

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXV

1983

№ 2

УДК 541.64:539.2

КОМПОЗИЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ДРУГИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

**Изюмников А. Л., Величко Т. Т., Кренцель Л. Б.,
Литманович А. Д.**

Методами светорассеяния, ГПХ и вискозиметрии исследованы различные молекулярные характеристики образцов хлорированного поливинилтритметилсилана с различным содержанием хлора, полученных фотохимическим хлорированием поливинилтритметилсилана молекулярным хлором в растворе в CCl_4 при комнатной температуре. Показано, что композиционная неоднородность хлорированного поливинилтритметилсилана по содержанию хлора в молекулах невелика. Данные об изменении молекулярных характеристик поливинилтритметилсилана в ходе хлорирования свидетельствуют о том, что хлорирование протекает как полимераналогичное превращение и сопровождается редкими актами разрыва и спшивания основных цепей полимера.

Поливинилтритметилсилан (ПВМС) широко используется в процессах газоразделения. Изготовленные на его основе асимметричные мембранны обладают высокой газопроницаемостью и селективностью проницаемости [1]. Хлорирование ПВМС представляется одним из возможных методов модификации свойств этого полимера, в том числе и газопроницаемости [2]. При исследовании закономерностей хлорирования ПВМС, а также строения и свойств хлорированного полимера весьма важно иметь информацию о его молекулярных характеристиках.

В данной работе изменение этих характеристик в ходе хлорирования ПВМС изучали методами светорассеяния, вискозиметрии и ГПХ.

Растворимые образцы хлорированного ПВМС (ХПВМС) получали фотохимическим хлорированием молекулярным хлором (1–1,5%-ные растворы ПВМС в CCl_4 , комнатная температура, освещенность в зоне реакции 160 лк (лампа накаливания)). Раствор ПВМС в CCl_4 смешивали с CCl_4 , содержащим рассчитанное количество растворенного хлора. В опытах использовали предварительно перегнанный и пропущенный азотом CCl_4 . Концентрацию хлора определяли иодометрически. Хлорирование вели в замкнутой системе при перемешивании магнитной мешалкой до полного израсходования хлора. Реактор имел отвод с пробкой из самоуплотняющейся резины для отбора проб шприцом в ходе реакции. Продукт очищали переосаждением в метанол и сушили в вакууме при 50°. Содержание хлора в полимере определяли методом Шёнигера.

Данные об изменении ММ и других характеристиках при хлорировании ПВМС получены на образцах, отобранных в ходе одного опыта (табл. 1). (Для исследования композиционной неоднородности, требующего относительно больших количеств ве-

Таблица 1
Молекулярные характеристики образцов ПВМС и ХПВМС

Образец *	x_w	[η], дл/г	$k_{\text{ш}}$	$\bar{M}_{w\text{p}} \cdot 10^{-5}$	$A \cdot 10^4$	$\frac{\bar{M}^*}{\bar{M}_n} \cdot 10^{-2}$	$\frac{\bar{M}_w^*}{\bar{M}_n^*}$	$\frac{\bar{M}_z^*}{\bar{M}_w^*}$	$\frac{1}{\bar{M}_n^*} \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\bar{M}_z^*} \cdot 10^{-2}$	$\frac{1}{\bar{M}_w^*} \cdot 10^{-2}$	$\frac{R_z^2}{P_z} \cdot 10^2, \text{ \AA}^2$
ПВМС	0	1,08	0,30	4,52	2,1	6,4	1,60	1,41	6,37	4,52	2,83	6,1
ХПВМС-0,8	0,43	1,03	0,20	5,71	2,1	11,8	2,15	2,02	9,04	4,48	2,08	6,7
ХПВМС-1,0	0,50	0,88	0,20	5,22	2,1	9,3	2,25	2,23	8,65	3,88	1,73	5,3
ХПВМС-1,3	0,61	0,84	0,19	5,62	2,1	10,3	2,23	2,36	9,15	3,88	1,73	5,0
ХПВМС-1,7	0,71	0,67	0,13	4,11	1,9	6,2	3,27	3,36	8,80	2,62	0,80	3,7
ХПВМС-2,1	0,82	0,58	0,10	3,23	2,2	4,7	3,44	3,85	7,29	1,89	0,55	3,3

* Числа указывают содержание хлора в образце, т. е. $[\text{Cl}]/[\text{Si}]$.

