

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ОБРАЗЦОВ
ПОЛИВИНИЛДИМЕТИЛПРОПИЛСИЛАНА**

**Рукин Н. М., Семенов О. Б., Сказка В. С.,
Наметкин Н. С.**

Изучение диффузии макромолекул в растворе дает прямую информацию о подвижности растворенных молекул, а следовательно, служит источником сведений о геометрических и гидродинамических характеристиках макромолекул.

В настоящей работе изучали диффузию, седиментацию и ММР образцов поливинилдиметилпропилялана, полученных методом анионной полимеризации винилдиметилпропилялана при 25 и 60°. В качестве инициатора использовали *n*-BuLi, при соотношении мономер : инициатор ~1,1·10³. Полимеризацию проводили в вакууме в

Условия получения и молекулярно-массовые характеристики полимеров

Образец, №	Время полиме- ризации, ч *	$M_w^{**} \cdot 10^{-5}$	$M_n^{***} \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{D_2}/\text{дл}$	$S \cdot 10^{10}, \text{с}$	$D \cdot 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$M_{SD} \cdot 10^{-5}$	ζ	$\alpha \cdot 10^{-6}$
1	4,5	0,62	—	0,29	1,05	4,70	0,33	0,35	2,18
2	11,0	0,84	—	0,38	1,34	3,71	0,41	0,23	1,46
3	60,0	1,37	—	0,58	1,40	3,00	0,70	0,29	0,94
4	732,0	2,13	—	0,91	1,50	2,14	1,10	0,30	0,60
5	3016,0	3,06	—	0,93	1,47	2,15	1,00	—	—
6	0,6	0,43	8,5	0,20	0,95	6,23	0,22	0,29	2,98
7	3,0	0,53	16,7	0,23	1,00	5,43	0,28	0,33	2,50
8	80,0	1,95	—	0,35	1,09	3,83	0,43	—	—

* Во всех опытах концентрация *n*-BuLi составляла 4·10⁻³ моль/л.

** M_w определены методом светорассеяния в гептане при 25° на приборе «Sofica».

*** M_n найдены методом измерения тепловых эффектов конденсации в толуоле при 35° на приборе фирмы «Кнауэг».

Примечание. Величины $[\eta]$, S , D измеряли в циклогексане при 25°.

цельноцаянной системе по методике, описанной в работах [1, 2]. Условия синтеза и характеристики полученных образцов приведены в таблице. Седиметационные измерения осуществляли на ультрапентрифуге МОМ-100, оснащенной поляризационно-интерферометрической оптикой [3], а диффузионные – на поляризационном диффузиометре Цветкова [3]. Концентрация исследуемых растворов в циклогексане составляла 0,1%. Константы седиментации S , определенные по скорости движения максимума интерференционного пика (использовали кювету с наслаждением), приведены в таблице. Там же приведены значения коэффициентов диффузии D , определенные методом площадей и максимальных ординат. В таблице также помещены величины M_w и $[\eta]$, определенные в циклогексане при 25°.

По измеренным значениям S и D по формуле Сведенберга

$$M_{SD} = \frac{S}{D} \cdot \frac{RT}{1 - v \rho_0} = 14,9 \cdot 10^{10} \cdot \frac{S}{D} \quad (1)$$

определяли значения молекулярных масс M_{SD} (таблица). Парциальный удельный объем полимера в циклогексане $v=1,077$, а плотность циклогексана $\rho_0=0,776 \text{ г/см}^3$.

Зависимости $[\eta]$, S , D от M_w для образцов, синтезированных при 25° (рис. 1), описываются следующими уравнениями:

$$[\eta] = 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot M_w^{0,93} \quad (2)$$

$$S = 2,4 \cdot 10^{-15} \cdot M_w^{0,35} \quad (3)$$

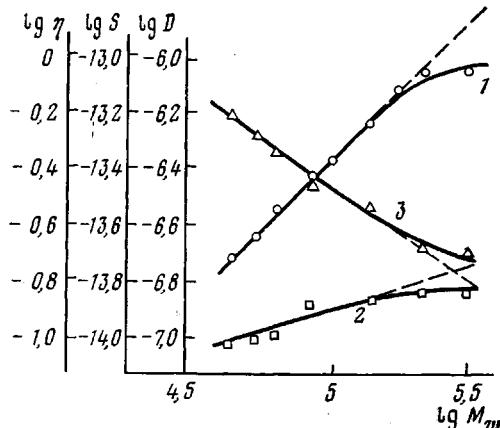
$$D = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{-0,65} \quad (4)$$

