

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (В) X

1968

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.84

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Д. Я. Цванкин

Целью данной работы является сравнительное рентгенографическое изучение ряда кремнийорганических полимеров. Для исследования были выбраны полимеры различного химического состава и строения: линейные и разветвленные полидиметилсилоксаны, полиорганосилазаны и полифенилсилексвиоксан (таблица). Образцы 1 и 2 получены полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана с моноцентровым и трицентровым щелочным инициатором *; образцы 3, 6—9 получены щелочной полимеризацией соответственно: 1,1,1,3-тетраметил-3,3-дифенилдисилазана, симметричного тетраметилдифенилдисилазана, 1,1,3-триметил-1,3,3-трифенилдисилазана, симметричного диметилтетрафенилдисилазана и метилдифенил-N-фениламиносилана [1]; полидиметилцикlosилазаны 4 и 5 синтезированы щелочной полимеризацией октаметилциклотетрасилазана и смеси октаметилциклотетрасилазана с гексаметилциклотрисилазаном [2]; полифенилсилексвиоксан получен полимеризацией продуктов гидролиза фенилтрихлорсилина.

Для получения более полной рентгеновской характеристики были использованы как фотографический, так и ионизационный способ регистрации рассеянных рентгеновских лучей. Съемку рентгенограмм проводили на камере РКД со специальным коллиматором 0,1 мм для выделения дифракционного кольца, соответствующего сравнительно малым углам 2θ. Дифрактограммы получены на аппарате УРС-50У. Для монохроматизации использовали двойной фильтр. Во всех случаях использовали Cu — K_{α} -излучение. Помимо съемок при комнатной температуре для образцов 1, 9в и 9г были получены также дифрактограммы при —70°. Образец 1 при этом закристаллизовался [3], остальные дифрактограммы были такими же, как при комнатной температуре.

Для всех изученных полимеров характерно появление на рентгенограммах и дифрактограммах двух аморфных гало (рис. 1 (см. вклейку к стр. 318) и 2). Первое гало, более резкое и интенсивное, появляется при величинах $2\theta \approx 8-10^\circ$. Второе, более слабое и широкое гало появляется при $2\theta \approx 18-20^\circ$. С помощью формулы $2d \sin \theta = \lambda$ были определены величины d_1 и d_2 , соответствующие первому и второму гало. Как видно из таблицы, значения d_1 различны у полимеров различного химического строения, в то время как d_2 меняется мало в пределах от 4,0 до 4,7 Å. Следует отметить, что усложнение строения полимерной цепи вызывает увеличение величины d_1 . Известно, что первое аморфное гало характеризует среднее межцепное расстояние в аморфном полимере. Аморфное гало при больших углах дифракции имеет более сложную природу и соответствует как внутрицепным, так и межцепным межатомным расстояниям. Такое заключение подтверждается как анализом кривых радиального распределения, так и тем фактором, что у кристаллизующихся поли-

* Образцы были синтезированы и расфракционированы Б. Г. Завиным.

К письму в редакцию З. Ф. Жариковой и др.

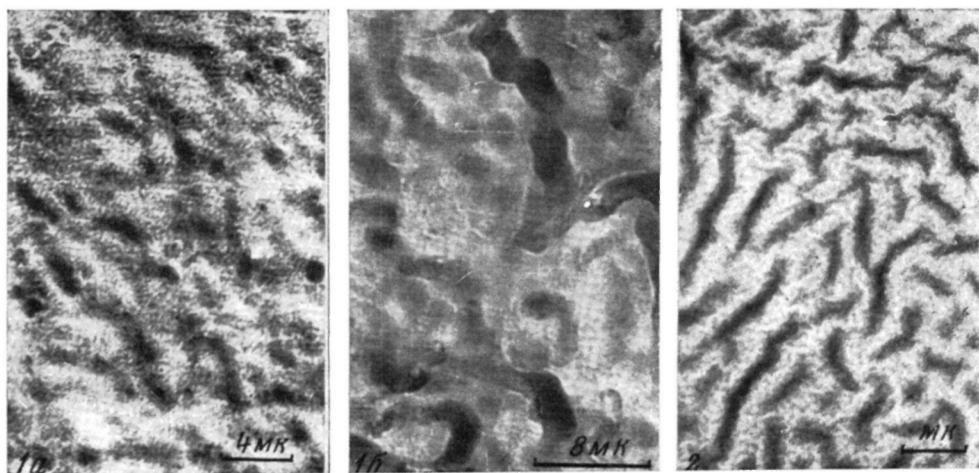


Рис. 1. Реплики с поверхности набухшего тиурамного вулканизата на основе НК:
a — оттененная Pd $\times 40\,000$; *б* — без оттенения Pd $\times 130\,000$

