

УДК 541.64:547.1'128:543.544

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОВ МЕТОДАМИ  
ЭКСКЛЮЗИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ  
И СПЕКТРОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

*Вляхирев А. К., Зислина С. С., Юльчевская С. Д.,  
Терман Л. М.*

Исследована возможность применения метода спектротурбидиметрического титрования для анализа олигооргансилоксанов, полученных методом гидролитической поликонденсации диорганодихлорсиланов. Полидисперсность олигомеров, рассчитанная по кривым осаждения, коррелирует с соответствующей величиной, полученной из данных эксклюзионной жидкостной хроматографии. Характер кривых осаждения олигомеров объясняется наличием в их составе макромолекул линейного и циклического строения.

В последнее время значительное место в химии и технологии полимеров занимают реакционноспособные олигомеры. Особый интерес представляют олиговинилсилоксаны, поскольку наличие винильной группы позволяет использовать их в качестве сомономеров при радикальной полимеризации виниловых мономеров и получать при этом материалы, обладающие новыми ценными свойствами.

Наиболее эффективным методом оценки ММ и ММР полимеров и олигомеров является эксклюзионная жидкостная хроматография (ЭЖХ). В то же время известны отдельные работы по применению для исследования полимеров и некоторых олигомеров метода турбидиметрического титрования [1, 2]. В этих работах использован вариант турбидиметрического титрования, основанный на зависимости мутности системы от объемной доли осадителя  $\gamma$ . При этом предполагалось, что размер и относительный показатель преломления коллоидных частиц осажденного вещества остается в процессе титрования постоянным [3–5].

Это допущение не всегда справедливо, в связи с чем Клениным с сотр. предложен метод спектротурбидиметрического титрования [6, 7], позволяющий по спектру мутности системы на разных этапах титрования определять весовую концентрацию осажденного полимера  $M_t$ , с учетом размера ( $r_s$  – средний радиус частиц) и показателя преломления частиц, а также их числовой концентрации  $N$  ( $\text{см}^{-3}$ ) [8–10]. Табуляции характеристических функций, необходимых для расчета размера в широком диапазоне и относительного показателя преломления частиц приведены в работе [11].

В настоящей работе для характеристики олигооргансилоксанов, использованных для получения термостойких полимеров [12, 13], применен метод спектротурбидиметрического титрования и проведена корреляция полученных результатов с данными ЭЖХ этих же олигомеров.

Исследуемые олигосилоксаны (ОС) получали методом гидролитической поликонденсации соответствующих диорганодихлорсиланов в этиловом спирте при различных температурах в течение 10 ч [14]. Двойные связи определяли озонометрически на приборе АДС-3. Число этоксильных групп находили по методике [15]. Характеристика исследованных ОС приведена в табл. 1.

Образцы ОС анализировали на универсальном жидкостном хроматографе ХЖ-1303. (Детектор дифференциальный проточный рефрактометр, элюент ТГФ). Для анализа использовали систему из двух хроматографических колонок ( $120 \times 0,8$  см), заполненных стирогелеми фирмы «Waters» с пределами проницаемости по длинам *транс*-цепей ПС 700–2000 и 350–700 Å, размером частиц 37–75 мкм. Удаковку колонок осуществляли супензионным методом [16]. Калибровку системы проводили по ПС-стандартам с  $M_w=51\,000, 19\,850, 10\,300, 4300$  и 2900, а также по этилбензолу.

Таблица 1

## Характеристика исследуемых олигооргансилоксанов

Олигомер	Повторяющееся звено олигомера	Темпера- тура син- теза, °С	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Содержа- ние это- ксильных групп, %	Число двойных связей, моль/г
OC-I	$-[-OSi(CH_3)(C_2H_5)]_3 - [-OSi(CH_3) \cdot (C_6H_5) -]_1 -$	78	1,5206	1,108	3,4	2,37
OC-II	$-[-OSi(CH_3)(C_2H_5)] - [-OSi(CH_3) \cdot (C_6H_5) -]_1 -$	35	1,5230	1,155	7,4	2,55
OC-III	$-[-OSi(CH_3)(C_6H_5) -]_1 -$	78	1,5420	1,153	4,5	—
OC-IV	$-[-OSi(CH_3)(C_2H_5) -]_1 -$	78	1,4465	1,016	3,7	11,80
OC-V *	$-[-OSi(CH_3)(C_6H_5) -]_3 -$ $-[-OSi(CH_3)(C_2H_5) -]_1 -$ $-[-OSi(CH_3)_2 C_6H_4 Si(CH_3)_2 -]_1 -$	78	1,5380	1,110	1,18	0,46

\* Олигомер состоит из трех повторяющихся звеньев, входящих в одну формулу.

