

УДК 541.64:539.199

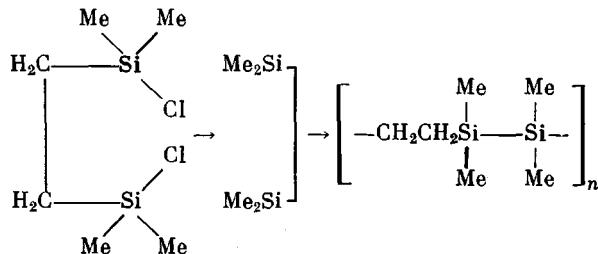
ГИДРОДИНАМИКА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭТИЛЕНТЕТРАМЕТИЛДИСИЛЕНА

Твердохлебова И. И., Суткевич О. И., Ронова И. А.,
Поляков Ю. П., Гусельников Л. Е., Павлова С.-С. А.

Рассмотрены особенности поведения в растворе полиэтилендисилена — полиэтилен(тетраметил)дисилен. Молекулы полимера обладают сравнительно невысокой равновесной жесткостью: экспериментальное значение сегмента Куна 21,4 Å. Однако сегмент Куна при свободном вращении макромолекулы значительно меньше экспериментального (5,4 Å), что обусловлено большой заторможенностью вращения макромолекул. Полимер кристалличен при комнатной температуре, его температура стеклования 100°.

В последние годы появились сообщения о синтезе принципиально нового класса термостойких кремнийсодержащих полимеров — поликарбосиланов и полисиланов, с различными заместителями у атома кремния [1–3]. Полисиланы с метильными и фенильными заместителями у атома кремния нерастворимы, поэтому имеются затруднения в изучении и формировании этих полимеров из растворов. К поликарбоксиланам можно отнести новый тип полимеров — полиэтилендисилены, главная цепь которых состоит из чередующихся пар атомов углерода и кремния ($-C-C-Si-Si-$). Метилзамещенный полиэтилендисилен — полиэтилен(тетраметил)дисилен (I), полученный в работе [4, 5], растворим, поэтому представлялось возможным исследование его гидродинамических и конформационных характеристик. Дисилен I инертен к кислороду воздуха, воде, водным растворам кислот и щелочей; разлагается в вакууме при температуре >623 K [5].

В настоящей работе исследовали высокомолекулярные и низкомолекулярные образцы дисилена I, полученного при 473 K. Низкомолекулярный дисилен I хорошо растворим при комнатной температуре в бензole, толуоле, хлороформе. Высокомолекулярный — в толуоле при температуре >333 K. Дисилен I получен при взаимодействии 1,2-бис-(диметилдихлорсилил)этана с щелочными металлами (K, Na, сплав K : Na) по схеме [5]



Температура плавления дисилена I 385 K. Высокомолекулярный нефракционированный дисилен I имеет численное значение характеристической вязкости $[\eta] = -0,3$ дL/g в толуоле при 343 K. $[\eta]$ измерена в вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем, время истечения растворителя из капилляра вискозиметра 77,9 с. Значение $M_n = 1,66 \cdot 10^4$ определено на эбулиографе ЭП-78 производства СКБ ИОХ АН СССР.

Для установления гидродинамических и конформационных параметров дисилена I проведено фракционное разделение как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного об разца. Для этого был выбран метод температурного осаждения в толуоле. Навеску полимера растворяли в толуоле в термостатируемой колонне при 353 K из расчета 1%-ного раствора и затем раствор постепенно охлаждали до 323–318 K со скоростью 0,3 град/мин. Для каждой фракции измерены значения $[\eta]$ в толуоле при 343 K и M_n в бензole. Данные фракционирования приведены в табл. 1.

Построение зависимости $[\eta]$ от \bar{M}_n в логарифмических координатах (рис. 1) позволило показать, что толуол при 343 К близок к θ -растворителю для дисилена I с $M=12 \cdot 10^3 - 25 \cdot 10^3$. Уравнение Марка – Куна – Хаувинка для дисилена I в толуоле при 343 К имеет следующий вид (результаты обработаны методом наименьших квадратов машинным способом):

$$[\eta] = (1,559 \pm 0,004) \cdot 10^{-3} M^{0,573 \pm 0,00187}$$

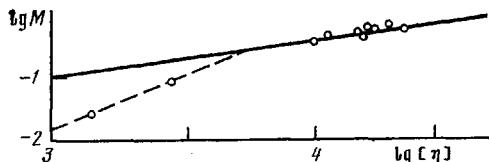


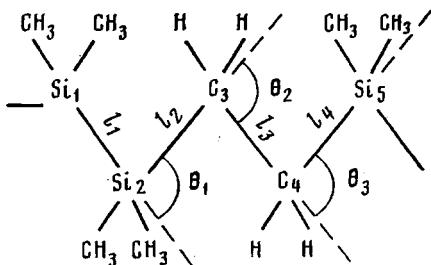
Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta] - \lg M$ для фракций поликарбосилена

