

вых исследуемой серии образцов. Так как деление дифракционных кривых на диапазоны $\Delta\theta$ может быть проведено бесконечно большим числом способов, то среди них всегда найдется способ (одинаковый для всех кривых данной серии), удовлетворяющий искомому условию $I_i = f_i(\Delta\theta_0) = I = \text{const}$. Для этого углового диапазона $\Delta\theta_0$, тогда $k=1$, а степень кристалличности полимера определяется соотношением (8).

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
8 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Вундерлих, Физика макромолекул, «Мир», 1976.
2. Г. В. Гусев, Высокомолек. соед., А20, 1147, 1978.

УДК 541(64+24):547.1'128

МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА МЕТИЛФЕНИЛДИХЛОРСИЛАНА

**Жигалин Г. Я., Шапатин А. С., Гилязетдинов А. Л.,
Шенечная Л. В., Антипин Л. М.**

Современная технология производства кремнийорганических продуктов линейного строения (жидкостей, каучуков) предусматривает, как правило, в качестве одной из стадий процесса гидролитическую конденсацию диорганодихлорсиланов. Условия гидролитической конденсации по необходимости варьируют в самых широких пределах, обращая внимание,

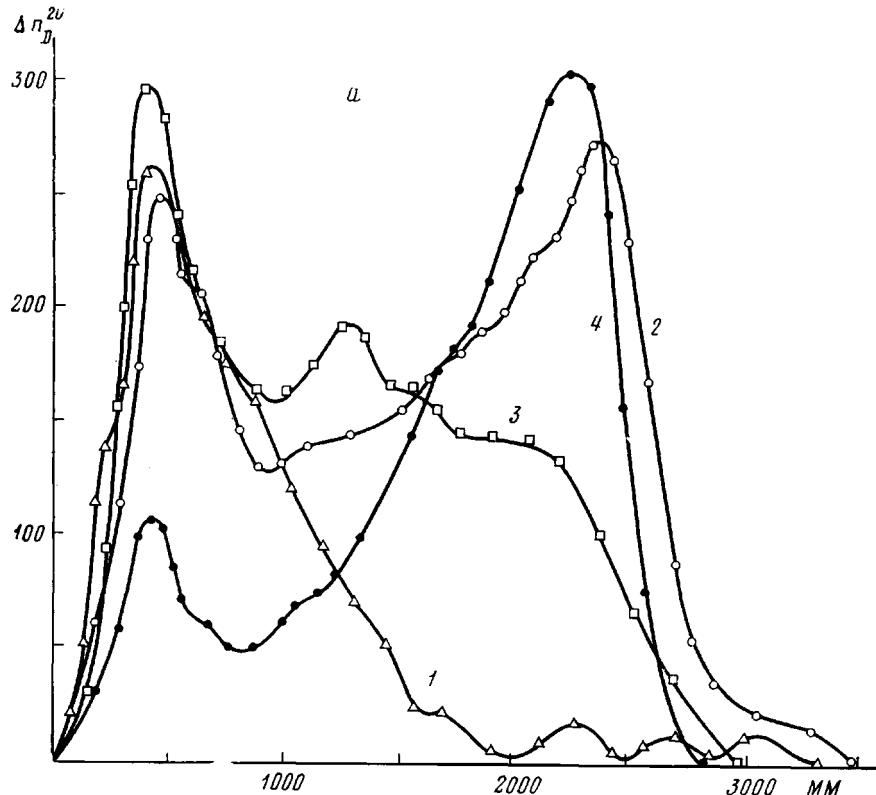


Рис. 1 (a)

в основном, на степень завершенности реакции и отсутствие отрыва органических радикалов от атома кремния. Влияние условий гидролитической конденсации на ММР получающихся продуктов практически не исследовано, так как оперативные методы определения ММР недостаточно распространены, а определение ММР методом дробного осаждения весьма трудоемко.

В настоящей работе приведены результаты изучения методом ГПХ ММР продукта гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана, полученного в различных условиях.

Исследуемый образец был получен после удаления из продукта гидролитической конденсации растворителя при нагревании до 180° при остаточном давлении 20 tor. Растворителями служили толуол и дихлорметан; гидролиз вели избытком воды с образованием 20%-ной соляной кислоты и 36%-ной соляной кислотой с выделением хлористого водорода. Нейтрализацию продукта гидролитической конденсации проводили как многократной промывкой водой, так и обработкой его 1,5%-ным водным раствором аммиака.

ГПХ проводили по ранее разработанной методике [1–4]. Полимерным сорбентом служил полистирольный гель СДВ_n 5·10³, элюентом – толуол, предварительно обожженный гидридом кальция.

Результаты изучения ММР продуктов гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана приведены на рис. 1, а (гидролиз в толуоле) и рис. 1, б (гидролиз в ДХМ).