Следует принять во внимание приблизительный характер этих уравнений, поскольку они получены не для фракций, а для полидисперсных

образцов ($\bar{M}_w/M_n \approx 1,5-2,0$). Однако в работах [3-5] показано, что такой полидисперсности полимеров и величине a в соотношении Марка — Куна — Хаувинка, близкой к 0,8, теоретическое расхождение между M_w и M_n составляет всего 3–7 %. Так, например, исследование разбавленных растворов исходных и фракционированных образцов поливинилтреметилсилона [6, 7] показали, что расхождение между M_w и M_n для нефракционированных образцов этого полимера составляет 3–7 %.

Отклонения показателей степени при M в уравнениях (2)–(4) от значения 0,5 могут свидетельствовать либо о больших объемных эффек-

Рис. 1. Зависимости характеристической вязкости (1), коэффициентов седиментации (2) и диффузии (3) от ММ для образцов поливинилметилпропилсилона разной степени превращения (штриховые линии — экстраполяция этой зависимости для линейных макромолекул на высокие ММ)



тах в изучаемой системе, либо о повышенной жесткости макромолекул поливинилдиметилпропилсилона. По-видимому, предпочтение следует отдать первому предположению, так как о больших объемных эффектах свидетельствуют также данные по характеристической вязкости и величинам показателя a в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, полученные в различных растворителях [2].

Если исходить из предположения о превалирующей роли объемных эффектов, можно определить величину сегмента Куна A по методу Штокмайера — Фиксмана [8].

$$\frac{[\eta]}{M_w^{0,5}} = \Phi \left(\frac{A}{M_L} \right)^{3/2} + 0,51 \cdot B \Phi M_L^{0,5}, \quad (5)$$

где M_L — масса молекулы на единицу контурной длины; $\Phi = 2,4 \cdot 10^{-3}$ — постоянная Флори (с учетом полидисперсности); параметр B характеризует величину объемных эффектов. На рис. 2 представлена экстраполяция по уравнению (5) вискозиметрических данных для образцов поливинилдиметилпропилсилона, полученных при 25° . Значение M_L вычисляли из соотношения

$$M_L = \frac{m_0}{\lambda} = \frac{142}{2,52 \cdot 10^{-8}} = 5,63 \cdot 10^9,$$

где m_0 — ММ мономера, а λ — проекция длины мономерного звена на ось главных валентностей. Вычисление сегмента Куна привело к значению $A = 16 \text{ \AA}$. Обработка данных по характеристической вязкости, согласно теории Хирста [9, 10], для полужестких макромолекул приводит к неразумным значениям A . Таким образом, поливинилдиметилпропилсилон, по-видимому, можно отнести к разряду гибкоцепных, так же как и поливинилтреметилсиликон [11].

Нами были рассчитаны ММР образцов поливинилдиметилпропилсила на с учетом существования при полимеризации исходного мономера реакции передачи цепи на полимер, приводящих к разветвлениям в макромолекулах [2]. В основу расчета ММР было положено предположение, что механизм полимеризации приводит к распределению типа Шульца – Зимма [12, 13]

$$Q_w(M) = \frac{\alpha^{h+1}}{\Gamma(h+1)} \cdot M^h \cdot e^{-\alpha M} \quad (6)$$

Расчет проводили по схеме, предложенной в работе [14]. Для распределения Шульца – Зимма справедливые соотношения

$$\frac{M_w}{M_{SD}} = \frac{h+1}{h+a_s} \quad (7)$$

$$M_n = h/\alpha \quad (8)$$

в случае, если используются величины S и D , вычисленные методами, приводящими к средневесовым значениям.