В связи с тем что параметр a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка незначительно, но превышает значение 0,5, что характерно для линейных непротекаемых макромолекул, возмущенных взаимодействием с растворителем, для описания поведения макромолекул дисилена I в растворе выбрана модель персистентной цепи и уравнение Ямакава – Фуджи, модифицированное Богданецким [6], позволяющее в широком диапазоне ММ, особенно в низкой области ММ, получить линейную зависимость

$$(M^h/[\eta])^h = [\Phi_0(\langle h_0^2 \rangle/M^h)]^h [1 + b(\langle h_0^2 \rangle/M^h M_L/M^h)],$$

где Φ_0 – константа Флори, равная $2,86 \cdot 10^{-21}$ г/моль; $\langle h_0^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами невозмущенной взаимодействием с растворителем цепи; $M_L = M_0/\lambda$ – структурный параметр; M_0 – молекулярная масса; λ – проекция мономерного звена. Для дисилена I $M_0 = 116$, $\lambda = 6,34$ Å.

Расчет параметров жесткости молекул дисилена I в терминах $\langle h_0^2 \rangle/M$ и A (табл. 2) и сравнение полученных данных с аналогичными данными для ПЭ и ПДМС показал, что молекулы дисилена I имеют более высокую равновесную жесткость, чем молекулы ПДМС. Повышенная жесткость макромолекул дисилена I может быть объяснена стерическими затруднениями при вращении вокруг валентных связей в результате взаимного расталкивания атомов кремния и углерода.



Действительно, расчет параметров жесткости машинным экспериментом с использованием метода Монте-Карло в предположении свободного вращения в макромолекуле [7] показал, что сегмент Куна при свободном вращении $A_{\text{св}}$ для дисилена I составляет 5,44 Å (табл. 2). Геометрические параметры молекулы дисилена I (длины виртуальных связей и углы между ними), взятые из данных рентгеноструктурного анализа [8], таковы: $l_1=2,34$; $l_2=1,87$; $l_3=1,54$; $l_4=1,87$ Å; $\theta_1=\theta_4=69^\circ$, $\theta_2=\theta_3=66^\circ$ при условии свободного вращения. При этом $\langle h_{\text{св}}^2 \rangle/M = 0,298$.

Таблица 1

Гидродинамические и молекулярные характеристики дисилена I

Фракция, №	$[\eta]$ (толуол 343 К), дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	Фракция, №	$[\eta]$ (толуол 343 К), дл/г	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$
1	0,022	1,46 *	8	0,38	16,5 *
2	0,07	2,95 *	9	0,42	18,05 *
3	—	3,42 *	10	0,44	18,5
4	—	7,86	11	0,45	18,0
5	0,31	10,8 *	12	0,50	20,8
6	0,35	16,7 *	13	0,42	24,3 *
7	0,36	12,05 *			

* $A_2=0$ (в бензоле).Примечание. Для нефракционированного полимера $\bar{M}_n=1,67 \cdot 10^3$.

Таблица 2

Конформационные параметры поликарбосилена, ПЭ и ПДМС

Полимер	Звено цепи	$K \cdot 10^3$	$\langle h_o^2 \rangle / M \cdot 10^{18}$	$A_{\text{эксп}}$, Å	$A_{\text{св}}$, Å	$\sigma^{1/2}$
Поликарбоксилен	$-[C-C-Si-Si-]-$	1,559	1,17	21,4	5,4	1,99
ПЭ	$[C-C-]$	3,05–3,23	1,04–1,08 [6]	19,4–20,2	3,0 *	2,6
ПДМС	$[-Si-O-]$	0,75–0,8	0,42–0,43 [6]	9,4–9,6 10 [9]	6,0 [10]	1,26

* Рассчитано из уравнения $\langle h_{\text{св}} \rangle / n = l_o^2 [(1 + \cos \theta) / (1 - \cos \theta)]$ при $l_o = 1,5$ Å, $M_o = 28$, $\theta = 71^\circ$
 $\sigma^{1/2} = (A_{\text{эксп}} / A_{\text{св}})^{1/2}$.

Таким образом, видно (табл. 2), что $A_{\text{св}}$ для дисилена I существенно меньше экспериментального значения $A_{\text{эксп}}=21,4$ Å и заторможенность вращения в макромолекулах дисилена I близка к заторможенности вращения в макромолекулах ПЭ.

Исследования, проведенные с дисиленом I на дифрактометре «Дрон-1» ($Cu K_\alpha$ -излучение), позволили установить упорядоченность макромолекул в конденсированном состоянии. Были изучены фракции дисилена I с $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}=1,46; 12,17$ и 24. Результаты исследования показали, что все фракции дисилена I кристаллические при комнатной температуре в отличие от ПДМС, который кристаллизуется ниже 0°, и что для всех рассмотренных фракций дисилена I кристаллические структуры одинаковы (рис. 2).

