

УДК 541(64+24):547.1.128

**МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ
ПАРАМЕТРЫ ПОЛИОРГАНОСИЛАЗОСИЛОКСАНОВ**

*Андранинов К. А., Твердохлебова И. И., Павлова С.-С. А.,
Ларина Т. А., Кургинян П. А., Котрелев Г. В.,
Тебенева Н. А., Перцова Н. В., Хорошилова Е. Г.*

Изучены полиорганосилазосилоксаны (ПОСС), полученные совместной полимеризацией N,N'-бис-(гидроксидиметилсилил)тетраметилцикло-дисилазана с октаметилциклотетрасилоксаном на аммонийном инициаторе при 60° в блоке с различным соотношением исходных мономеров. Установлено, что введение в цепь макромолекулы полидиметилсиликсана (ПДМС) циклосилазановых фрагментов в различных количествах не приводит к существенному изменению гидродинамических и конформационных параметров, а также термомеханических свойств получаемых полимеров по сравнению с ПДМС, полученным на аналогичном инициаторе. Показано, что в ПОСС наряду с линейными макромолекулами присутствуют разветвленные цепи.

Цель настоящей работы — изучение влияния циклосилазановых фрагментов на гидродинамические, конформационные и термомеханические характеристики полиорганосилазосилоксанов (ПОСС). Были изучены продукты совместной полимеризации N,N'-бис-(гидроксидиметилсилил)-тетраметилцикло-дисилазана (ЦДСД-цикло-дисилазандиола) и октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС), введенных в реакционную систему в мольных соотношениях 1:25 (ПОСС-1), 1:50 (ПОСС-2) и 1:75 (ПОСС-3). Реакцию проводили по методике, описанной в работе [1]. В соответствии с предполагаемым механизмом полимеризации [1] полученные ПОСС включают в структуру макромолекулы циклические фрагменты. Результаты элементного анализа фракций ПОСС позволяют утверждать, что соотношение циклических и линейных фрагментов практически соответствует заданному [1]. Ождалось, что введение в цепь полидиметилсиликсана (ПДМС) циклосилазановых фрагментов должно повлиять на гибкость макромолекулярной цепи и, в конечном счете, на механические свойства ПОСС.

Можно было предположить, что в выбранных условиях помимо основной реакции протекает полимеризация ОМЦТС (которую ведет инициатор дициклосилазандиол), приводящая к образованию гомополимера — ПДМС. В этом случае полученный полимер должен был бы иметь бимодальное распределение.

Однако, как видно из кривых ММР, представленных на рис. 1, а, б и построенных по данным фракционирования и ГПХ, ПОСС-1 и ПОСС-2, имеют мономодальное распределение. Причем методы гель-хроматографии и фракционирования дают близкие результаты (табл. 1—3). Образцу ПОСС-3, как видно из рис. 1, в, соответствует бимодальное распределение по молекулярным массам.

Изучение ПМР- и ИК-спектров [1] дало основание полагать, что при совместной полимеризации ЦДСД-цикло-дисилазандиола и ОМЦТС, кроме основных реакций инициирования и роста цепи, возможно раскрытие си-

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПОСС-1

(Исходный ПОСС-1 имел $[\eta]=0,20 \text{ д.л./г}$; по данным фракционирования
 $M_w=60\,900$, $M_n=36\,000$, $M_w/M_n=1,65$; по данным ГПХ $M_w=60\,500$,
 $M_n=34\,000$; $M_w/M_n=1,79$)

Фракция, №	$[\eta]$, д.л./г (толуол, 25°)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	P_i	W_i	W'_i
1	0,14	22,0	0,1472	0,3671	0,1836
2	0,14	20,0	0,1207	0,0593	0,3968
3	0,16	35,1	0,1064	0,0521	0,0525
4	0,23	46,5	0,2745	0,1349	0,5460
5	0,24	49,4	0,1096	0,0539	0,6404
6	0,24	49,5	0,1288	0,0633	0,6990
7	0,27	71,9	0,1752	0,7861	0,7737
8	0,36	87,9	0,1209	0,0594	0,8464
9	0,62	168,3	0,2520	0,1239	0,9381

Примечание. P_i — вес фракции, W_i — весовая доля фракции, W'_i — исправленная весовая доля фракции.

