

УДК 678.01:53+678.86

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИТИТАНОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ \*

*К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек,  
Н. А. Курашева,  
И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, В. К. Артемьев*

Рентгеноструктурные исследования различных титанодиметилсилоксановых олигомеров, описанных нами [1], показали, что при комнатной температуре эти соединения являются аморфными и характеризуются одинаковыми, рассчитанными из рентгенограмм, межплоскостными расстояниями (табл. 1). Типичная для всех титанодиметилсилоксановых олигомеров рентгенограмма приведена на рис. 1.

Структура тех же веществ, охлажденных до  $-120^\circ$ , оказалась неодинаковой. На рентгенограммах олигомеров с числом  $n$  диметилсилоксановых звеньев в ответвлениях до 34 включительно интерференционная картина осталась такой же, как и для образцов, снятых при комнатной температуре. В отличие от этого, для охлажденных олигомеров с числом  $n = 42$  и выше на рентгенограммах наблюдаются 8 и более хорошо ограниченных узких дифракционных колец различной интенсивности, несомненно указывающих на присутствие в образцах кристаллической фазы (табл. 1). Для иллюстрации на рис. 2 приведены соответствующие рентгенограммы олигомеров с  $n = 34$  и  $n = 42$ .

Титанодиметилсилоксановые полимеры с различным числом диметилсилоксановых звеньев между узловыми атомами титана показали, что они при комнатной температуре аморфны; структура их отображается теми же межплоскостными расстояниями, что и для рассмотренных ранее аморфных олигомеров (табл. 1, 2). При охлаждении образцов кристаллическая фаза становится заметной у полимеров с  $n = 36$  и отчетливо наблюдается у полимеров с  $n = 50$  и выше. Охлажденный полимер с  $n = 18$  остается аморфным.

Интересно отметить, что структура кристаллической фазы олигомеров и полимеров во всех случаях одинакова, причем для кристаллической фазы на рентгенограммах обязательно наблюдаются рефлексы, совпадающие с границами интерференций для тех же веществ, находящихся в аморфном состоянии. Это видно из практического совпадения величин  $d_2$  и  $d_3$  соответственно для аморфной и кристаллической фаз (табл. 1, 2).

Последний факт и относительно небольшая размытость наиболее интенсивного среднего кольца на рентгенограммах аморфных продуктов (рис. 1 и 2, б) позволяют предположить наличие пачечной упаковки

\* 2-е сообщение из серии «Полититанодиметилсилоксаны, их структура и свойства».

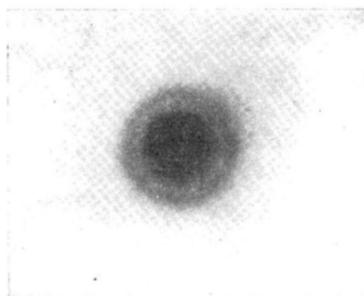
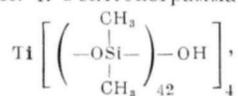


Рис. 1. Рентгенограмма



типичная для всех аморфных полимерных и олигомерных титанодиметилсилоксанов

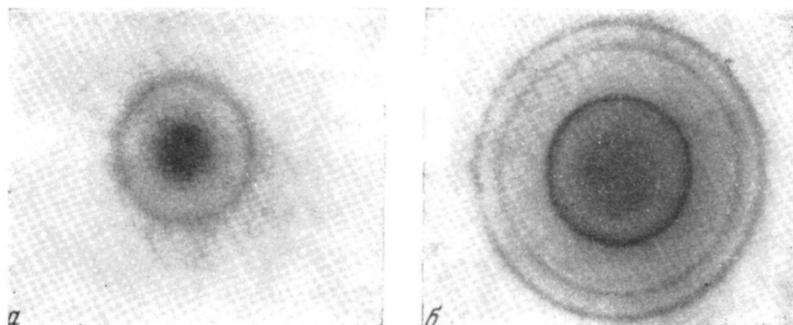


Рис. 2. Рентгенограммы охлажденных до  $-120^\circ$  титанодиметилсилоксановых олигомеров:

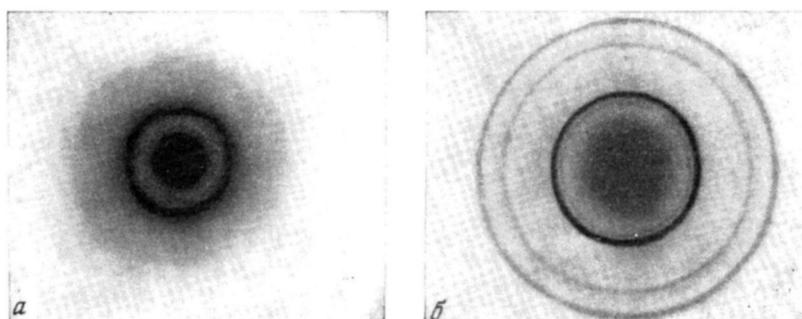
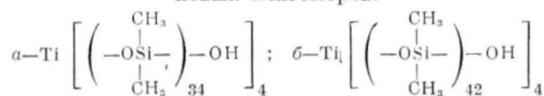
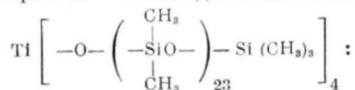


