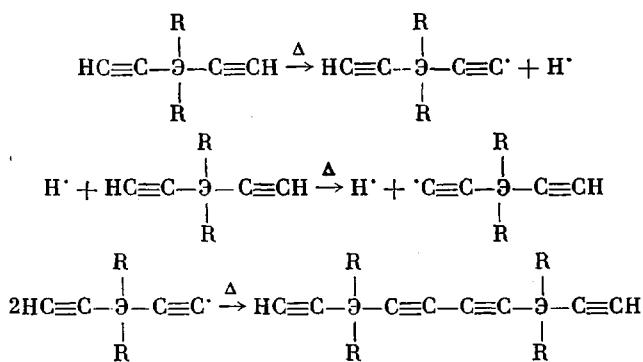


**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК  
КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ  
С ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ЦЕПИ**

*Кузаев А. И., Гольдинг И. Р., Васнева Н. А.,  
Казанкова Т. А., Сладков А. М.*

Термическая дегидрополиконденсация диэтинильных соединений кремния и германия — специфическая реакция, приводящая к образованию элементоорганических полимеров с диацетиленовыми группировками в цепи, типа  $[-\text{Э}(\text{R})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$  [1]. Термодинамические исследования показали, что процесс поликонденсации энергетически разрешен и полностью сдвинут в сторону образования полимеров [2].

Выделение водорода в ходе реакции, данные элементного анализа, ЭПР, ИК- и ПМР-спектров, хорошая растворимость и химические свойства полимеров позволили предложить следующую схему реакции:



и т. д., Э=Si, Ge

Гидролитическая и термическая устойчивость и полупроводниковые свойства кремний- и германийорганических полимеров с диацетиленовыми группировками были объяснены высоким значением энергии сопряжения в цепи [1, 2].

Для подтверждения химической однородности полимеров было целесообразно исследовать их фракционный состав методом ГПХ, который позволяет определить как параметры ММР, так и содержание остаточного мономера.

Фракционирование осуществляли в аналитическом и препаративном вариантах на хроматографе «Уотерс» с тремя стирогелевыми колонками проницаемостью 200, 500 и 1000 Å, при 25°, со скоростью подачи растворителя ТГФ 1,1 мл/мин. Детектор — проточный дифференциальный рефрактометр. Навеску образца в случае аналитического варианта вводили в виде 0,2 вес.% растворов в течение 1 мин. При препаративном фракционировании вводили 1 вес.% раствора. Расчет хроматограмм с учетом приборного усиления проводили по ранее описанной методике [3].

На рис. 1 представлены гель-хроматограммы изученных элементоорганических полимеров, мономеров и фракций полидифенилдиэтинилсилина. Для количественного определения остаточного мономера были построены калибровочные зависимости между высотой хроматографического пика и вводимой навеской (рис. 2). Содержание мономера в полидифенилдиэтинилсилине и полидифенилдиэтинилгермане представлено в таблице. Указанные количественные значения, полученные как по калибровке на рис. 2, так и по площади хроматограмм, практически совпадают. Это свидетельствует об отсутствии или слабой зависимости показателя преломле-

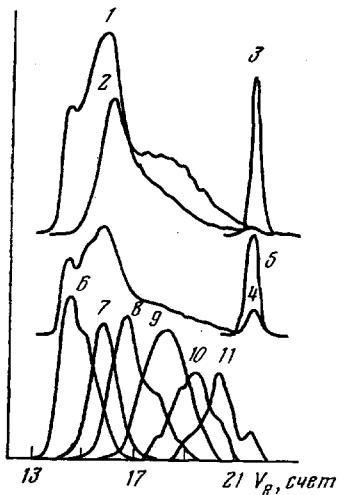


Рис. 1

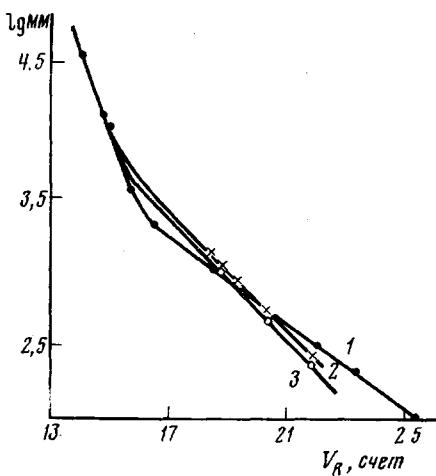


Рис. 3

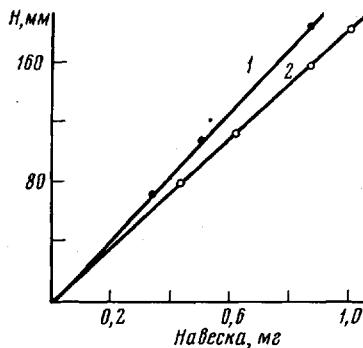


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограммы полидифенилдиэтилсилилана, полученного в массе (1), дифенилметане (2), его мономера (3), полидифенилдиэтилнилгермана (4), его мономера (5) и фракций, выделенных в интервале  $V_R$ , счеты: 13,5–15,5 (6), 15,5–16,5 (7), 16,5–17,5 (8), 17,5–18,5 (9), 18,5–19,5 (10) и 19,5–21,20 (11); 1 счет равен 5 мл