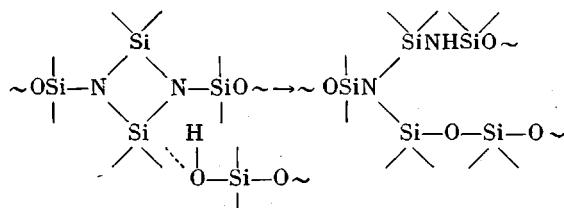
Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики ПОСС-2

(Исходный ПОСС-2: $[\eta]=0,34 \text{ д.л./г}$ (толуол, 25°); по данным фракционирования
 $M_w=72\,500$, $M_n=57\,500$, $M_w/M_n=1,26$; по данным ГПХ $M_w=67\,000$,
 $M_n=47\,000$, $M_w/M_n=1,42$)

Фракция, №	$[\eta]$, д.л./г (толуол, 25°)	МЭК, 20°	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	P_i	W_i	W'_i
1	0,06	0,08	—	0,3788	0,0640	0,0320
2	0,11	0,15	24,2	0,3677	0,0621	0,0951
3	0,17	0,15	34,4	0,2977	0,0503	0,1513
4	0,20	—	—	0,2676	0,0496	0,2012
5	0,22	0,20	43,9	0,4420	0,0747	0,2634
6	0,23	—	—	0,1264	0,0214	0,3114
7	0,25	0,19	56,5	0,3188	0,0539	0,3490
8	0,29	—	—	0,1155	0,0195	0,3857
9	0,30	—	71,9	0,1087	0,0183	0,4046
10	0,34	—	—	0,0714	0,1135	0,4704
11	0,35	—	79,0	0,2701	0,0456	0,5500
12	0,41	0,25	98,8	0,2981	0,0504	0,5980
13	0,41	0,24	112,9	0,2249	0,0380	0,6422
14	0,42	0,30	—	0,0840	0,0142	0,6683
15	0,46	—	105,4	0,3463	0,0585	0,7046
16	0,49	0,30	112,9	0,4918	0,0831	0,7757
17	0,49	0,28	112,9	0,2291	0,0387	0,8363
18	0,49	—	—	0,0685	0,0116	0,8615
19	0,52	—	—	0,2440	0,0412	0,8878
20	0,54	—	121,6	0,2796	0,0472	0,9320
21	0,63	—	—	0,0721	0,0122	0,9677
22	0,63	0,37	143,7	0,2053	0,0347	0,9827

