

**ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ГРАФИТА С КАЛИЕМ**

**Твердохлебова И. И., Ларина Т. А., Кургинян Н. А.,
Какулия Ц. В., Хананашвили Л. М., Миронов Е. А.,
Новиков Ю. Н.**

Анионная полимеризация октаметилциклотетрасилоксана (ОМЦТС) позволяет получать полидиметилсилоксаны (ПДМС) с достаточно узким ММР, макромолекулы которых имеют преимущественно линейное строение. В равновесном полимере содержится 8 — 12 % циклических молекул [1], причем величина циклов может достигать больших величин ($(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_n$, $n \leq 200$) [2].

Ранее сообщено о новом типе гетерогенных катализаторов полимеризации органоциклосилоксанов — слоистых соединениях графита (ССГ) со

Вязкостные и молекулярные параметры ПДМС

Фрак- ция, №	П-1			П-2			П-3		
	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ (толуол, 25°)	$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ (атиалаце- тат, 18°)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ (толуол, 25°)	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ (толуол, 25°)	$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г}$ (атиалаце- тат, 18°)	
1	17,8	0,09	0,15	78,0	0,36	55,8	0,26	0,21	
2	86,1	0,39	0,34	130,0	0,56	63,4	0,32	—	
3	254,8	0,96	—	162,0	0,73	67,6	0,34	—	
4	271,0	1,01	—	195,0	0,84	81,8	0,42	0,37	
5	300,0	1,10	—	223,0	0,92	102,3	0,46	0,38	
6	310,0	1,12	—	300,0	1,09	149,3	0,74	0,49	
7	276,4	1,15	0,64	325,0	1,36	181,2	0,78	0,49	
8	338,0	1,20	0,70	399,0	1,56	204,6	0,80	0,53	
9	394,0	1,38	—	417,0	1,56	362,5	1,36	0,67	
10	414,5	1,44	0,76	650,0	1,76	426,5	—	0,82	
11	432,5	1,49	—	653,0	1,97	—	—	—	
12	827,0	2,60	—	780,0	2,33	—	—	—	
13	925,0	2,80	1,20	—	—	—	—	—	
14	1002,0	3,00	—	—	—	—	—	—	

щелочными металлами [3]. Полимеризация в присутствии этих катализаторов, как показали исследования, приводит к образованию полимеров, не содержащих активных концевых групп. Это подтверждается тем, что температура начала потерь в весе T_n у этих полимеров выше (390 — 400°), чем у ПДМС с активными концевыми группами (250 — 300°), и близка к T_n для ПДМС, дезактивированных триметилхлорсиланом [4].

Одним из объяснений отсутствия активных концевых групп у этих полимеров является предположение о том, что структура ССГ со щелочными металлами и обусловленная ею топология растущих макромолекул такова, что обрыв цепи сопровождается образованием циклических макромолекул, переходящих в реакционную среду.

В настоящей работе изучено поведение в растворе и найдены гидродинамические характеристики фракций ПДМС, полученного полимеризацией ОМЦТС в блоке на ССГ с $\text{K} - \text{C}_{24}\text{K}$ (полимер П-1) и C_8K (полимер П-2). C_{24}K был получен из порошкообразного природного графита с размерами частиц 400 — 600 мкм, а C_8K — из пирографита с размерами 2×0,5×0,5 см. Специфика полимеризации ОМЦТС на ССГ с K не позволяет получить низкомолекулярные ПДМС, поэтому в работе исследованы ПДМС с молекулярной массой $10^5 - 10^6$. Гидродинамические характеристи-

стики П-1 и П-2 сравниены с параметрами, установленными для линейного ПДМС, полученного полимеризацией ОМЦС в присутствии триметилсиланолята тетраметиламмония (полимер П-3) [5]. Полимеры П-1, П-2 и П-3 были расфракционированы методом экстрагирования коацервата из бензольного раствора метанолом. Результаты измерения $[\eta]$ исходных ПДМС, переосажденных из бензольного раствора метанолом, показали, что метанол не оказывает деструктирующего действия на полимерную цепь. В таблице приведены величины характеристической вязкости $[\eta]$ и

средневесовых молекулярных масс \bar{M}_w , определенных методом светорассеяния. \bar{M}_w для П-1 и П-3 определяли в толуоле ($dn/dc=0,089$), для П-2 — в четыреххлористом

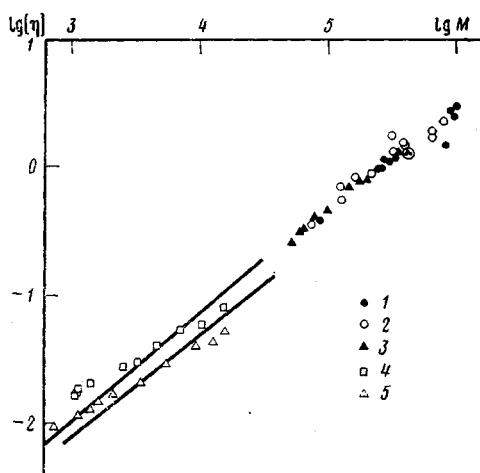


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $lg [\eta]$ от $lg M$ для ПДМС в толуоле при 25° : 1 — П-1, 2 — П-2, 3 — П-3, 4, 5 — данные работы [6] для линейных и циклических молекул соответственно