Рис. 2. Зависимость между высотой хроматографического пика и навеской дифенилдиэтилсилилана (1) и дифенилдиэтилнилгермана (2)

Рис. 3. Калибровочные графики для ПС (1), полидифенилдиэтилнилгермана (2) и полидифенилдиэтилсилилана (3)

ния от степени поликонденсации для исследованных систем, что не вызывает необходимости введения поправки при расчете гель-хроматограмм.

Кроме модальностей, характеризующих наличие небольшого количества мономера, на хроматограммах имеются модальности, характерные для

#### Параметры ММР полидифенилдиэтилсилилана и полидифенилдиэтилнилгермана (180°)

Мономер	Содержание мономера, %		$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$	$\bar{M}_n^{***}$	$\bar{M}_n^{\text{изм}}$
	по калибровке	по площасти					
$(C_6H_5)_2Si(C\equiv CH)_2^*$	1,15	1,35	9800	3300	2,95	3100	—
$(C_6H_5)_2Si(C\equiv CH)_2^{**}$	1,45	1,50	2600	1500	1,73	1385	1400
$(C_6H_5)_2Ge(C\equiv CH)_2^*$	5,80	5,20	11 000	3000	3,65	1980	2000

\* В расплаве.

\*\* В растворе дифенилметана.

\*\*\* Рассчитано с учетом количества мономера в полимере.

димера, тримера, тетрамера, а в препаративно выделенных фракциях и для пентамиера (рис. 1). Это означает, что образование полимеров идет по ступенчатому механизму поликонденсационного процесса. Полученные полимеры в расплаве характеризуются относительно широким ММР, что обу-

словлено значительным содержанием высокомолекулярных фракций (рис. 1). Объемы удерживания, соответствующие указанным выше модальностям, как видно из рис. 3, хорошо согласуются с величинами их молекулярных масс. На этом же рисунке представлена калибровочная зависимость для ПС, которая определяет границы калибровок в области высоких молекулярных масс. С использованием полученных калибровок были рассчитаны параметры ММР исследованных образцов. Результаты представлены в таблице. При поликонденсации дифенилдиэтилсилиана в растворе дифенилметана (рис. 1) образующийся полимер не содержит высокомолекулярной фракции и его полидисперсность не превышает величины 1,75. С целью проверки правильности проведенной калибровочной процедуры методом измерения тепловых эффектов конденсации [4] были измерены величины среднечисленных молекулярных масс двух исследованных образцов. Как видно из таблицы, измеренные величины совпадают с расчетными значениями с учетом остаточного мономера.

Таким образом, образование кремний- и германийорганических полимеров с диацетиленовыми группировками в цепи при термической дегидрополиконденсации происходит по ступенчатому механизму поликонденсационного процесса, а полученные полимеры имеют молекулярные массы от 1500 до 3000 и индекс полидисперсности от 1,7 до 3,5.

Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
11 X 1979

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
2. В. И. Милов, Б. В. Лебедев, И. Б. Рабинович, А. М. Сладков, Л. К. Лунева, Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по химии ацетиленов, «Мецниереба», 1975, стр. 461.
3. А. Й. Кузаев, С. Д. Колесникова, А. А. Брикенштейн, Высокомолек. соед., A17, 1327, 1975.
4. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.

УДК 541.64:539.2

#### РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ, ИЗУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРЕТНО- ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Лущейкин Г. А., Джуманбаев Х. Д., Барштейн Р. С.

Пластифицированный ПВХ находит широкое применение, поэтому, несмотря на большое число исследований, проведенных ранее [1–3], привлечение новых методов для изучения релаксационных явлений, например электретно-термического анализа, который сочетает высокую разрешающую способность и относительную простоту проведения измерений [4, 5], представляется целесообразным.

Исследования проводили на образцах непластифицированного и пластифицированного ПВХ в виде пластин толщиной ~0,5 мм с нанесенными на них (напылением в вакууме) алюминиевыми электродами диаметром 25 мм. Методика измерений описана подробно в работах [4, 5]. Поляризацию проводили обычно при 90° в течение 30 мин при напряженности поля 30–40 кв/см. После этого охлаждали образец в