Для продуктов гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана избытком воды с образованием 20%-ной соляной кислоты в инертном неполярном растворителе – толуоле с последующей нейтрализацией продук-

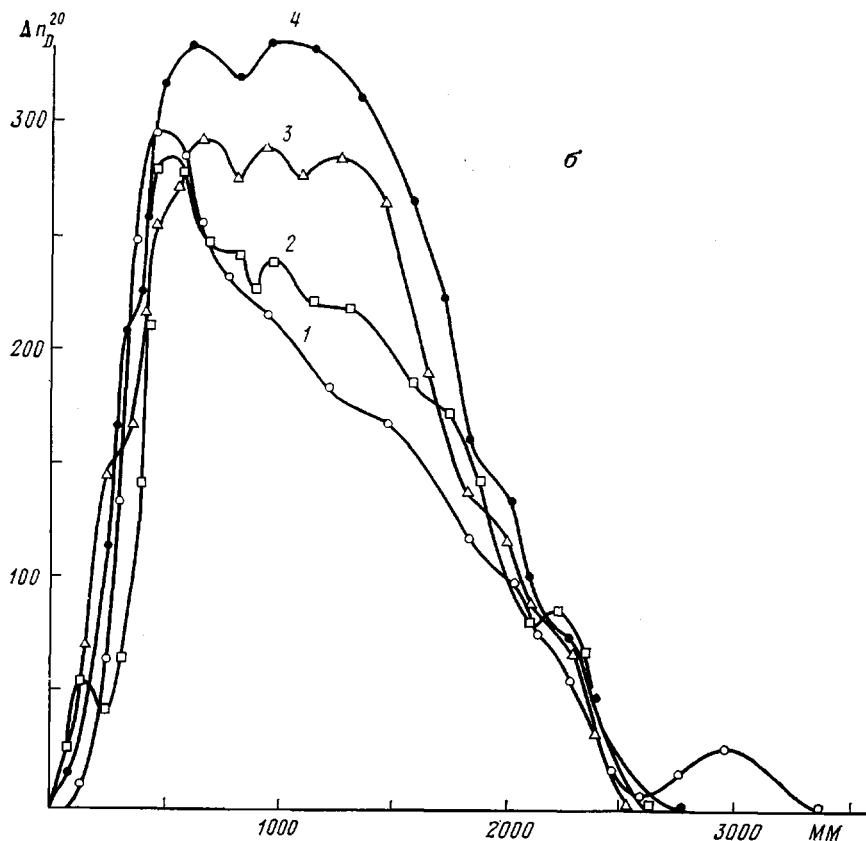


Рис. 1. Кривые ММР продуктов гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилана в толуоле (а) и дихлорметане (б):

1 — водой с последующей промывкой; 2 — водой с последующей нейтрализацией водным аммиаком; 3 — 36%-ной соляной кислотой с последующей промывкой; 4 — 36%-ной соляной кислотой с последующей нейтрализацией водным аммиаком

та трехкратной промывкой водой характерно узкое ММР ($\bar{M}_n=530$, $\bar{M}_w=775$) с ярко выраженным максимумом в области 400 вес. ед., соответствующим ММ циклического метилфенилтрисилоксана (408 вес. ед.). Наличие циклических три- и тетрасилоксанов в выделенной препаративно фракции с ММ до 500 вес. ед. (рис. 1) доказано методом ГЖХ и реакцией на силанольные группы (с LiAlH_4), которая показала присутствие в фракции только следовых количеств OH-групп. Характер ММР свидетельствует о преобладающем содержании (~60%) в продукте гидролитической конденсации низкомолекулярных олигомеров с тремя, четырьмя и пятью

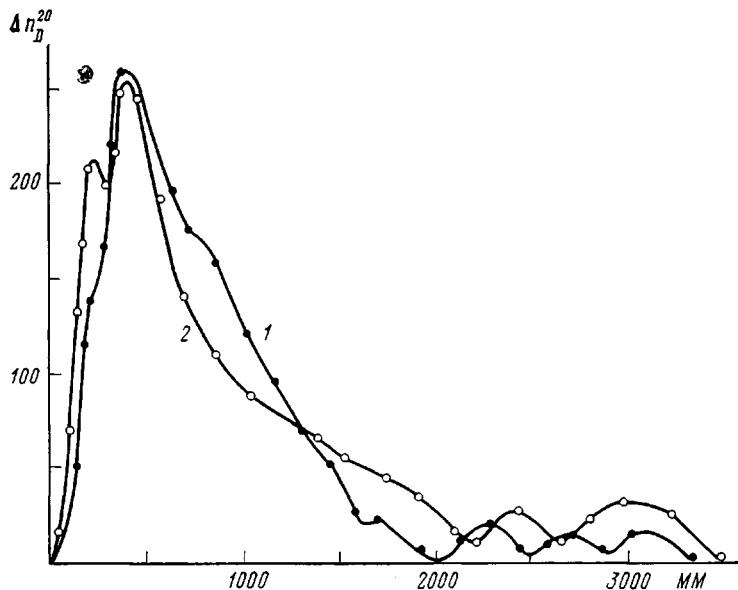


Рис. 2. Кривые ММР исходного продукта гидролитической конденсации (1) и продукта гидролитической конденсации после выдержки в инертной атмосфере в течение 8 месяцев (2)

силоксановыми звенями, чему, по-видимому, способствует малополярный растворитель и стерически емкие фенильные радикалы, затрудняющие межмолекулярную конденсацию.