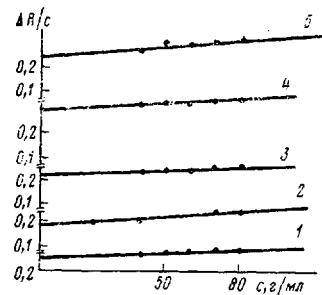


Рис. 2

Рис. 2. Относительное изменение сопротивления термистров $\Delta R/c$ с ростом концентрации раствора П-3 в этилацетате при температурах: 1 — $29,5$; 2 — $37,0$; 3 — $42,0$; 4 — $49,5$; 5 — $60,0^\circ$

углероде ($dn/dc=0,05$). Расчеты параметров уравнения Марка — Куна — Хаувинка для П-1, П-2 и П-3 в толуоле при 25° , проведенные по методу наименьших квадратов, дали следующие зависимости:

$$\text{П-1: } [\eta] = (2,00 \pm 0,08) \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,865 \pm 0,007}$$

$$\text{П-2: } [\eta] = (6,15 \pm 1,40) \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,78 \pm 0,03}$$

$$\text{П-3: } [\eta] = (2,65 \pm 0,69) \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,85 \pm 0,04}$$

На рис. 1 приведены зависимости $[\eta] \sim f(M)$ для всех трех исследованных полимеров и литературные данные [6] для низкомолекулярного линейного и циклического ПДМС. Из полученных зависимостей видно, что в области достаточно высоких молекулярных масс в пределах точности эксперимента гидродинамические свойства П-1 и П-3 неразличимы и несколько отличаются от П-2. Следует отметить, что теоретические расчеты [6—8] предсказывают различие в поведении линейных и циклических макроцепей одного химического строения. Так, согласно работе [8], отношение характеристической вязкости раствора полимера, молекулы которого имеют циклическое строение ($[\eta]_c$), к характеристической вязкости раствора полимера, содержащего линейные макромолекулы ($[\eta]_l$), можно записать в следующем виде:

$$\frac{[\eta]_c}{[\eta]_l} = \frac{12\% \Phi_t(\epsilon) \langle R_r^2 \rangle^3 /_2 M}{6\% \Phi_t(\epsilon) \langle R_l^2 \rangle^3 /_2 M}$$

где Φ_r , Φ_l , $\langle R_i^2 \rangle$ и $\langle R_i^2 \rangle$ константа Флори и средний квадрат радиуса инерции циклической и линейной макромолекулы соответственно, ε — параметр набухания макромолекулярного клубка. Значения $[\eta]/[\eta]_l$, $\Phi_r(\varepsilon)$, $\Phi_l(\varepsilon)$ протабулированы в зависимости от величины ε в работе [8]. Для гибкоцепных полимеров с ростом величины ε от 0 до 0,5 отношение $[\eta]/[\eta]_l$ меняется от 0,658 до 0,490 [8]. Эксперимент в области низких молекулярных масс (1700–17 000) подтверждает эту теорию [6], однако вопрос

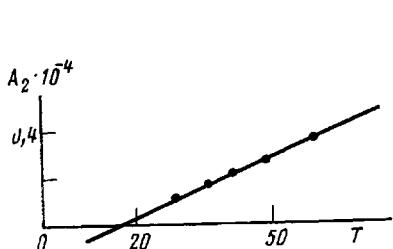


Рис. 3. Зависимость A_2 ($\text{см}^3\text{моль}/\text{с}^2$) от температуры для ПДМС П-3 в этилацетате

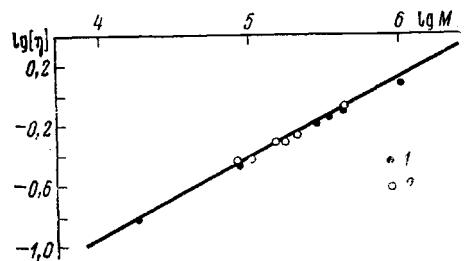


Рис. 4. Зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ в этилацетате (18°): 1 — П-3, 2 — П-1

о применимости ее для ПДМС с большой молекулярной массой остается открытым.