щества, были получены в отдельных опытах образцы, содержащие 0,5 и 2,2 атома хлора на звено (ХПВМС-0,5 и ХПВМС-2,2 соответственно).

Светорассеяние растворов исследованных образцов в различных растворителях измеряли на нефелометре «Fica-50» при вертикально поляризованном падающем свете при $\lambda_0=436$ и 546 нм и 25° . Нефелометр калибровали по рассеянию бензола, принимая для него $R_v = 67 \cdot 10^{-6}$ ($\lambda_0=436$ нм) и $23 \cdot 10^{-6}$ см $^{-1}$ ($\lambda_0=546$ нм). Все использованные растворители и растворы образцов в растворителях с большой плотностью очищали от пыли фильтрованием через мембранные фильтры «Sartorius SM-116» (размер пор 0,45 мкм), а растворы в растворителях с малой плотностью — центрифугированием при 16 000 об/мин в течение 1–1,5 ч. Значения средневесовой молекулярной массы M_w , второго вириального коэффициента A_2 и z -среднего квадрата радиуса инерции R_z^2 для исследованных образцов находили по общепринятой методике [3].

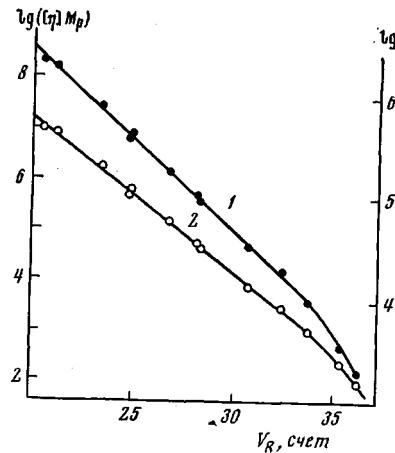


Рис. 1

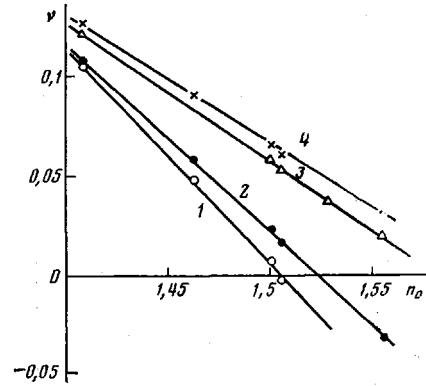


Рис. 2

Рис. 1. Калибровочные зависимости $\lg M_p$ (1) и $\lg ([\eta] M_p)$ (2) от удерживаемого объема V_R для стандартов ПС в ТГФ

Рис. 2. Зависимости инкремента показателя преломления растворов v от показателя преломления растворителя n_0 для ПВМС (1), ХПВМС-0,5 (2), ХПВМС-2,2 (3) и ХПВМС-3 (4); $\lambda_0=546$ нм

Инкремент показателя преломления растворов $v=dn/dc$ для исследованных образцов в различных растворителях измеряли на дифференциальном рефрактометре. Значения показателей преломления использованных растворителей n_0 для $\lambda_0=436$ и 546 нм рассчитывали по величинам n_D и по дисперсии [4].

Полидисперсность по ММ образцов оценивали методом ГПХ на хроматографе «Waters» (модель 200) с набором колонок $2 \cdot 10^3$, $2,5 \cdot 10^4$, $1 \cdot 10^5$ и $5 \cdot 10^5$ Å. Элюентом служил ТГФ. Для калибровки прибора использовали стандарты ПС. На основании полученных данных были построены калибровочная зависимость $\lg M_p$ от V_R и универсальная калибровочная зависимость $\lg ([\eta] M_p)$ от V_R . В этих зависимостях $M_p=(\bar{M}_w \bar{M}_n)^{0,5}$, где \bar{M}_w и \bar{M}_n — соответственно средневесовая и среднечисленная ММ стандартов ПС, а значения их характеристической вязкости $[\eta]$ в ТГФ рассчитывали по соотношению $[\eta]=1,11 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0,723}$ [5]. В области удерживаемых объемов хроматограмм исследованных образцов калибровочные зависимости оказались линейными (рис. 1). Из полученных хроматограмм этих образцов с помощью калибровочной зависимости вычисляли значения \bar{M}_n^* , \bar{M}_w^* и z -средней ММ \bar{M}_z^* эквивалентных цепей ПС. Поправки на приборное уширение вводили согласно работе [6].