Рис. 3. Рентгенограмма титанодиметилсилоксанового олигомера



$\alpha$  — при комнатной температуре;  $\beta$  — при  $-120^\circ$

[2] линейных участков соединений, кристаллизующихся при охлаждении без существенной перестройки. Вероятно, пачечную упаковку образуют линейные диметилсилоксановые ветви между атомами титана в полимерах или между атомами титана и гидроксильными группами в олигомерах. Для проверки этого предположения проведена рентгеновская съемка при комнатной температуре и глубоком охлаждении образцов полидиметилсилоксана, обладающего пачечной упаковкой молекулярных цепей, и декаметилтетрасилоксана, для которого трудно предположить такую упаковку вследствие относительно малого размера молекул. Оказалось (табл. 2), что ширина наиболее интенсивной интерференции для аморфных полтитанодиметилсилоксанов и полидиметилсилоксана, снятых при комнатной температуре, одинакова ( $d_2$  и  $d_3$  во всех случаях составляют 7,6 и 6,7 Å); для декаметилтетрасилоксана эта интерференция более размыта ( $d_2$  и  $d_3 = 8,2$  и 6,7 Å). Эти данные можно принять за подтверждение пачечной упаковки диметилсилоксановых участков цепей в исследованных аморфных олигомерах и полимерах. Из рентгенограммы декаметилтетрасилоксана и полидиметилсилоксана, снятых при охлаждении, следует, что первый при охлаждении остается аморфным, а второй кристаллизуется, причем структура его отображается теми же рефлексами, что и для кристаллических полтитанодиметилсилоксанов. Совпадение дифракционных картин аморфных и кристаллических полтитанодиметилсилоксанов с соответствующими картинками полидиметилсилоксана позволяет считать, что в исследованных титанодиметилсилоксановых соединениях титан не оказывает заметного влияния на характер упаковки диметилсилоксановых ветвей.

Подвижность диметилсилоксановых ветвей в материале ограничивается силами межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, в том числе влиянием узловых атомов титана и концевых гидроксильных групп. Тот факт, что при охлаждении титанодиметилсилоксанового олигомера с  $n = 34$  кристаллизации не наблюдается, а для полимера с  $n = 36$  интерференции, относящиеся к кристаллической фазе, едва заметны, показывает, что концевые гидроксильные группы сообщают системе жесткость и ограничивают подвижность диметилсилоксановых ветвей аналогично титану. Это подтверждается рентгеновскими снимками некоторых титанодиметилсилоксановых олигомеров ( $n = 23, 66$  и  $72$ ), у которых концевые гидроксильные группы заменены на триметилсилильные (табл. 1).

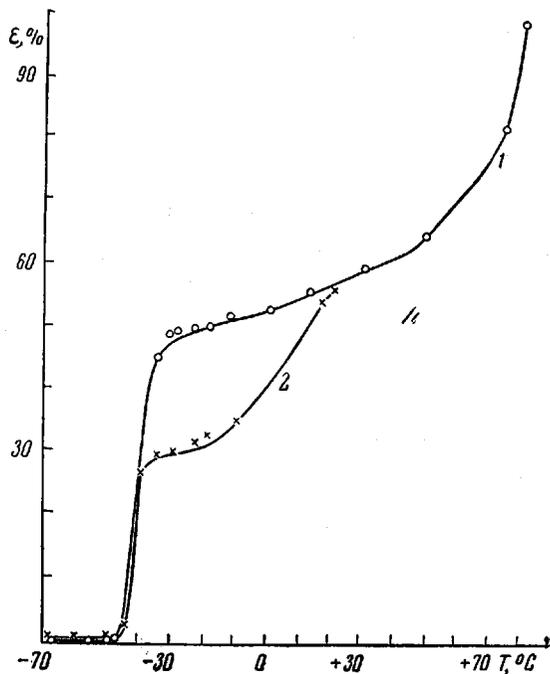
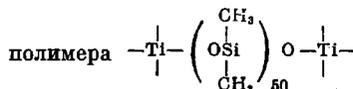


Рис. 4. Термомеханические кривые образца



1 — снято на приборе ИЗВ-2 при постоянной нагрузке 0,7 кг/см<sup>2</sup>; 2 — снято на весах Каргина при переменной нагрузке 0,2 кг/см<sup>2</sup>