занового цикла с образованием разветвленных макромолекул по схеме



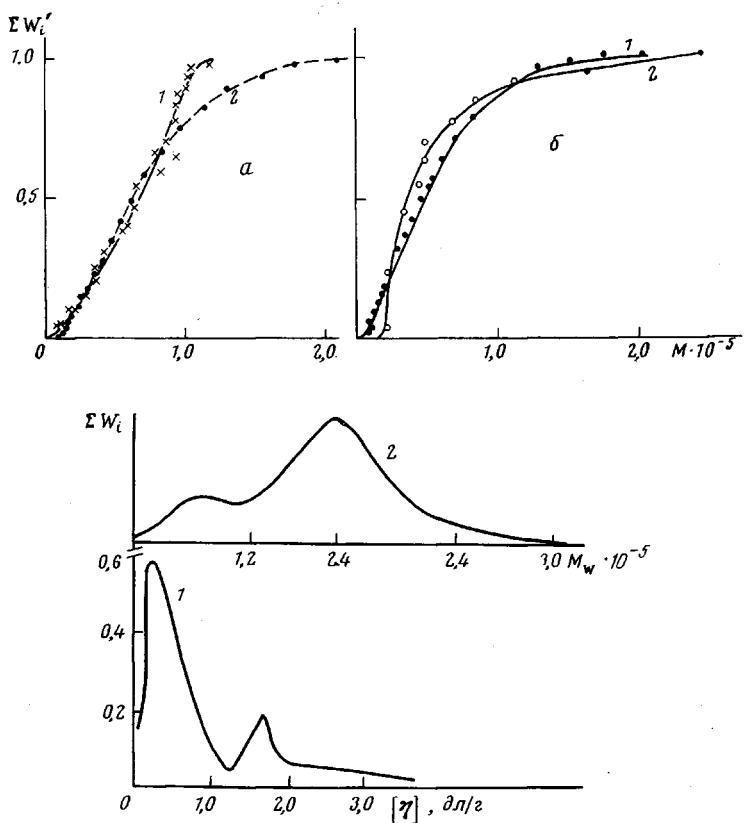


Рис. 1. Кривые ММР ПОСС-1 (а), ПОСС-2 (б) и ПОСС-3 (с): 1 – фракционирование, 2 – гель-хроматография

В настоящее время единственным методом, позволяющим надежно показать наличие в полимере разветвленных макромолекул, является изучение поведения этих полимеров в растворе. Поэтому для установления гидродинамических, конформационных, а также молекулярных парамет-

Таблица 3
Молекулярно-массовые характеристики ПОСС-3

Фракция, №	$[\eta]$, dL/g (толуол, 25°)	$\bar{W}_w \cdot 10^{-8}$	P_i	w_i	w'_i
1	0,24	—	0,3749	0,0138	0,0419
2	0,31	73,2	0,3843	0,0861	0,1269
3	0,32	—	0,3096	0,0693	0,2056
4	0,45	87,8	0,2539	0,0569	0,2677
5	0,55	102,7	0,2619	0,0587	0,3253
6	0,62	109,8	0,4250	0,0952	0,4024
7	0,70	171,9	0,1482	0,0332	0,4666
8	0,80	232,5	0,3123	0,0700	0,5182
9	0,87	232,5	0,1927	0,0432	0,5748
10	0,94	208,0	0,2395	0,0536	0,6232
11	1,50	495,0	0,2746	0,0615	0,6808
12	1,65	—	0,1224	0,0274	0,7253
13	1,71	1582,0	0,2898	0,0649	0,7715
14	1,95	2080,0	0,2165	0,0485	0,8282
15	2,68	2325,0	0,4267	0,09567	0,9002
Нефракционированный ПОСС-3	3,62	3436,0	0,2321	0,0520	0,9740
	0,79	230,0	—	—	—

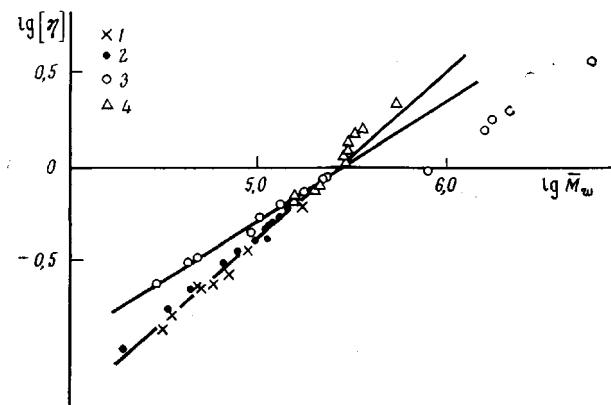


Рис. 2. Зависимость $\lg [\eta] - \lg M_w$: 1 – ПОСС-1, 2 – ПОСС-2, 3 – ПОСС-3, 4 – ПДМС

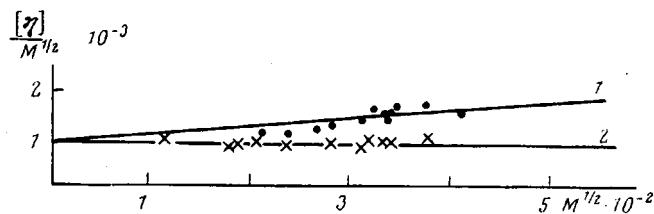


Рис. 3. Зависимость $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$ для ПОСС-2: 1 – в толуоле при 25° , 2 – в МЭК при 20°