Значения $[\eta]$ и константы Шульца — Бляшке $k_{\text{ш}}$ исследованных образцов изменили в ТГФ при 25° с помощью вискозиметра типа Бишофса.

Интенсивность рассеянного света молекулами сополимера определяется средним содержанием звеньев сомономеров и не зависит от характера их распределения по цепи, поэтому метод светорассеяния характеризует степень неоднородности сополимера по среднему химическому составу его макромолекул. Согласно теории [3, 7], значение найденной методом светорассеяния кажущейся молекулярной массы M_k связано с величиной \bar{M}_w сополимера соотношением

$$M_k = \bar{M}_w + 2P(v_A - v_B)/v + Q[(v_A - v_B)/v]^2, \quad (1)$$

где v , v_A и v_B — инкременты показателей преломления сополимера и соответствующих гомополимеров в данном растворителе, а P и Q — пара-

метры, зависящие от молекулярно-массовой и композиционной неоднородностей сополимера. Из соотношения (1) следует, что для определения величин M_w , P и Q по результатам измерений M_k и v сополимера в ряде растворителей с различными показателями преломления необходимо значение разности $v_A - v_B$ для гомополимеров в этих растворителях.

При исследовании продуктов полимераналогичных превращений следует различать два случая. Если звено полимера содержит лишь одну способную к замещению группу, то в качестве гомополимеров принимаются, естественно, исходный полимер и продукт его полного превращения. Если же звено содержит несколько функциональных групп, то их полное превращение далеко не всегда удается реализовать. Именно такая ситуация характерна для хлорирования ПВМС, которое сильно замедляется с конверсией.

Таблица 2

Рефрактометрические данные образцов ПВМС и ХПВМС-3

Растворитель	n_0		v_B ПВМС		v_A ХПВМС-3	
	λ_0'	λ_0''	λ_0'	λ_0''	λ_0'	λ_0''
ТГФ	1,4137	1,4068	0,1081	0,1047	0,132	0,126
CCl ₄	1,4720	1,4625	0,0505	0,0476	0,095	0,090
Толуол	1,5170	1,5010	-0,0022	0,0068	0,066	0,065
Бензол	1,5218	1,5053	-0,0102	-0,0027	0,063	0,060
o-Дихлорбензол	1,5740	1,5560	-	-0,055 *	-	0,032

* ПВМС нерастворим в o-дихлорбензole; значение v_B получено экстраполяцией.

Примечание. Здесь и в табл. 3 $\lambda_0' = 436$, $\lambda_0'' = 546$ нм.

Таблица 3

Значения инкремента показателя преломления v и M_k образцов ХПВМС

Растворитель	v		$M_k \cdot 10^{-5}$		v		$M_k \cdot 10^{-5}$	
	λ_0'	λ_0''	λ_0'	λ_0''	λ_0'	λ_0''	λ_0'	λ_0''
ХПВМС-0,5								ХПВМС-2,2
ТГФ	0,1103	0,1063	2,88	2,74	0,1298	0,1211	2,21	2,36
CCl ₄	0,0603	0,0580	2,84	2,65	0,0328 *	0,0356 *	—	1,68 *
Толуол	0,0178	0,0227	—	2,40	0,0555	0,0573	2,29	2,17
Бензол	0,0172	0,0159	2,78	2,50	0,0509	0,0516	2,05	2,17
o-Дихлорбензол	—	-0,0313	—	2,40	—	0,0190	—	—

* Измерено в хлороформе.

По данным ЯМР [8], в полученных в указанных условиях образцах ХПВМС состава до 2,2 Cl/Si не обнаружено звеньев, содержащих более трех атомов хлора. Поэтому при исследовании композиционной неоднородности таких образцов целесообразно принять в качестве второго гомополимера гипотетический ХПВМС, содержащий в каждом звене по три атома хлора. Значения v_A такого гомополимера в различных растворителях можно найти экстраполяцией (см. ниже). Тот факт, что в исследованных образцах имеются звенья, содержащие один или два атома хлора, несуществен, так как их рефрактометрические характеристики не зависят от распределения хлора по звеньям, а определяются лишь общим его содержанием в макромолекуле. Следовательно, образцы ХПВМС можно рассматривать как сополимеры винилтриметилсилана и его трихлорида. Гипотетический гомополимер трихлорида далее обозначается как ХПВМС-3.