Таблица 2

Характеристики олигооргансилоксанов по данным ЭЖХ  
и спектротурбидиметрического титрования

Олигомер	$M_w$	$M_n$	$M_w/M_n$	$\gamma_{1/2}/\gamma_S$	$\tilde{M}_{\text{макс}}/c_0, \%$
OC-I	2500	800	3,1	2,6	98,1±5,9
OC-II	1100	700	1,6	1,9	97,7±5,9
OC-III	1750	800	2,1	2,1	92,0±5,5
OC-IV	1600	800	2,0	2,1	99,6±6,0
OC-V	3900	920	4,2	2,4	94,5±6,0
ПФМС-4	1850	1200	1,5	1,5	94,2±5,6

Спектротурбидиметрическое титрование исследуемых ОС осуществляли на фотополариметре марки ФЭТ. В качестве растворителя использовали ацетон, в качестве осадителя — дистиллированную воду. Растворитель и осадитель очищали перегонкой. Спектр мутности измеряли на пяти светофильтрах прибора в интервале длин волн 400–600 нм. Температуру титруемого раствора ( $(25 \pm 0,1)$ °С) поддерживали при помощи ультратермостата Вобзера. Раствор перемешивали со скоростью 96 об/мин, скорость подачи осадителя составляла 0,415 мл/мин. Осадитель добавляли порциями (по каплям) [17], для чего трубку дозатора поднимали над уровнем жидкости в кювете. Раствор перемешивали на протяжении всего процесса титрования, измерения проводили через 3 мин после выключения дозатора.

Для анализа ОС методом ЭЖХ была использована калибровка системы по ПС-стандартам [18], приведенная на рис. 1. Калибровка позволила установить вид зависимости удерживаемого объема элюента от ММ олигомеров  $V = V(\lg M)$ , который соответствует линейной функции в диапазоне ММ от 106 (этилбензол) до  $3 \cdot 10^4$  или в диапазоне удерживаемых объемов от 90 до 150 отн. ед. Имеющиеся в литературе данные [19] показывают идентичность элюционного поведения ПС и полидиметилсилоксанов. Если учесть, что ММ повторяющихся звеньев ПС и ОС практически одинаковы, а гибкость их цепей соизмерима [20], то полученная по ПС-стандартам калибровочная зависимость может быть использована для расчета ММ исследуемых олигомеров.

На рис. 2 приведены хроматограммы продуктов гидролитической поликонденсации метилвинил- и метилфенилдихлорсиланов, а также продуктов их согидролиза. Из сравнения диапазона калибровочной зависимости и хроматограмм видно, что последние хорошо укладываются в указанный диапазон. На хроматограммах отмечены ММ, соответствующие максимуму пика  $M_p$ . Из хроматограмм видно, что с повышением температуры синтеза ММ олигомера возрастает и ММР становится более широким. К такому же эффекту приводит введение в силоксановую цепочку дисилициленовых фрагментов.

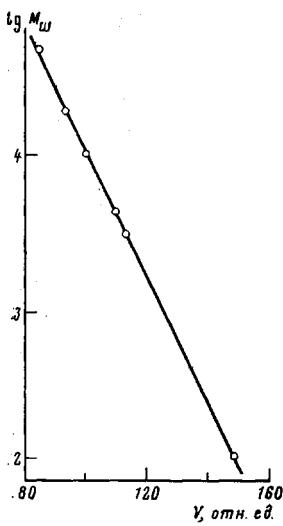


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость удерживаемых объектов от  $\lg M_w$  для стандартов ПС и этилбензола на системе из двух колонок, заполненных стирогелем

Рис. 2. Хроматограммы соолигомеров (A) и гомоолигомеров (B): 1 – ОС-I, 2 – ОС-II, 3 – ОС-II+1,5-диметил-1,5-дивинил-3,6-тетрафенилциклотрасилоксан, 3' – ОС-V, 4 – ОС-III, 5 – ОС-IV.  $M_p=500$  (a), 1500 (b), 1700 (c), 1900 (d) и 2900 (e)