Поскольку в термодинамически хороших растворителях (большие ε) влияние объемных эффектов (факторов набухания и исключенного объема) на соотношение $[\eta]/[\eta]_l$ интерпретируется разными авторами по-разному [6, 8, 9], а толул при 25° не является θ -растворителем, мы повторили эксперимент в θ -условиях. Критерием правильности выбора θ -растворителя для гибкоцепных линейных макромолекул является равенство второго вириального коэффициента A_2 нулю. Для низкомолекулярной фракции П-3 второй вириальный коэффициент рассчитывали из данных по определению среднечисленной молекулярной массы методом холодной эбулиоскопии (прибор «Dampfdrück Osmometr» фирмы «Кнауэг») при нескольких температурах (рис. 2) в этилацетате. Значения A_2 при различных температурах определяли из зависимости $\Delta R/c$ от c (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что в этилацетате для П-3 $A_2=0$ при температуре 18° . Значения $[\eta]$ в этилацетате при 18° были определены также для фракций П-1 (таблица). Можно полагать, что в том диапазоне молекулярных масс, в котором мы проводили исследование, этилацетат при 18° для П-1 также является θ -растворителем. Как видно из рис. 4 и таблицы, значения $\lg[\eta]$ и $\lg M$ для фракций П-3 и П-1 укладываются практически на одну прямую. Уравнение Марка — Куна — Хаувинка в этилацетате при 18° имеет вид

$$\text{П-1: } [\eta] = (8,62 \pm 0,18) \cdot 10^{-1} \cdot M^{0,527 \pm 0,002}$$

$$\text{П-3: } [\eta] = 2,07 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,49}$$

Следовательно, невозмущенные размеры молекул ПДМС, полученного на ССГ с калием, в идеальном растворителе в диапазоне молекулярных масс от 10^5 до 10^6 в пределах точности эксперимента не отличаются от невозмущенных размеров линейных молекул ПДМС.

Таким образом, проведенная сравнительная экспериментальная оценка гидродинамических параметров высокомолекулярных ПДМС, полученных анионной полимеризацией в блоке (П-3) и новым методом — полимеризацией на матрице, которой явились слоистые соединения графита, не показала существенного различия в поведении растворов полимеров П-1,

П-2 и П-3 в указанном диапазоне молекулярных масс. Тем не менее химические данные, данные ТГА и рентгенофлуоресцентного анализа показывают, что синтез на ССГ приводит к макромолекулам, не имеющим активных концевых групп [4]. Это расхождение между химическими свойствами и результатами изучения гидродинамических свойств полимеров может быть связано с тем, что в области молекулярных масс $10^5 - 10^6$ не выявляются различия в гидродинамическом поведении молекул линейных и циклических ПДМС.

Авторы благодарят И. М. Петрову за предоставление полимера П-3.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 II 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. I. B. Carmichael, J. Winger, J. Polymer Sci., A3, 971, 1965.
2. J. Brown, G. Slusarczuk, J. Amer. Chem. Soc., 87, 931, 1965.
3. К. А. Андреанов, М. Е. Вольпин, А. И. Ногайдели, Д. В. Какулия, Э. И. Хубулава, С. Л. Закоэли, Н. Д. Лапкина, В. А. Постников, В. М. Копылов, Ю. Н. Новиков, Авт. свид. 681070, 1970; Бюлл. изобретений, 1979, № 31.
4. Ю. Н. Новиков, П. В. Какулия, Л. М. Хананашвили, В. М. Копылов, М. Е. Вольпин, Докл. АН СССР, 245, 848, 1979.
5. И. И. Тевердохлебова, Докторская диссертация, ИНЭОС АН СССР, 1978.
6. K. Dondos, J. A. Semlyen, Polymer, 18, 1265, 1977.
7. H. Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971.
8. V. A. Bloomfield, B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 44, 315, 1966.
9. M. Fukatsu, M. Kurata, J. Chem. Phys., 44, 4539, 1966.

УДК 541.64:543.943

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Варбанская Р. А., Пудов В. С.

Закономерности термоокисления ПВХ изучены недостаточно. Сообщается, что скорость дегидрохлорирования описывается S-образной кривой [1], в результате окисления в полимере образуются карбонильные, перекисные и гидроперекисные группы [2, 3]. Установлено также, что содержание карбонильных групп со временем нарастает, а гидроперекисных проходит через максимум, на основании чего сделан вывод, что карбонил-содержащие соединения являются вторичными продуктами окисления ПВХ [2]. Кроме того, установлено, что скорость окисления полиеновой цепи термически разложенного ПВХ пропорциональна длине полиеновой цепи и количество двойных связей быстро падает со временем окисления [1]. Механизм образования HCl не выяснен.

Цель настоящей работы — получение дополнительных данных по кинетике дегидрохлорирования и механизму образования HCl в условиях окисления, а также выяснение практически важного вопроса о влиянии стабилизаторов различной природы на выход HCl в процессе окисления.

В опытах применяли блочный ПВХ М-64 без предварительной очистки. Окисление проводили в условиях непрерывного вымораживания продуктов (в циркуляционной установке), а также в замкнутой системе (в ампулах объемом 1,5 мл) при $p_{O_2} = 150$ тор. Выделяющийся HCl анализировали потенциометрически (по pH водного раствора) или при помощи газожидкостной хроматографии по эквивалентному