Измеренные значения v_B для ПВМС в использованных растворителях представлены в табл. 2. Здесь же приведены значения v_A для ХПВМС-3 в тех же растворителях, найденные экстраполяцией зависимостей v для об-

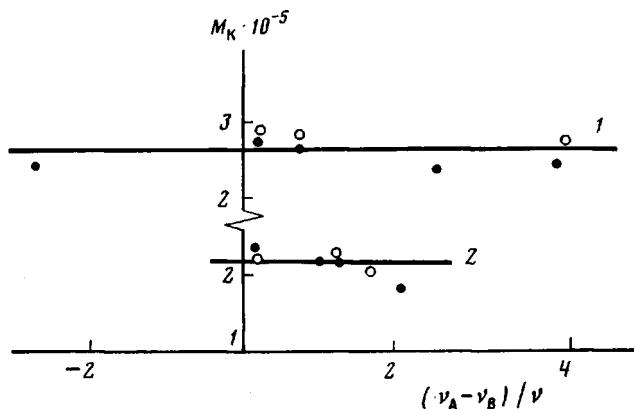


Рис. 3. Зависимость M_k от величины $(v_A - v_B)/v$ для ХПВМС-0,5 (1) и ХПВМС-2,2 (2)

разцов ПВМС и ХПВМС (табл. 3) от средневесового содержания в них гипотетических звеньев трихлорида x_w .

На рис. 2 приведены зависимости величины v от показателя преломления растворителя n_0 для гомополимеров и ХПВМС, построенные по данным табл. 2 и 3. Полученные зависимости в соответствии с уравнением Гладстона — Даля [3] оказались линейными (коэффициент корреляции $r=0,999$). Наблюдаемое уменьшение наклонов прямых с увеличением содержания хлора в ХПВМС отражает возрастание плотности образцов. Вычисленные из наклонов прямых значения плотности составляют $d=0,935 \text{ г}/\text{см}^3$ для ПВМС (что согласуется с лит. данными [2]) и $1,57 \text{ г}/\text{см}^3$ для ХПВМС-3. При этом найденные значения d для образцов ХПВМС удовлетворительно согласуются с рассчитанными по значениям d гомополимеров (для данных x_w) в предположении об аддитивности удельных объемов. Это подтверждает надежность экстраполяционной оценки величин v_A .

На рис. 3 изображены зависимости M_k от величины $(v_A - v_B)/v$ для двух образцов ХПВМС, построенные по данным табл. 3. Согласно соотношению (1), для композиционно неоднородных сополимеров график зависимости $M_k=f((v_A - v_B)/v)$ имеет вид параболы, крутизна которой определяется степенью этой неоднородности. Для сополимеров, однородных по составу, парабола вырождается в прямую и $M_k=\bar{M}_w$ независимо от величины n_0 использованного растворителя. Из приведенных данных видно, что для исследованных образцов различие в величинах M_k в различных растворителях для обеих длин волн λ_0 невелико, что свидетельствует о малой композиционной неоднородности ХПВМС. Принимая во внимание значительную погрешность в измерениях светорассеяния при малых v , можно считать, что это различие находится в пределах погрешности измерений. Следовательно, на основании полученных данных можно оценить лишь верхний предел степени композиционной неоднородности ХПВМС.