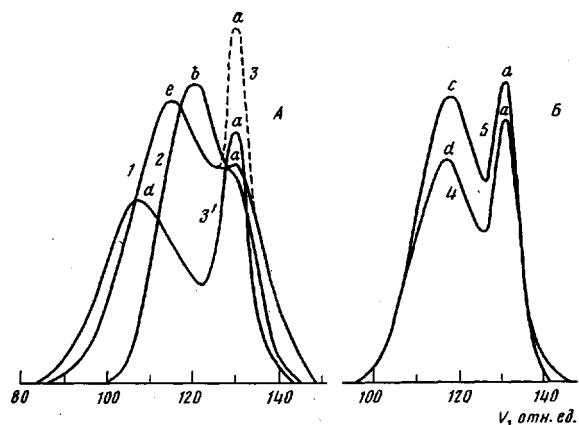


Рис. 2

$\tilde{M}_v/c_0, \%$

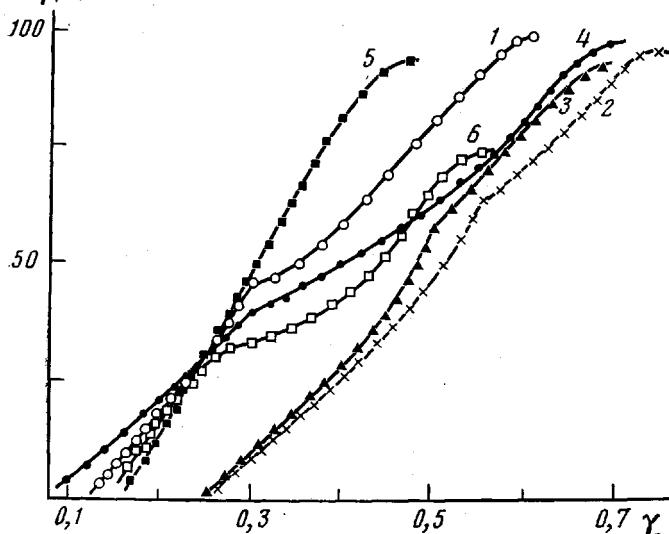


Рис. 3. Зависимость  $\tilde{M}_v/c_0$  от объемной доли осадителя при турбидиметрическом титровании олигомерных растворов: 1 – ОС-I,  $c_0=4,5 \cdot 10^{-3}$  г/дл; 2 – ОС-II,  $c_0=9,0 \cdot 10^{-3}$  г/дл; 3 – ОС-III,  $c_0=6,0 \cdot 10^{-3}$  г/дл; 4 – ОС-IV,  $c_0=5,6 \cdot 10^{-3}$  г/дл; 5 – ПФМС-4,  $c_0=9,0 \cdot 10^{-3}$  г/дл; 6 – ПФМС-4+октафенилциклотрасилоксан,  $c_0=9,0 \cdot 10^{-3}$  г/дл. Длина оптического хода луча 2 см

В табл. 2 представлены значения  $M_w$  и  $M_n$  исследуемых ОС, а также отношение  $M_w/M_n$ , характеризующее полидисперсность образцов. Видно, что полидисперсность для образца ОС-I в 2 раза выше, чем для ОС-II.

На рис. 3 показаны кривые осаждения  $\tilde{M}_v/c_0 = \tilde{M}_v/c_0(\gamma)$  исследуемых олигомеров, полученные методом спектротурбидиметрического титрования. Известно, что критерием полноты осаждения растворенного олигомера является равенство  $\tilde{M}_{\max}/c_0 = 100\%$ , где  $\tilde{M}_{\max}$  – максимальная весовая концентрация осажденного вещества,  $c_0$  – исходная концентрация растворенного вещества [21]. При этом величина погрешности в определении  $\tilde{M}_v$ , согласно работе [22], находится в пределах  $\Delta \tilde{M}_v = \pm (3-9)\%$ .