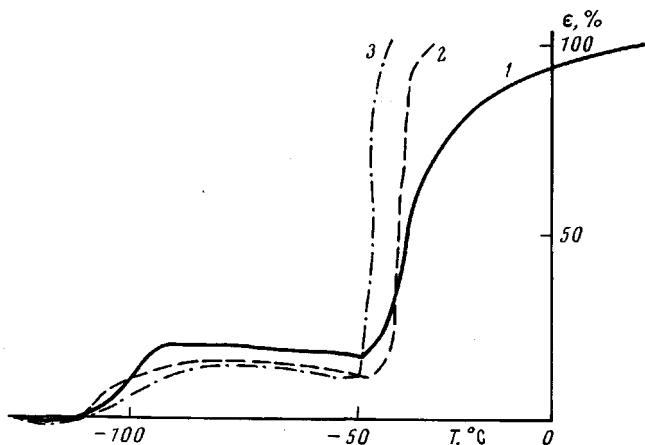


Рис. 4. Термомеханические кривые: 1 – ПОСС-3, 2 – ПОСС-1, 3 – ПОСС-2

ров все три полимера были расфракционированы из системы бензол (растворитель) – диоксан (осадитель). Молекулярные массы измеряли в CCl_4 на фотогониодиффузометре фирмы «Sofica» (инкремент показателя преломления $dn/dc = 0,05$, 25° , длина волны $\lambda = 5460 \text{ \AA}$). Характеристические вязкости измерены в толуоле при 25° и метилэтилкетоне (МЭК) при 20° (табл. 1 – 3). Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), уравнения Марка – Куна – Хаувинка ($M - K - X$) у ПОСС-1 и ПОСС-2 близки

к аналогичному уравнению для ПДМС в толуоле при 25°.

$$\begin{array}{ll} \text{ПОСС-1} & [\eta] = 2.04 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.86} \\ \text{ПОСС-2} & [\eta] = 1.09 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.92} \\ \text{ПДМС} & [\eta] = 1.10 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.92} \end{array}$$

Известно, что МЭК является идеальным растворителем при 20° для ПДМС. Для ПОСС-2 уравнение М—К—Х в МЭК при 20° имеет вид $[\eta] = 9.99 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.49}$; для ПДМС $[\eta] = 8.90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.50}$.

Данные гидродинамического поведения ПОСС-3 подтверждают вывод, сделанный из результатов ГПХ и фракционирования, о наличии в этом полимере фракций с разветвленными макромолекулами (рис. 2). Уравнение М—К—Х в толуоле при 25° для ПОСС-3 без учета разветвленных фракций имеет вид

$$[\eta] = 4.1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.62}$$

Расчет невозмущенных размеров с помощью уравнения Фиксмана—Штокмайера [2], которое позволяет исключать эффект дальнодействия, дал значение K_0 для ПОСС-2, совпадающее с K_0 для ПДМС (рис. 3). Полученные конформационные параметры свидетельствуют о практически полном совпадении параметров гибкости этих полимеров и ПДМС: $C_n = 6.1$, $A = 10 \text{ \AA}$, $N = 4430$ (C_n — характеристическое отношение, равное \bar{h}_0^2/nl^2 , где \bar{h}_0^2 — среднеквадратичные размеры невозмущенной цепи, l — длина связи; N — число сегментов в цепи, равное L^2/\bar{h}_0^2 , L — контурная длина вытянутой макромолекулы без нарушения валентных углов). Для расчета конформационных параметров были приняты длины связей Si—N 1,73, Si—O 1,65 \AA , углы в силазановом цикле — 90°.

Таким образом, на основании всех полученных данных можно сделать вывод, что гибкость изученных ПОСС близка к гибкости ПДМС и что выбранные соотношения циклосилазановых и диметилсилоксановых фрагментов существенно не сказываются на свойствах полученных полимеров. Сравнение термомеханических кривых также подтверждает сделанный вывод (рис. 4).

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. В. Котрелев, Н. А. Тебенева, Н. В. Перцова, И. И. Твердохлебова, П. А. Кургинян, Т. А. Ларина, Е. Г. Хорошилова, Высокомолек. соед., A19, № 12, 1977.
2. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C1, 137, 1963.