциях и исходном полимере приведены в таблице.

Для выяснения возможного набора структур макромолекул, образующихся при синтезе ПВФС, полимер расфракционировали на 32 фракции. При изучении ИК-спектров фракций и исходного ПВФС установлено, что макромолекулы ПВФС не содержат остаточных групп OH и в выбранных условиях реакции сшивания по винильным группам не имели места. Исследование ИК-спектров ПВФС также показали, что большинство фракций содержит ~10% винильных групп.

Как видно из рис. 1, на котором в двойных логарифмических координатах нанесены значения характеристической вязкости и молекулярного веса для ПВФС можно выделить три группы точек. Прямая 1 (рис. 1), как было ранее показано [2], соответствует ПФС, макромолекулы которого

Характеристики фракций ПВФС

Фракция, №	Вес. доля фракции W_i	[η], dl/g	\bar{M}_w	Содержание винильных групп, %	Фракция, №	Вес. доля фракции W_i	[η], dl/g	\bar{M}_w	Содержание винильных групп, %
1	0,1194	0,05	16 200	12,4	18	0,320	0,67	840 000	--
2	0,0178	0,10	18 450 *	11,0	19	0,0145	0,83	993 100 *	9,2
3	0,0244	0,11	27 100	11,0	20	0,0310	0,84	1 048 000	9,5
4	0,0276	0,17	44 100	9,9	21	0,0356	0,98	1 130 000	—
5	0,0473	0,19	51 300	12,4	22	0,0203	1,05	1 409 000	9,3
6	0,0236	0,20	50 400 *	9,7	23	0,0234	1,49	25 860 000	8,8
7	0,0278	0,22	40 900	11,9	24	0,0259	1,63	25 800 000	11,9
8	0,0305	0,24	63 300	9,5	25	0,0161	1,64	7 955 000	9,9
9	0,0315	0,28	140 000	8,0	26	0,0141	1,66	1 081 000	9,2
10	0,0419	0,29	65 800	9,3	27	0,0160	1,67	1 091 000 *	9,0
11	0,0188	0,30	141 000	13,4	28	0,0142	1,70	1 119 000	8,3
12	0,0255	0,31	92 000	10,3	29	0,0420	1,84	25 800 000	—
13	0,0322	0,33	106 000	9,9	30	0,0245	1,93	25 800 000	9,5
14	0,0328	0,32	193 000	13,0	31	0,0178	1,60	1 029 000	9,5
15	0,0289	0,35	112 000	9,4	32	0,0377	1,50	25 800 000	8,7
16	0,0659	0,41	287 000	9,3	Нефракционированный		0,61	453 000	9,9
17	0,0387	0,52	430 000	9,5					

* Рассчитаны по уравнению Марка — Куна — Хаувинка.

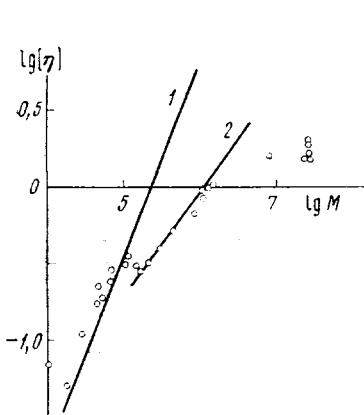


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\lg[\eta]$ (в бензоле) от $\lg M$ для ПВФС при 20° . Параметр a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка равен 1 – 1,29, 2 – 0,69

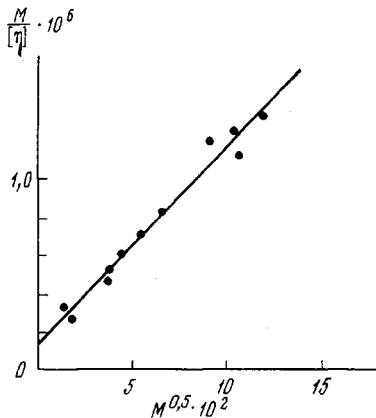


Рис. 2

Рис. 2. Расчет параметра жесткости по Хирсту [5]

имели двухтяжевую лестничную структуру. Низкомолекулярные фракции ПВФС ($\bar{M}_w = (18-126) \cdot 10^3$) располагаются близко к прямой 1 (рис. 1). Применение уравнения Хирста [5] для оценки параметра жесткости S (числа мономерных единиц в сегменте Куна) показало, что для низкомолекулярных фракций $S=78$ (рис. 2), что соответствует жесткой структуре макромолекул [3].