Максимальная полнота осаждения исследуемых олигосилоксанов близка к 100%, как это видно из табл. 2. В целях экспериментальной проверки полноты осаждения исследуемых ОС нами был использован принцип температурного титрования [23]. Резкое понижение температуры титруемого раствора на заключительном этапе титрования должно приводить к ухудшению растворимости олигомера и в случае неполного осаждения способствовать дополнительному выделению растворенного вещества [24]. В случае титрования образца ОС-I при понижении температуры титруемого раствора до 10° масса осажденного ОС увеличилась незначительно, полнота осаждения возросла с 98,1 до 100,9%. Это подтверждает правиль-

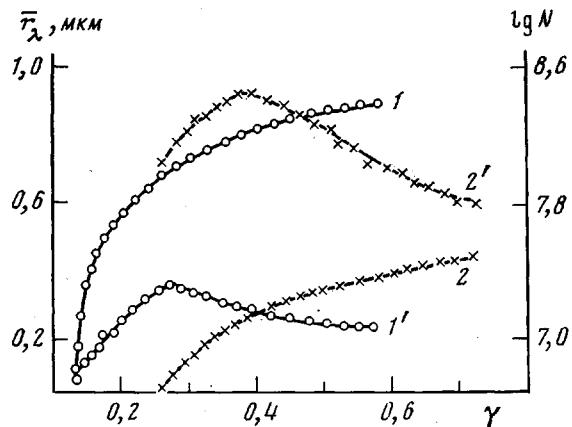


Рис. 4. Зависимость размеров  $\bar{r}_\lambda$  (1, 2) и числовой концентрации  $\lg N$  (1', 2') коллоидных частиц при спектротурбидиметрическом титровании ОС-I и ОС-II от объемной доли осадителя

ность выбора условий титрования, в частности величины начальной концентрации  $c_0$ .

В расчетах не учитывалась возможность иммобилизации растворителя осажденным олигомером при титровании. Однако ранее было показано [25], что этот эффект слабо влияет на расчетные величины весовой концентрации  $M_1$ , размера коллоидных частиц  $\bar{r}_\lambda$  и их концентрации  $N$ .

Взаимное расположение кривых осаждения относительно оси  $\gamma$ , а также их ширина (в единицах  $\gamma$ ) различна для исследуемых олигомеров. Это свидетельствует о том, что кривые осаждения, полученные методом спектротурбидиметрического титрования могут качественно характеризовать ММ и ширину ММР олигомеров. Коэффициент полидисперсности [26], рассчитанный по кривым осаждения  $\gamma_{1/2}/\gamma_s$ , где  $\gamma_s$  и  $\gamma_{1/2}$  — точка осаждения начала и точка половинного осаждения соответственно, хорошо согласуется с данными по полидисперсности, полученными ЭЖХ (табл. 2). Это может служить доказательством применимости метода для оценки параметров олигомеров, имеющих  $M \sim 10^3 - 10^4$ .

Кривые осаждения ОС (рис. 3) имеют четкий перегиб, свидетельствующий, на наш взгляд, о неоднородности ОС либо по составу, либо по строению. Поскольку перегиб присутствует на кривых осаждения как соолигомеров, так и гомоолигомеров, можно предположить, что неоднородность связана с различиями в строении макромолекул.

Наличие в исходных олигомерах макромолекул различного строения подтверждается данными ЭЖХ. Хроматограмма олигомеров (рис. 2) имеет бимодальный характер, причем пик, лежащий в низкомолекулярной области ( $M_p = 500$ ), можно отнести к циклическим структурам, поскольку циклизация макромолекул приводит к уменьшению их размера и к увеличению удерживаемого объема по сравнению с линейными макромолекулами той же ММ [27]. Непосредственным доказательством справедливости такого утверждения служит тот факт, что при введении в ОС-I 1,5-диметил-1,5-дивинил-3,6-тетрафенилциклотрасилоксана ( $M=568$ ) наблюдает

ся резкое возрастание пика, расположенного в низкомолекулярной области (рис. 2, Б).

Аналогичный опыт был проведен при турбидиметрическом титровании линейного олигосилоксана ПФМС-4. Его кривая осаждения (рис. 3, кривая 5) не содержит перегиба. Однако при титровании механической смеси ПФМС-4 с циклическим силоксаном на кривой осаждения появляется перегиб и наблюдается смещение кривой в область меньших ММ (рис. 3, кривая 6).

Перегиб на кривых осаждения ОС-I и ОС-II совпадает с перегибом на кривых изменения концентрации коллоидных частиц, размер частиц при этом в процессе титрования постоянно возрастает (рис. 4).

Таким образом, можно предположить, что с появлением в коллоидно-дисперсной фазе линейных макромолекул олигоциклических силоксанов начинается коагуляция коллоидных частиц, которая идет одновременно с осаждением растворенного олигомера до завершения этого процесса.