Фазовый состав и рассчитанные из рентгенограмм межплоскостные расстояния олигомерных титанодиметилсилоксанов и их некоторых аналогов, снятых при комнатной температуре и глубоком охлаждении

Формула соединения	Снято при комнатной температуре								Фазовый состав соединений	Снято при охлаждении образца до $-120^{\circ}$												Фазовый состав соединений
	Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, А									Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, А												
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_{12}$	
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_9 \text{---OH} \Bigg]_4$	сл 12,5	ос 7,6	6,6	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,4	ос 7,7	6,7	—	4,8	—	—	3,6	—	—	—	—	Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{18} \text{---OH} \Bigg]_4$	сл 12,4	ос 7,6	6,7	—	4,8	—	—	3,5	Ам	сл 12,5	ос 7,7	6,7	—	4,8	—	—	3,5	—	—	—	—	Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{25} \text{---OH} \Bigg]_4$	сл 12,5	ос 7,6	6,6	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,5	ос 7,6	6,6	—	4,8	—	—	3,6	—	—	—	—	Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{34} \text{---OH} \Bigg]_4$	сл 12,5	ос 7,6	6,6	—	4,7	—	—	3,5	Ам	—	ос 7,6	6,5	—	4,8	—	—	3,6	—	—	—	—	Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{42} \text{---OH} \Bigg]_4$	сл 12,4	ос 7,6	6,6	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,4	ос 7,6	6,6	—	сл 4,7	ос 4,3	осл 3,8	с 3,6	сл 2,9	сл 2,7	осл 2,4	осл 2,2	Кр — Ам

Таблица 1 (продолжение)

Формула соединения	Снято при комнатной температуре								Фазовый состав соединений	Снято при охлаждении образца до $-120^\circ$												
	Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, Å									Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, Å												Фазовый состав соединений
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_{12}$	
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{---OH}$ <small>52</small>	сл 12,4	ос 7,6	6,6	—	4,8	—	—	3,6	Ам	сл 12,4	с 7,6	ос 6,7	—	сл 4,8	с 4,2	осл 3,8	с 3,6	—	—	—	—	Кр — Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{---OH}$ <small>104</small>	сл 12,5	ос 7,6	6,6	—	4,8	—	—	3,6	Ам	ср 12,4	с 7,6	ос 6,8	—	сл 4,6	с 4,2	осл 3,8	с 3,6	—	—	—	—	Кр — Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{---OSi(CH}_3)_3$ <small>28</small>	сл 12,6	ос 7,6	6,7	—	4,6	—	—	3,6	Ам	сл 12,6	с 7,5	ос 6,6	—	сл 4,7	с 4,2	сл 3,8	с 3,6	сл 3,0	сл 2,7	осл 2,5	—	Кр — Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{---OSi(CH}_3)_3$ <small>66</small>	сл 12,6	ос 7,6	6,7	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,5	с 7,6	ос 6,7	осл 6,0	сл 4,7	с 4,2	сл 3,8	с 3,6	сл 3,0	сл 2,7	осл 2,5	осл 2,3	Кр — Ам
$\text{Ti} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---OSi---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_4 \text{---OSi(CH}_3)_3$ <small>72</small>	сл 12,5	с 7,6	6,6	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,5	с 7,6	ос 6,7	—	сл 4,7	с 4,2	сл 3,9	с 3,6	сл 2,9	сл 2,7	осл 2,5	осл 2,3	Кр — Ам

Примечание. Интенсивность интерференций: ос — очень сильная, с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, осл — очень слабая; межплоскостные расстояния, соответствующие границам широкого кольца; Ам — аморфная, Кр — кристаллическая фаза.

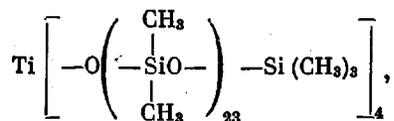


Таблица 2 (продолжение)