Рис. 2. Тонкая пленка механически разрушенного вулканизата полихлоропренового каучука из раствора в CCl_4

К статье К. А. Андрианова и др., к стр. 320

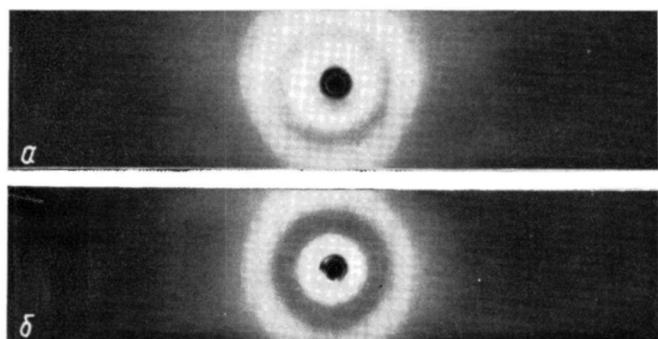


Рис. 1. Рентгенограммы образцов полимеров 9в (*а*) и 10 (*б*)
(см. таблицу)

Характеристика полимеров

Образец, №	Полимер	Мол. вес. $\cdot 10^3$	T_c , $^{\circ}\text{C}$	Межплоскост- ные расстоя- ния, \AA	
				d_1	d_2
1	Фракции линейного полидиметилсилоксана $[-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-]_n$	63 * 100 * 224 *	— — —	7,7 7,7 7,7	4,0 4,0
2	Фракция разветвленного полидиметилсилоксана	42 *	—	8,0	4,0
	$[-\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-]_n-\text{O}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_p}{\text{Si}}}-\text{O}-[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_m$				
3	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3, \\ \\ -\text{Si}-\text{N}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right]_n$	Низко- моль- куляр- ный	-50	8,2	—
4	Полидиметилсилазан из октаметилциклотрасилазана с 3% KOH	—	~ 190	8,8	$3,7$ $(d_3 =$ $= 2,5)$
	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HN} \qquad \qquad \text{N}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$				
5	Полидиметилсилазан из смеси гексаметилциклотрасилазана и октаметилциклотрасилазана с 2% KOH	—	~ 110	9,3	...
	$\left[\begin{array}{c} \text{Si}(\text{CH}_3)_2 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{HN} \qquad \qquad \text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ (\text{CH}_3)_2\text{Si} \qquad \text{Si}-\text{CH}_3 \qquad \text{HN} \qquad \text{NH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{N} \qquad \qquad \qquad \text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_n$				
6	$\left[\begin{array}{c} -\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_{0,8n} - \left[\begin{array}{c} -\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2- \\ \\ \text{Si} \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \qquad (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_{0,2n}$	300 * 21 ** 21 *	~ 220 ~ 160	8,8 8,7	— —
7	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{Si} \qquad (\text{CH}_3)_2 \end{array} \right]_n$	—	260—280	9,3	4,4
8	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	180 * 125 ** 37 *	~ 290 ~ 110	9,8 9,8	4,2 4,7
9	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2 \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	—	—	—	—
a	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ -\text{Si}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)- \\ \\ 0,9n \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_{0,1n}$	—	~ 35	10,4	4,7
b	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \qquad \qquad \\ -\text{Si}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)- \\ \\ 0,35n \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{Si}-\text{N}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}- \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \end{array} \right]_{0,65n}$	1,0 *	50—57	10,0	4,7

Продолжение

Образец, №	Полимер	Мол. вес.·10 ³	T_c , °C	Межплоскост- ные расстоя- ния, Å	
				d_1	d_2
в	$\left[\text{---Si---N(C}_6\text{H}_5\text{)} \right]_{0,25n} \quad \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \quad \text{Si} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Si} \quad \text{N---C}_6\text{N}_5 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{Si---CH}_2-\text{Si---N(C}_6\text{H}_5\text{)} \end{array} \right]_{0,75n}$	—	75–80	10,0	4,7
г	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \quad \text{Si---N---C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{Si---CH}_2-\text{Si---N(C}_6\text{H}_5\text{)} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	1,6 ***	140–150	11,0	4,7
10	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \\ \text{---Si---O---Si---O---} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{---Si---O---Si---O---} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	500	Не пла- вится	13,0	4,7

* Молекулярный вес определялся методом светорассеяния; ** методом седиментации в ультрацентрифуге; *** азбулиоскопическим методом (бензол).