Аналогичный характер кривых осаждения, а также кривых изменения размера и концентрации частиц наблюдался при спектротурбидиметрическом титровании олигомеров, содержащих силариленовые фрагменты (например, ОС-V).

Таким образом, метод спектротурбидиметрического титрования применим к анализу низкомолекулярных олигооргансилоксанов, поскольку при титровании достигается достаточно высокая полнота осаждения и полученные результаты коррелируют с данными ЭЖХ.

Авторы благодарят В. И. Кленина, К. Р. Рамазанова, Н. Г. Хлебцова за помощь в работе и ценные консультации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гурылева А. А., Тейтельбаум Б. Я. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, № 1, с. 61.
2. Нанушьян С. Р., Гроздов А. Г., Северный В. В., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А., 1973, т. 15, № 8, с. 1819.
3. Morey D. R., Tamblyn J. W. J. Appl. Phys., 1945, v. 16, № 3, p. 419; J. Phys. Chem., 1946, v. 50, № 1, p. 12.
4. Штапенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова К. И. Определение молекулярных весов полимеров. М.: Химия, 1964, гл. 5.
5. Гизекус Х. Фракционирование полимеров / Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, гл. 8.
6. Кленин В. И., Угланова Г. Г. Высокомолек. соед. А., 1969, т. 11, № 10, с. 2273.
7. Кленин В. И., Щеголев С. Ю. Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 8, с. 1919.
8. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, № 5, с. 794.
9. Кленин В. И., Кленина О. В., Колниболотчук Н. К. В кн.: Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М.: Наука, 1966, с. 32.
10. Klenin V. I., Klenina O. V. J. Polymer Sci. C, 1967, № 16, p. 1011.
11. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Саратовск. ун-т, 1977.
12. Юльчевская С. Д., Сугина О. Д., Седельникова В. Н., Подгорнов В. А., Зислина С. С., Терман Л. М. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 21, № 9, с. 2956.
13. Сугина О. Д., Зислина С. С., Столярова Н. Е., Терман Л. М., Пласт. массы, 1980, № 8, с. 29.
14. Фихтенгольц В. С., Клебанский А. Л., Ржендинская К. А. Ж. общ. химии, 1957, т. 27, № 11, с. 2934.
15. Крешков А. П., Борк В. А., Бондаревская Е. А. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1962, с. 32.
16. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л.: Химия, 1978, с. 179.
17. Крозер С., Вайнрыб М., Силина Л. Высокомолек. соед. А., 1960, т. 2, № 12, с. 1876.
18. Dvornic P. R., Lenz R. W. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1982, v. 20, № 3, p. 593.
19. Figueruelo Inan E., Soria V., Campos A. Macromolek. Chem. 1981, B. 182, № 7, S. 1525.
20. Цветков В. Н. Успехи химии, 1969, т. 38, № 3, с. 1674.
21. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1980, т. 42, № 2, с. 300.
22. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 1, с. 106.
23. Кленина О. В., Кленин В. И., Френкель С. Н. Высокомолек. соед. А., 1970, т. 12, № 6, с. 1277.
24. Гурылева А. А., Тейтельбаум Б. Я., Шляхтер Р. А., Москович Л. П. Высокомолек. соед. А., 1972, т. 14, № 5, с. 1221.

25. Щеголев С. Ю., Кленин В. И., Шварцбурд Б. И. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 2, с. 324.
26. Таерин А. Е., Гурылева А. А., Дианов М. П., Тейгельбаум Б. Я. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 1, с. 107.
27. Энгелис С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. М. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 219.

Институт химии АН СССР

Поступила в редакцию  
18.VI.1982

**STUDY OF OLIGOORGANOSILOXANES BY EXCLUSION LIQUID CHROMATOGRAPHY AND SPECTROTURBIDIMETRIC TITRATION METHODS**

*Vyakhirev A. K., Zislina S. S., Yul'chevskaya S. D.,  
Terman L. M.*

**S u m m a r y**

The possibility to apply the spectroturbidimetric titration method to analysis of oligoorganosiloxanes synthesized by hydrolytic polycondensation of diorganodichlorosilanes has been studied. Polymolecularity of oligomers calculated from precipitation curves is in agreement with corresponding value obtained from the data of exclusion liquid chromatography. The character of precipitation curves of oligomers is explained by the presence in them of macromolecules of linear and cyclic structure.