При хлорировании полимеров в гомогенных условиях существенного влияния ММ полимера на кинетику реакции не обнаружено. В частности, это показано на примере хлорирования ПЭ и его низкомолекулярных аналогов [9]. Можно поэтому принять, что корреляция между ММР и композиционным распределением ХПВМС отсутствует, т. е. параметр $P=0$ и соотношение (1) принимает вид

$$\frac{M_k - \bar{M}_w}{\bar{M}_w} = \frac{Q}{\bar{M}_w} \left(\frac{v_A - v_B}{v} \right)^2 \quad (2)$$

Полагая, что для растворителя с наибольшей величиной $(v_A - v_B)/v$ разность $M_k - \bar{M}_w$ равна погрешности в определении M_k , по соотношению (2) оценили верхний предел величины Q/\bar{M}_w , который оказался равным

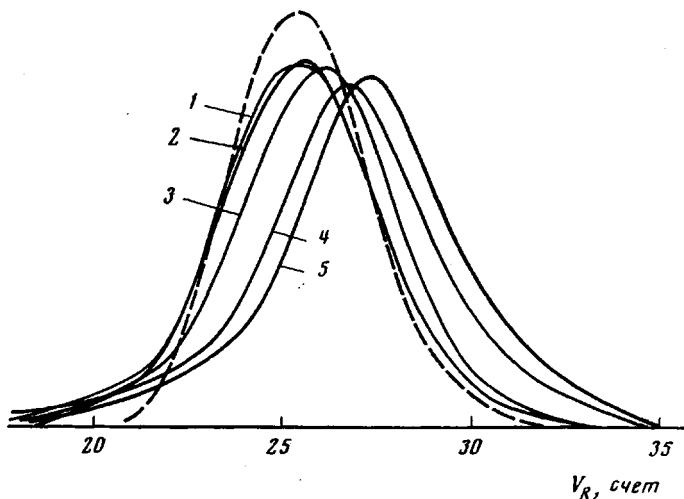


Рис. 4. Гель-хроматограммы исходного ПВМС (штриховая линия) и образцов ХПВМС-0,8 (1), ХПВМС-1,0 (2), ХПВМС-1,3 (3), ХПВМС-1,7 (4) и ХПВМС-2,1 (5)

$4 \cdot 10^{-3}$ (здесь и далее оценки относятся к образцу ХПВМС-0,5 для которого удалось определить значения M_n в достаточно широком интервале значений величины $(v_A - v_B)/v$). В случае $P=0$ параметр Q/\bar{M}_w равен дисперсии весового композиционного распределения σ_w^2 . Для нешироких распределений мольная дисперсия σ^2 связана с σ_w^2 соотношением [10]

$$\sigma_w^2 = \rho^2 (x_w/x)^4 \sigma^2, \quad (3)$$

где $\rho = m_B/m_A$, m_B и m_A — ММ сомономеров, x_w и x — средние значения весового и мольного состава сополимера соответственно. Рассчитанная по формуле (3) величина σ^2 (при $\sigma_w^2 = 4 \cdot 10^{-3}$) равна $1,8 \cdot 10^{-3}$.

Сопоставим эту оценку с ожидаемыми величинами дисперсии композиционного распределения образцов ХПВМС в предположении о том, что реакция идет в гомогенных условиях и в отсутствие сильной межцепной ассоциации. Согласно данным ЯМР [8], в исследованных образцах ХПВМС практически весь хлор содержится в боковых группах. Следовательно, замедляющие эффекты введенного хлора локализуются в пределах данного прохлорированного звена и не распространяются на соседние звенья (как это могло бы происходить при замещении СН-связей основной цепи). Поэтому можно принять, что хлорированные звенья распределены по цепи по закону случая. Тогда максимальное значение σ^2 , рассчитанное согласно работе [9], равно $1,1 \cdot 10^{-4}$ (для ХПВМС-0,5).

Если бы хлорирование протекало квазигетерогенно или при сильной межцепной ассоциации [11], то величины σ^2 могли бы достигать значений $10^{-2} - 10^{-1}$. Проведенная выше оценка показывает, что методом светорассеяния не удается с достаточной точностью определить дисперсию композиционного распределения продуктов гомогенного хлорирования ПВМС. Однако полученные данные позволяют высказать предположение о протекании этой реакции в гомогенных условиях и в отсутствие сильного межцепного взаимодействия.