Для средних фракций ПВФС ($\bar{M}_w = (12,6-120) \cdot 10^4$) даже при достаточно высоком молекулярном весе (фракция 20 $\bar{M}_w = 1\,048\,000$) получены четкие сетки Зимма (рис. 3, а). Среднеквадратичный радиус макромолекул, рассчитанный из диаграммы Зимма, $[R_z^2]^{0.5} = 522 \text{ \AA}$. В уравнении Марка – Куна – Хаувинка для средних фракций ПВФС $a=0,69$. Все это позволило предположить, что в ПВФС имеются макромолекулы, структура которых отлична от структуры макромолекул низкомолекулярных фракций. Возможно небольшое количество разветвлений по винильным группам, для определения которых метод ИК-спектроскопии недостаточно чувствителен, привело к образованию разветвленных макромолекул.

В дальнейшем с увеличением молекулярного веса образуются сильно разветвленные макромолекулы очень высокого молекулярного веса (микрогели). Образование разветвленных макромолекул (микрогелей) было отмечено нами при построении диаграммы Зимма для ряда высокомолекулярных фракций ($\bar{M}_w (12-258) \cdot 10^5$). На рис. 3, б приведена диаграмма Зимма для фракции 23. Характерный перегиб на диаграмме, что указывает на наличие очень крупных макромолекул, обусловлен, в данном случае, хаотичным разветвлением макромолекул (микрогелями). То же самое наблюдается и на рис. 4, где представлены изменения интенсивности рассеянного света от $\sin^2 \theta/2$ (при $c=0$) для пяти фракций ПВФС. На этом же рисунке для сравнения приведены данные Кратохвила, полученные в работе [6] на модельных микрогелях. Оценка содержания микрогелей в ПВФС по методу Ланге [7] (рис. 5) позволила рассчитать весовой процент полимера, свободного от микрогеля γ_2 . Результаты приведены ниже.

Фракция, № 23 24 25 29 30 32

$\gamma_2 = (c_2/c) \cdot 10^9, \% *$ 1,55 2,40 9,05 2,63 2,01 3,87

Таким образом, совместным гидролизом $C_6H_5SiCl_3$ и $CH_2=CHSiCl_3$ с последующей полимеризацией в течение 1 часа получен сополимер, мак-

* c и c_2 – общая концентрация полимера в растворе и концентрация полимера, свободного от микрогеля, соответственно.

