

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОДУКТОВ СОГИДРОЛИЗА
ФЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНА И ВИНИЛТРИХЛОРСИЛАНА**

***К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С.-С. А. Павлова,
И. И. Мамаева, А. Ю. Рабкина***

В работе [1] было показано, что в процессе гидролиза $C_6H_5SiCl_3$ и $CH_2=CHSiCl_3$ и последующей конденсации и полимеризации в течение 1 часа получен поливинилфенилсилесквиоксан (ПВФС), макромолекулы которого имеют в основном линейную жесткую структуру. Только высокомолекулярные фракции имеют разветвленные и сильно разветвленные (микрогели) структуры.

В данной работе приведены результаты исследования молекулярно-массовых характеристик и гидродинамических свойств ПВФС, полученного на ранней стадии образования макромолекул на основе $C_6H_5SiCl_3$ и $CH_2=CHSiCl_3$.

Гидролиз фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана был осуществлен по методике, приведенной в работе [2]. Продукт гидролиза (ПВФСГ) был расфракционирован на 16 фракций дробной экстракцией в системе: растворитель — бензол, осадитель — гептан при 20°.

Среднечисленная молекулярная масса \bar{M}_n всех фракций была измерена на осмотроме фирмы «Кнауэр» в бензole при 45°; характеристическая вязкость — в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем в бензole при 20°. Значения $[\eta]$ рассчитаны на ЭВМ (таблица).

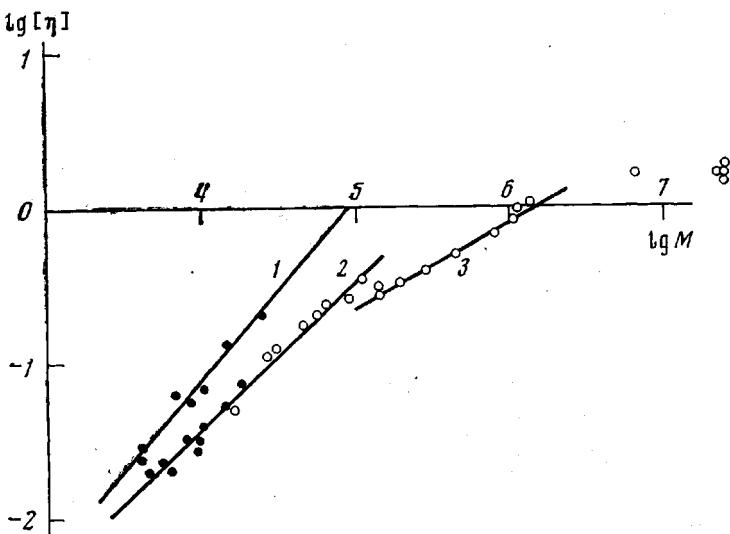
Значения $[\eta]$ и \bar{M}_n для ПВФСГ

Фракция, №	Весовая доля W_i	ΣW_i	\bar{M}_n	$[\eta], \delta\text{d/g}$ (бензол, 20°)
1	0,0918	0,0459	3980	0,024±0,0046
2	0,1029	0,1433	4080	0,029±0,0084
3	0,0742	0,2319	4490	0,020±0,0051
4	0,0387	0,2883	5490	0,023±0,0070
5	0,1069	0,3611	6180	0,020±0,0038
6	0,0575	0,4433	6880	0,062
7	0,0631	0,5037	7860	0,033±0,0025
8	0,0223	0,5464	8320	0,058±0,0098
9	0,0532	0,5841	9150	0,028±0,0026
10	0,0630	0,6423	9500	0,031±0,0032
11	0,0400	0,6938	10200	0,040±0,0070
12	0,0664	0,7470	10300	0,069
13	0,0592	0,8098	14400	0,053
14	0,0413	0,8601	14700	0,135±0,0276
15	0,0759	0,9184	17600	0,074
16	0,0433	0,9780	23700	0,211±0,0597

Проведенные экспериментальные исследования показали, что на стадии образования начальных продуктов гидролитической конденсации фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана образуются два типа макромолекул с одинаковой молекулярной массой, но различным значением $[\eta]$ (рисунок). Аналогичные результаты были нами получены [3, 4] на всех стадиях образования полимера из продуктов гидролиза фенилтрихлорсилана. Значения $[\eta]$ и M для части фракций ПВФСГ (прямая 2) совпадают со значениями $[\eta]$ и M фракций исследованного нами ранее высокомолекулярного ПВФС [1]. Уравнение Марка — Куна — Хаувинка для фракций ПВФСГ (прямая 2) имеет вид: $[\eta] = 5,68 \cdot 10^{-6} M^{0,96}$. Другая группа фракций (прямая 1) имеет более высокие значения при равных молекулярных мас- сах. Зависимость $[\eta]$ от M описывается уравнением Марка — Куна — Хаувинка с другими параметрами: $[\eta] = 1,703 \cdot 10^{-6} M^{1,18}$.

Оценка полидисперсности продукта гидролитической конденсации — ПВФСГ — показала, что он обладает достаточно узким ММР. Значение полидисперсности $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,34$. Это позволяет допустить узкое ММР внутри фракций ПВФСГ.

Таким образом, согидролиз фенилтрихлорсилина и винилтрихлорсилина приводит к получению олигомерного ПВФСГ, макромолекулы кото-



Зависимость $[\eta]$ от M в логарифмических координатах при параметре $a = 1,16$ (1), 0,96 (2) и 0,69 (3) для ПВФСГ (темные) и ПВФС (светлые точки)

рого имеют два типа структур. Последующая полимеризация ПВФСГ приводит к частичной перестройке олигомерных макромолекул и сопровождается образованием разветвленных макромолекул (прямая 3).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, И. И. Мамаева, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., А17, 2266, 1975.
2. К. А. Андрианов, А. Ю. Рабкина, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., А17, 360, 1975.
3. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, В. Н. Емельянов, Т. А. Ларина, А. Ю. Рабкина, Высокомолек. соед., А10, 2246, 1972.
4. К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, И. И. Мамаева, А. Ю. Рабкина, Высокомолек. соед., Б17, 550, 1975.