Для выявления возможных изменений структуры основной цепи ПВМС в ходе хлорирования были определены ММ, полидисперсность и другие молекулярные характеристики образцов ХПВМС с различным содержанием хлора. Значения этих характеристик, полученные разными методами, представлены в табл. 1. Величины кажущихся коэффициентов полидисперсности $U_z^* = \bar{M}_z^*/\bar{M}_n^*$ и $U_w^* = \bar{M}_w^*/\bar{M}_n^*$ были рассчитаны из гель-хроматограмм образцов (рис. 4) с помощью калибровочной зависимости, установленной для ПС (рис. 1). Естественно, найденные таким способом значения коэффициентов полидисперсности будут отличаться от истинных тем сильнее, чем больше различие в величинах коэффициентов в со-

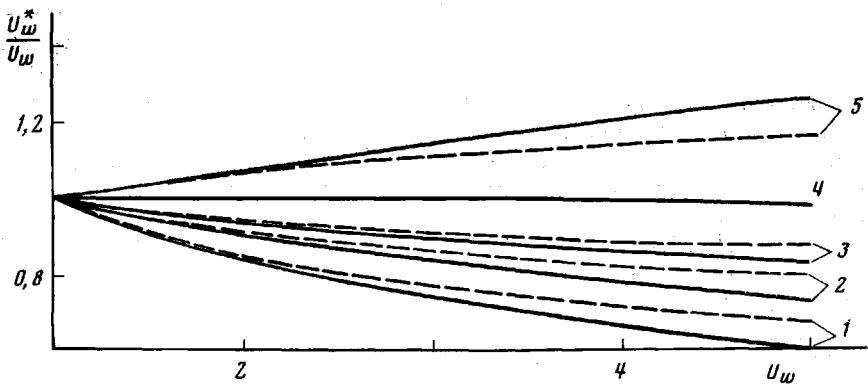


Рис. 5. Зависимость отношения U_w^*/U_w от U_w для значений показателя степени a ($a_0=0,723$) 0,5 (1); 0,6 (2); 0,65 (3); 0,723 (4); 0,8 (5). Сплошные линии – ММР Шульца – Зимма, штриховые – логарифмически нормальное ММР

ответствующих соотношениях Марка – Куна – Хаувинка $[\eta] = K_v \bar{M}_v^\alpha$ для этих полимеров и ПС. Можно показать, что при линейной универсальной калибровочной зависимости, когда ММР исследуемого полимера описывается функцией Шульца – Зимма [12], истинные коэффициенты полидисперсности $U_z = \bar{M}_z / \bar{M}_w$ и $U_w = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ связаны с U_z^* и U_w^* следующими соотношениями:

$$U_z = U_z^* \cdot \frac{(t+2)[\Gamma(t+\beta+1)]^2}{\Gamma(t+2)\Gamma(t+2\beta+1)}, \quad (4)$$

$$U_w = U_w^* \cdot \frac{\Gamma(t)\Gamma(t+2)}{\Gamma(t+\beta+1)\Gamma(t-\beta+1)} \quad (5)$$

Здесь $\Gamma(x)$ – гамма-функция, t – параметр ММР Шульца – Зимма, $\beta = (1+a)/(1+a_0)$, где a и a_0 – показатели степени в соотношениях $[\eta]$ – ММ для исследуемого и калибровочного полимера соответственно в растворителе, использованном в ГПХ-анализе.

В случае логарифмически нормального ММР [12]

$$U_z^* = U_w^* = U_z^{*\alpha} = U_w^{*\alpha} \quad (6)$$

На рис. 5 приведены теоретические зависимости отношения U_w^*/U_w от величины U_w для различных значений показателя степени a ($a_0 = 0,723$), рассчитанные по соотношениям (5) и (6). Видно, что отличие в величинах U_w^* и U_w тем больше, чем выше полидисперсность и чем больше разница в величинах a и a_0 . Для исследованных образцов значения a определяли по величине коэффициента набухания [3], значения которого в свою очередь были рассчитаны по величине $A_2 \bar{M}_w / [\eta]$ [3]. Найденные таким способом значения $a = 0,68$ для ПВМС и $0,71–0,73$ для образцов ХПВМС. Учитывая величину полидисперсности этих образцов, можно считать, что $U_z^* \approx U_z$ и $U_w^* \approx U_w$ (рис. 5). По найденным величинам \bar{M}_w , U_z^* и U_w^* вычислены значения средних степеней полимеризации \bar{P}_z , \bar{P}_w и \bar{P}_n (табл. 1). Видно, что при хлорировании ПВМС происходит монотонное возрастание полидисперсности и уменьшение \bar{P}_w и \bar{P}_n ; величина \bar{P}_z вначале несколько возрастает, но при высоких степенях хлорирования также уменьшается. Из этих данных следует, что хлорирование ПВМС сопровождается актами разрыва и спшивания его цепей.