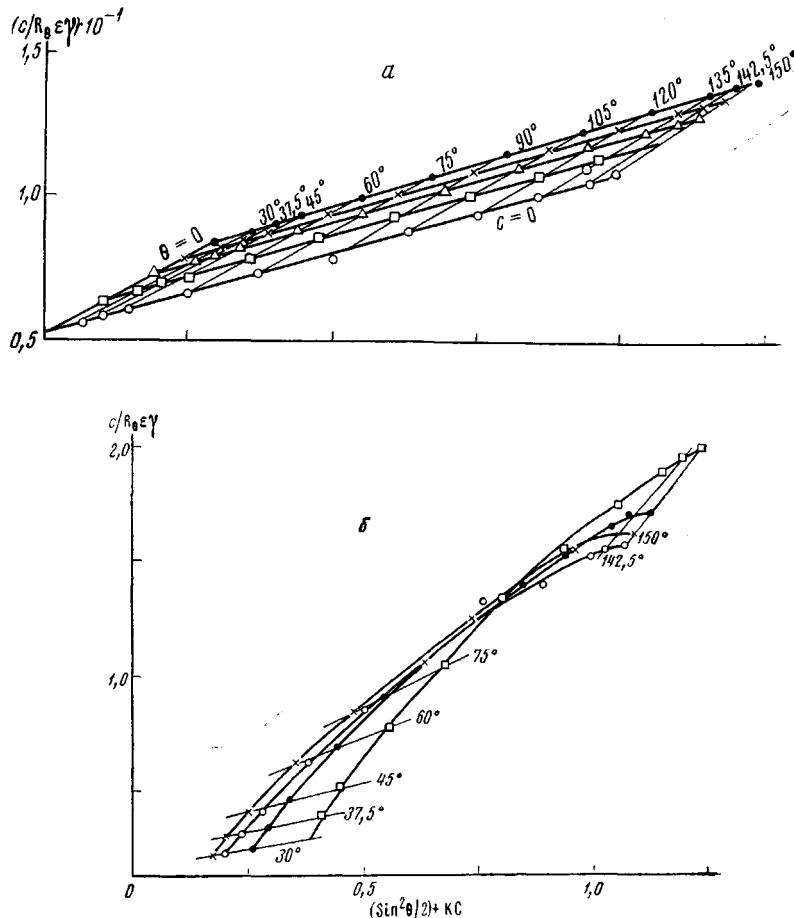


Рис. 3. Диаграмма Зимма для фракции 20 (*a*) и 23 (*b*) (микрогелей)

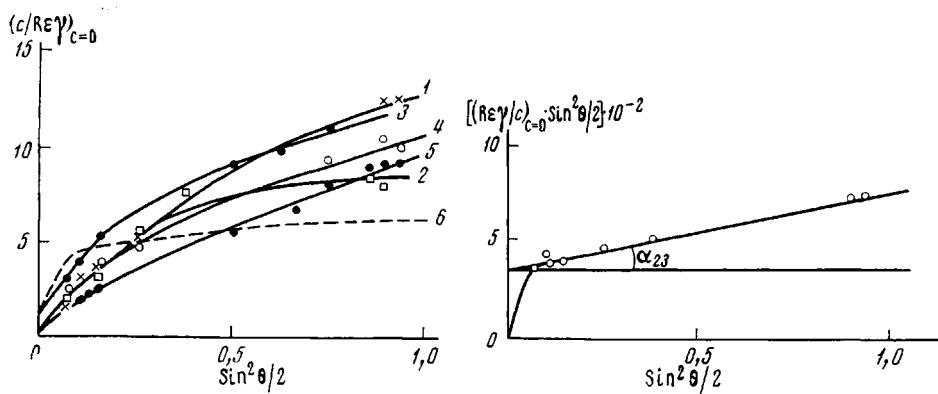


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $(c/R_e \epsilon \gamma)_{c=0}$ для сильно разветвленных фракций ПВФС
Фракции, №: 1 — 23; 2 — 24; 3 — 25; 4 — 30; 5 — 32; 6 — данные Кратохвилла [6]

Рис. 5. Установление количества полимера, свободного от микрогеля, во фракции 23

Рис. 5

ромолекулы которого наряду с двухтяжевой лестничной структурой имеют разветвленную и сильно разветвленную структуры (микрогели). От количества микрогелей в полимерной системе, как было отмечено в работе [8], зависит термопластичность каучуков: микрогели ухудшают механическую прочность готовых изделий. Это необходимо учитывать при синтезе полимеров и, в частности, ПВФС.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
24 IX 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Павлова, В. И. Пахомов, И. И. Твердохлебова, Высокомолек. соед., 6, 1281, 1964.
2. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Высокомолек. соед., A14, 2246, 1972.
3. В. Н. Цветков, К. А Андрианов, Г. Н. Охрименко, И. И. Штенникова, Г. А. Фомин, М. Г. Витовская, В. И. Пахомов, А. А. Ярош, Д. Н. Андреев, Высокомолек. соед., A11, 1892, 1969.
4. И. И. Твердохлебова, П. Лессе, Высокомолек. соед., B9, 118, 1967.
5. J. Hearst, W. Stoeckayer, J. Chem. Phys., 37, 1423, 1962.
6. P. Kratochvil, Collect. Czechosl. Chem. Com., 30, 1119, 1965.
7. H. Ronge, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 747, 1970.
8. Z. Czonowska-Kohutnicka, Polymer, 18, 507, 1973.