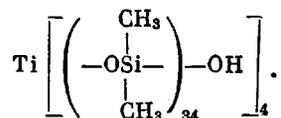
Формула соединения	Снято при комнатной температуре								Фазовый состав соединений	Снято при охлаждении образца до $-120^\circ$												Фазовый состав соединений	
	Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, Å									Интенсивность интерференции по порядку от центра и межплоскостные расстояния, Å													
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$		$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$	$d_6$	$d_7$	$d_8$	$d_9$	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_{12}$		
$-\text{Ti}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_n-\text{O}-\text{Ti}-$	сл 12,4	с 7,6	6,6	—	4,8	—	—	3,6	Ам	сл 12,5	с 7,6	ос 6,5	—	сл 4,6	с 4,2	осл 3,8	с 3,8	—	—	—	—	Кр — Ам	
$-\text{Ti}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_{104}-\text{O}-\text{Ti}-$	сл 12,6	ос 7,7	6,6	—	—	—	—	—	Ам	сл 12,3	с 7,8	ос 6,7	—	сл 4,8	с 4,3	осл 3,8	с 3,6	—	—	—	—	Кр — Ам	
$-\text{Ti}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_{208}-\text{O}-\text{Ti}-$	сл 12,3	с 7,7	6,6	—	4,7	—	—	3,6	Ам	сл 12,4	с 7,6	ос 6,6	—	сл 4,7	с 4,3	осл 3,8	с 3,6	—	—	—	—	Кр — Ам	
$\sim\text{OSi}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{OSi}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_x-\text{Si}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	сл 12,5	с 7,6	6,7	—	—	—	—	—	Ам	сл 12,4	с 7,7	ос 6,7	—	сл 4,8	с 4,3	сл 3,9	с 3,6	сл 3,0	сл 2,7	осл 2,4	осл 2,2	Кр — Ам	
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{SiO}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}\right)_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	сл 12,3	с 8,2	6,7	—	—	—	—	—	Ам	сл 12,3	с 8,0	6,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Ам

Примечание. Пояснение сокращенных обозначений см. сноску к табл. 1.

На рис. 3 приведены рентгенограммы образца



снятые при комнатной температуре (а) и при охлаждении (б), которые можно сравнить с рентгенограммой охлажденного образца (рис. 2, а):



Рентгенограммы на рис. 2, а и 3, а отвечают аморфному состоянию вещества; рентгенограмма на рис. 3, б — кристаллическому. Как видно из табл. 2, межплоскостные расстояния, рассчитанные по рентгенограммам рис. 3, а и б, тождественны межплоскостным расстояниям соответственно для аморфного и кристаллического полидиметилсилоксана. Если титанодиметилсилоксановый олигомер с  $n = 34$  и гидроксильными группами на концах ответвлений при охлаждении не кристаллизуется, то для титанодиметилсилоксанового олигомера с  $n = 23$  и триметилсилильными группами на концах кристаллическая фаза проявляется очень четко. Отсюда следует, что замещение концевых гидроксильных групп на триметилсилильные не изменяет характер упаковки диметилсилоксановых ветвей, но повышает их подвижность и этим облегчает кристаллизацию вещества при охлаждении.

Для титанодиметилсилоксанового полимера с  $n = 50$  сняты термомеханические кривые при нагревании образцов от  $-180^\circ$  со скоростью 2 град/мин и действии постоянной и переменной нагрузок (рис. 4). Скачок деформации, характерный для перехода материала в высокоэластическое состояние, лежит в области  $-50 - -40^\circ$ . Рентгенограмма того же полимера, предварительно охлажденного до температуры порядка  $-150^\circ$ , а затем нагретого до  $-50 - -60^\circ$  и снятого в этом же интервале температур, однозначно показала, что при этих условиях полимер находится в кристаллическом состоянии. Таким образом, для данного полимера переход в высокоэластическое состояние соответствует плавлению кристаллической фазы.

Рентгеноструктурную съемку образцов производили в плоскокассетных камерах на характеристическом  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Межплоскостные рассеяния рассчитывали по формуле Брегга — Вульфа; общая погрешность при измерении и расчете не превышает 0,2 Å. В случаях съемок при низких температурах охлаждение камеры осуществлялось жидким азотом.

### Выводы

1. Исследована структура полититанодиметилсилоксанов методом рентгеноструктурного анализа.

2. Показано, что олигомеры и полимеры при комнатной температуре являются аморфными; структура их характеризуется пачечной упаковкой диметилсилоксановых ветвей, тождественной упаковке молекулярных цепей в полидиметилсилоксане.

3. Установлено, что титанодиметилсилоксановые олигомеры с концевыми гидроксильными группами  $n \geq 42$ , полимеры с  $n \geq 36$  и олигомеры с триметилсилильными группами на концах с  $n \geq 23$  при охлаждении в значительной степени кристаллизуются примерно в том же интервале

температур, что и полидиметилсилоксан, причем структура кристаллических фаз одинакова.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР  
Институт общей и неорганической  
химии им. Н. С. Курнакова  
Всесоюзный электротехнический  
институт им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
27 VI 1964

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Г. Е. Голубков, В. И. Елинек, Н. А. Курашева, И. Ф. Манучарова, Л. Ф. Литвинова, Б. К. Артемьев, Высокомолек. соед., 7, 680, 1965.
2. А. И. Китайгородский, ЖВХО им. Менделеева, 6, 370, 1961.

---

#### X-RAY STUDIES OF POLYTITANODIMETHYLSILOXANES

*K. A. Andrianov, G. E. Golubkov, V. I. Elinek, N. A. Kurasheva,  
I. F. Manucharova, L. F. Litvinova, B. K. Artemev*

#### Summary

The results of an X-ray study of titanodimethylsiloxanic oligomers and polymers have been described.