О наличии спивок в цепях ХПВМС свидетельствует также уменьшение (по сравнению с исходным ПВМС) их относительных невозмущенных размеров $\bar{R}_{z,0}^2 / \bar{P}_z$ (табл. 1), найденных по измеренным значениям \bar{R}_z^2 и по рассчитанным описанным выше способом величинам коэффициента набухания. (Полученной величине $\bar{R}_{z,0}^2 / \bar{P}_z = 6,1 \text{ \AA}^2$ для ПВМС соответствует вполне приемлемая длина сегмента Куна $A = 14 \text{ \AA}$ (ср. с работой [13]).)

Степень разветвленности цепей ХПВМС оценивали по величинам отношения их размеров $\overline{R}_{z,0}^2 / \overline{P}_z$ к размерам цепей исходного ПВМС [14] (пренебрегая, вероятно, небольшим увеличением жесткости цепей ХПВМС за счет введенных атомов хлора), а также по найденным значениям коэффициента полидисперсности U_w^* [15], используя соотношения работы [16]. Значения средневесового числа узлов ветвления в молекуле ХПВМС, полученные двумя этими способами, удовлетворительно согласуются между собой. В расчетах принимали, что функциональность ветвления при хлорировании ПВМС находится в пределах 3–4. (Хотя детальный механизм спивания в ходе хлорирования не исследован, можно полагать, что ветвление макромолекул происходит в результате рекомбинации макрорадикалов или при их присоединении по двойной связи в полимере.)

Расчеты показали, что даже при введении в ПВМС двух атомов хлора на звено средневесовое число точек ветвления в молекуле ХПВМС не превышает 1 и 3 для тетра- и трифункциональных ветвлений соответственно. Таким образом, из полученных данных следует, что в описанных условиях эксперимента хлорирование ПВМС протекает как полимераналогичное превращение и сопровождается лишь редкими актами разрыва и спивания основных цепей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бушю Ж., Фабр А., Фор А. Пат. 2082095 (Франция).—Опубл. в РЖХим, 1973, 1c559П.
2. Ямпольский Ю. П., Кренцель Л. Б., Азизов А. А., Дургарян С. Г., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 455.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973, с. 46, 90, 103, 151, 182, 207.
4. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. М.: Химия, 1974, с. 21, 322.
5. Kolinský M., Janča J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 6, p. 1181.
6. Hamielec A. E., Ray W. H. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 6, p. 1319.
7. Литманович А. Д., Изюмников А. Л. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. М.: Мир, 1968, с. 200.
8. Булат А. Х., Слоним И. Я., Азизов А. А., Кренцель Л. Б., Литманович А. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1526.
9. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 113, 219.
10. Изюмников А. Л. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 3, с. 162.
11. Шибаев В. П., Платэ Н. А., Грушана Р. К., Каргин В. А. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 2, с. 231.
12. Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации. М.-Л.: Наука, 1965, с. 147, 150.
13. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, с. 286.
14. Zimm B. H., Stockmayer W. H. J. Chem. Phys., 1949, v. 17, № 12, p. 1301.
15. Shultz A. R. Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 1, p. 69.
16. Stockmayer W. H. J. Chem. Phys. 1943, v. 11, № 2, p. 45.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.VIII.1981

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

COMPOSITIONAL INHOMOGENEITY AND OTHER MOLECULAR CHARACTERISTICS OF CHLORINATED POLYVINYLTRIMETHYL SILANE

*Izyumnikov A. L.; Velichko T. T., Krentsel' L. B.,
Litmanovich A. D.*

Summary

Various molecular characteristics of chlorinated polyvinyltrimethyl silane (CPVTMS) samples with various content of chlorine obtained by photochemical chlorination of polyvinyltrimethyl silane (PVTMS) by molecular chlorine in CCl_4 solution at the room temperature have been studied by light scattering, GPC and viscometry methods. The compositional inhomogeneity of CPVTMS according chlorine content is shown to be small. The data about the change of molecular characteristics of PVTMS during the chlorination indicate the proceeding of this process as a polymeranalogous reaction being accompanied by the seldom acts of the rupture and crosslinking of main chains of a polymer.