меров ближайшие к центру экваториальные рефлексы, характеризующие межцепные межплоскостные расстояния, возникают из первого аморфного гало. В качестве примера можно привести полидиметилсилоксан. У этого полимера из первого аморфного гало с $d_1 = 7,4 \text{ \AA}$ после кристаллизации

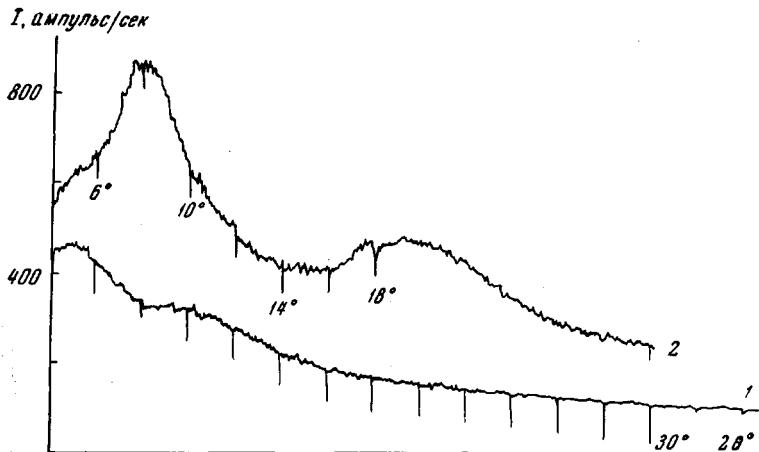


Рис. 2. Дифрактограмма образца 9г, снятая при -70° с Co (1) и Ni (2) фильтром

возникает рефлекс 001, характеризующий межцепное расстояние, а из второго гало возникают два рефлекса, соответствующие 020, 021, 111 и др. [3].

Межцепное расстояние в аморфной системе характеризует средний по-перечник, приходящийся на одну молекулу. Приведенные в таблице экспериментальные данные показывают, что у полимеров с линейными цепями молекул (образцы 1–3) величина d_1 значительно меньше, чем у полимеров, в цепях молекул которых появляются участки цепи с лестнич-

ной структурой молекул (образцы 4—9), и достигает максимального значения для полимера с лестничной структурой молекул (образец 10). Необходимо также отметить, что сами величины d_1 весьма велики. Известно, что у большинства полимеров $d_1 \approx 4-5 \text{ \AA}$. Величина d_2 меняется мало, поскольку она связана, в основном, с внутрицепочечными межатомными расстояниями, которые примерно одинаковы у различных полимеров.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о наличии определенной взаимосвязи между величиной d_1 и химическим строением макромолекул. В аморфных полимерах с более сложными двухцепочечными макромолекулами величина d_1 возрастает и достигает значения 10—13 \AA .

Выводы

Получены рентгенограммы и дифрактограммы ряда кремнийорганических полимеров с Si—O и Si—N-скелетом молекул различного строения. Найдено, что среднее межцепочечное расстояние увеличивается по мере усложнения химической структуры макромолекул.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
3 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Авт. свид. 178108, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 2, 95; К. А. Андрианов, А. М. Кононов, Н. Н. Макарова, Пласт. массы, 1966, № 12, 19.
2. К. А. Андрианов, Г. Я. Румба, Высокомолек. соед., 4, 1060, 1962.
3. G. Damanschun, Plaste und Kautschuk, 10, 68, 1963.

УДК 678.01:53:678.664

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА И ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ю. К. Годовский, Ю. С. Липатов

В работе [1] было высказано предположение, что особенности процессов плавления и кристаллизации линейных полиуретанов обусловлены не столько наличием большого количества водородных связей, как это следовало из рентгеновских исследований [2, 3], сколько наличием в макромолекулах полиуретанов участков с различной гибкостью, способных кристаллизоваться раздельно. Настоящее сообщение является логическим продолжением исследований в этом направлении.

Объектом исследования служил линейный полиуретан, полученный на основе гексаметилендиизоцианата и триэтиленгликоля следующего строения $[-\text{COONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}\text{OO}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-]_n$. Аппаратура, методика измерений и обработки экспериментальных данных, а также способы проведения различных термообработок объектов исследования не отличались от описанных ранее [1, 4].

Результаты эксперимента

На рис. 1 представлены температурные зависимости теплоемкости C_p образца, полученного кристаллизацией из расплава, и закаленного образца. В области отрицательных температур ход теплоемкости линеен и практически полностью совпадает с ходом исследованных ранее типов полиуре-