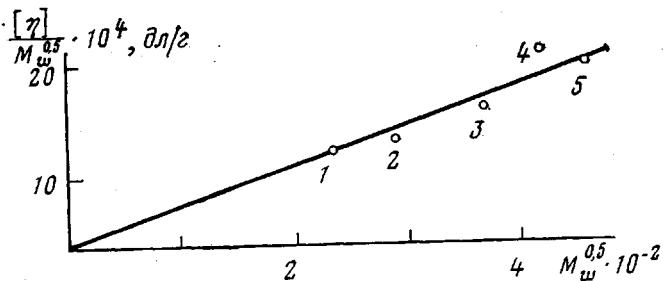


Рис. 2. Экстраполяция данных вискосимметрии по методу Штокмайера – Фиксмана (номера точек соответствуют номерам образцов в таблице)

В уравнениях (6)–(8) $Q_w(M)$ – дифференциальная весовая функция распределения, $1/h = \bar{M}_w / (\bar{M}_n - 1) = v$, v – параметр ширины распределения Шульца, a_s – показатель степени при M в уравнении (3). Из седиментационных диаграмм было видно, что ММР для всех образцов имели унимодальный характер. По известным значениям M_w , M_{SD} и a_s по уравнению (7) были рассчитаны значения h (таблица). По полученным данным для исследованных образцов были построены распределения по ММ, приведенные на рис. 3, а. Как видно, рассчитанные распределения характеризуются длинным высокомолекулярным хвостом.

С целью проверки правильности выбора функции (6) для получения экспериментальных ММР образцов поливинилдиметилпропилсилана было проведено их фракционирование методом градиентного элюирования на колонке по методике, примененной для фракционирования поливинилтриметилсилина [15].

Начальная смесь для фракционирования состояла из 60 об. % бензола (растворитель) и 40 об. % ацетона (осадитель). В каждом фракционировании получали не менее 15 фракций. Дифференциальные весовые функции распределения, построенные по результатам фракционирования, приведены на рис. 3, б. Полученные кривые являются бимодальными и имеют характерный низкомолекулярный хвост. Как можно видеть из сравнения рис. 3, а и б, экспериментально полученные кривые ММР значительно отличаются от теоретически рассчитанных.

Подобные различия связаны, очевидно, с тем, что при построении распределения Шульца – Зимма учитывали только наличие реакций пере-

дачи цепи на полимер, протекающих по рекомбинационному механизму [5], и не принимали во внимание вероятность протекания других побочных реакций. Ранее высказывали предположения о существовании при анионной полимеризации винилдиметилалкилсиланов также реакций передачи цепи на мономер и кинетического обрыва путем элиминирования гидрида лития [1, 2, 6, 7].

Влияние реакций передачи цепи на мономер было подробно рассмотрено, например в работе [16]. В этой работе показано теоретически и подтверждено экспериментально на примере анионной полимеризации изопрена в диэтиловом эфире, что реакции обрыва и передачи цепи на мономер приводят к низкомолекулярному хвосту у кривых ММР и мак-

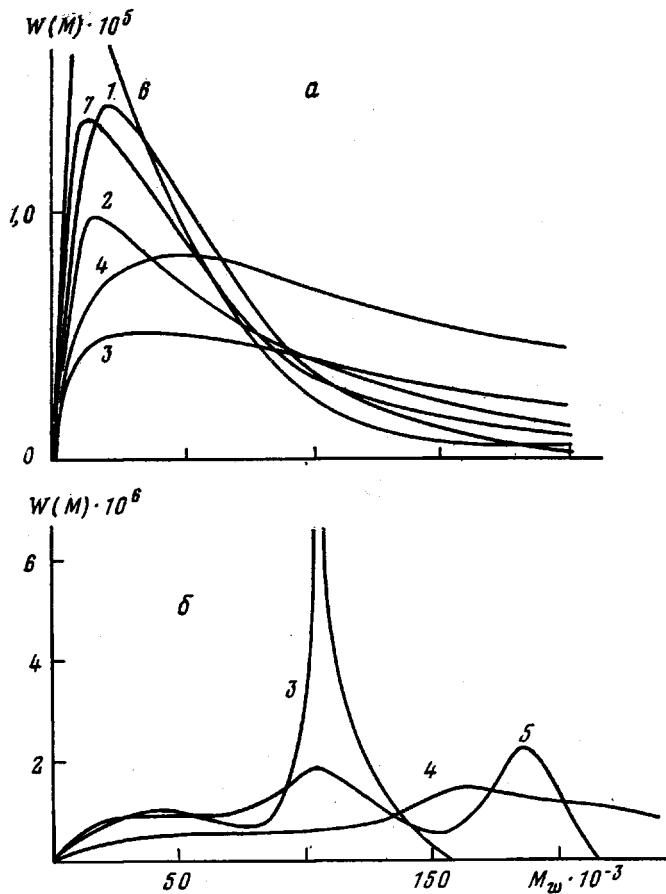


Рис. 3. Теоретические (а) и экспериментальные (б) дифференциальные кривые ММР образцов поливинилдиметилпропилсилана (номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице)