Увеличение концентрации соляной кислоты в гидролизующей среде (гидролиз 36%-ной соляной кислотой) сдвигает ММР в сторону больших масс ($\bar{M}_n=930$, $\bar{M}_w=1150$) вследствие дополнительной межмолекулярной конденсации олигомеров.

При нейтрализации продукта гидролитической конденсации 1,5%-ным раствором аммиака, независимо от типа гидролизующего агента (вода или 36%-ная соляная кислота), ММР сдвинуто в сторону больших масс и имеет ярко выраженный бимодальный характер с максимумами в области 400 и 2300 вес. ед. для гидролиза водой ($\bar{M}_n=1120$, $\bar{M}_w=1600$) и 400 и 2200 вес. ед. для гидролиза 36%-ной соляной кислотой ($\bar{M}_n=1000$, $\bar{M}_w=1630$). В данном случае проявляется, по-видимому, основной характер нейтрализующего агента, способствующий конденсации гидроксильных групп, который практически исключает влияние на ММР типа гидролизующего агента.

Изменение среды гидролиза (замена толуола на дихлорметан) заметно меняет характер ММР продуктов гидролитической конденсации. При гидролизе в полярном растворителе водой ММР имеет широкий максимум в области 500—1000 вес. ед. ($\bar{M}_n=675$, $\bar{M}_w=1000$). В случае гидролиза 36%-ной соляной кислотой продукт гидролитической конденсации содержит олигомеры с большими ММ. По-видимому, в данном случае сказывается конденсирующее действие концентрированной соляной кислоты, при-

водящее к увеличению ММ ($\bar{M}_n=900$, $\bar{M}_w=1190$). Замена водных промывок нейтрализацией продукта гидролитической конденсации водным раствором аммиака в случае гидролиза в дихлорметане не оказывает влияния на ММР. Вероятно, влияние полярного растворителя на межмолекулярную конденсацию более существенно, чем влияние разбавленного водного раствора аммиака.

Необходимо отметить стабильность во времени полученных нейтральных продуктов гидролитической конденсации. Характер кривых ММР продуктов гидролитической конденсации не меняется после хранения в течение ~8 месяцев. Для примера на рис. 2 приведены результаты ГПХ продукта гидролитической конденсации метилфенилдихлорсилина водой с последующей нейтрализацией водным раствором аммиака.

Авторы выражают признательность проф. В. А. Попомаренко за критические замечания и внимание к работе.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
12 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Антипин, В. Н. Маркин, Р. В. Клыгина. Изв. вузов СССР, Химия и химическая технология, XIX, 646, 1976.
2. Р. В. Клыгина, Л. М. Антипин, А. И. Борисенко, С. И. Клещевникова, Э. И. Абрамова. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 13, 1924, 1977.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин, Т. И. Сунеканц, Высокомолек. соед., A12, 20, 1970.
4. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцов, В. А. Темниковский, Л. Н. Пронина, Высокомолек. соед., A19, 466, 1977.

УДК 541.64:547.314:532.77

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ВЯЗКОСТЬ И ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Даниелян В. А., Сардарян А. Е., Бархударян В. Г.,
Мацоян С. Г.

Установленные ранее отрицательные значения констант Хаггинса для низкомолекулярных фракций полидиметилвинилэтинилкарбинола (ПДМВЭК), а также аномальные значения асимметрии светорассеяния растворов его фракций в метаноле объяснялись наличием макромолекулярных ассоциатов полимера, стабилизованных меж- и внутримолекулярными водородными связями между гидроксильными группами полимерных цепей [1]. Возможность устранения таких связей посредством добавления едкого натра и мочевины была проверена исследованием вязкости и светорассеяния метанольных растворов указанного полимера в присутствии акцепторов водородных связей [2]. Макромолекулярная ассоциация посредством водородных связей наблюдалась также другими авторами, в частности, на примере водных растворов полиэтиленгликоля [3].

Цель данной работы — осмометрическое исследование метанольных растворов ПДМВЭК в присутствии едкого натра и мочевины для получения дополнительной информации о состоянии макромолекул полимера. Кроме того, указанным методом исследовали также растворы полимера в растворителях, акцептирующих водородные связи — диоксане и ТГФ.

Образцом для исследования в данной работе являлся нефракционированный ПДМВЭК, способ получения которого описан в работе [1]. Измерения $[\eta]$ и \bar{M}_n проводили в условиях, подобных для изоионного разбавления Палса — Германса [2]. Вязкости растворов измеряли в капиллярном вискозиметре типа Уббелоде при температуре $20 \pm 0,1^\circ$.