симуму, отвечающему распределению «живых цепей» в высокомолекулярной области. Очевидно, в случае полимеризации винилдиметилпропилсилана наряду с передачей цепи на полимер большое влияние на ММР оказывают реакции передачи цепи на мономер и кинетического обрыва.

Кривые ММР, приведенные на рис. 3, б складываются, очевидно, из нескольких распределений для «мертвых» и «живых» макроцепей, образовавшихся в результате различных вторичных реакций, и описываются значительно более сложной функцией ММР, чем представлена уравнением (6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, И. Е. Черняков, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1181.
2. Н. М. Рукин, А. А. Захарьян, О. Б. Семенов, И. Е. Черняков, С. Г. Дургарьян, Н. С. Наметкин, Докл. АН СССР, 231, 1140, 1976.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 733, 1960.
5. С. Я. Френкель, Введение в статистическую теорию полимеризации, «Наука», 1965.
6. О. Б. Семенов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНХС АН СССР, 1972.
7. Н. С. Наметкин, О. Б. Семенов, С. Г. Дургарьян, В. Г. Филиппова, Н. М. Рукин, Докл. АН СССР, 215, 861, 1974.
8. W. N. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., C 1, 137, 1963.
9. J. Hearst, J. Chem. Phys., 38, 1062, 1963.
10. J. Hearst, J. Chem. Phys., 40, 1504, 1964.
11. Ф. Ф. Ходжеванов, С. Г. Дургарьян, О. Б. Семенов, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1090.
12. G. V. Schulz, Z. Phys. Chem., B43, 25, 1939.
13. B. N. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1093, 1948.
14. W. Sutter, A. Kuppel, Makromolek. Chem., 149, 271, 1971.
15. Ф. Ф. Ходжеванов, О. Б. Семенов, Н. С. Наметкин, С. Г. Дургарьян, Докл. АН СССР, 186, 1336, 1969.
16. С. Е. Бреслер, А. А. Коротков, М. И. Моссвицкий, И. Я. Поддубный, Ж. техн. физики, 28, 114, 1958.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
27.II.1980

УДК 541.64:538.122:539.3

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ЭЛАСТОМЕРОВ

Сайдов Д.

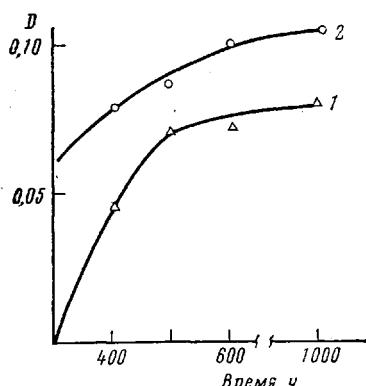
В работах [1–3] было показано, что эластомеры в механически напряженном состоянии окисляются и скорость накопления кислородсодержащих групп стремится к предельному значению.

Обычно для изменения степени окисления эластомеров или подавления их в условиях старения используют различные химические соединения [4–6].

Нами для изменения хода химической реакции окисления, вызванного механическим усилием, использовано постоянное магнитное поле. Исследовали полизопрен СКИ-3: образцы предварительно растягивали ($\lambda=700\%$), а затем растянутые образцы переводили в специальные зажимы, обеспечивая неизменную степень деформации.

Было подготовлено две партии подобных образцов, одну из которых испытывали в поле постоянного магнита ($H=4000$ э), другую вне поля магнита (контрольная серия).

Кинетику накопления кислородсодержащих групп в механически напряженном полизопрене оценивали методом ИК-спектроскопии по изменению оптической плотности полосы 1720 см^{-1} , относящейся к $\text{C}=\text{O}$ -группам (спектрометр UR-20).



Кинетика накопления $\text{C}=\text{O}$ -групп (D) в механически напряженном СКИ-3 ($\Sigma=80 \text{ мн}/\text{м}^2$: 1 — в поле магнита, 2 — вне поля