Исследования термомеханического поведения фракций дисилена I с $\bar{M}_n \cdot 10^{-3}=1,46; 12$ и 17 показали, что T_c дисилена I существенно сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с T_c ПДМС (рис. 3). Однако характер термомеханической кривой низкомолекулярной фракции дисилена I аналогичен кривой для ПДМС. В ИК-спектре низкомолекулярной фракции с $\bar{M}_n=1,46 \cdot 10^3$ (рис. 4, спектр 3) видна узкая полоса 1060 см⁻¹. Полоса имеет нечеткий контур. Возможно, что она накладывается на широкую полосу, соответствующую небольшой примеси вещества со связью $-Si-O-Si-$. На спектрах 2 и 3 видны полосы 1000 (сл),

1140 (ос) и 1060 (ос) см⁻¹, соответствующие фрагменту $-Si-CH_2-CH_2-Si-$, и полосы 830, 865, 1260, 1414 см⁻¹, соответствующие связи $(CH_3)_3Si-$,

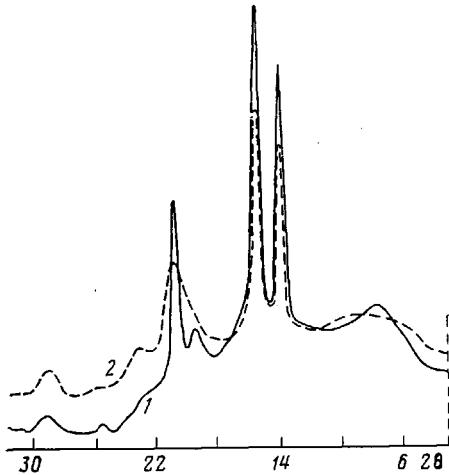


Рис. 2

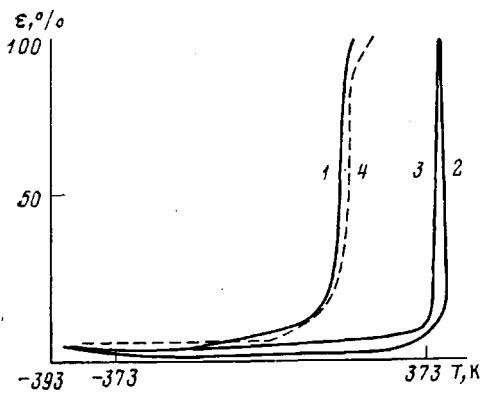


Рис. 3

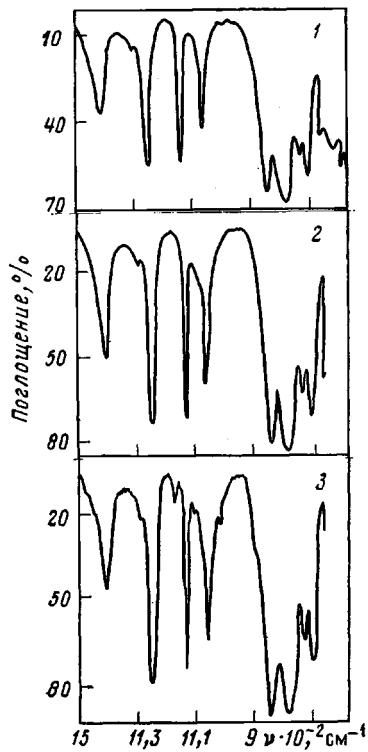


Рис. 4

Рис. 2. Рентгеновские рефрактограммы фракций поликарбосилена с $M_n \cdot 10^{-3} = 1,46$ (1) и 17 (2)

Рис. 3. Термомеханические кривые фракций поликарбосилена с $M_n \cdot 10^{-3} = 1,46$ (1); 12,2 (2) и 17 (3) и ПДМС, полученного на термолабильном инициаторе с $M_n = 1,28 \cdot 10^5$ [9] (4)

Рис. 4. ИК-спектры фракций поликарбосилена с $M_n \cdot 10^{-3} = 24,3$ (1), 17 (2) и 1,46 (3)

что может служить подтверждением структуры элементарного звена дисилен I [11].

Таким образом, проведенный комплекс исследований позволил показать, что молекулы нового класса полимеров — поликарбосиленов обладают равновесной жесткостью, превышающей жесткость молекул ПЭ и ПДМС (табл. 2), дисилен I кристалличен при комнатной температуре, его $T_c = 100^\circ$, полимер термически и влагоустойчив [4]. Все это делает перспективным его применение в различных областях техники.

Авторы благодарят Д. Я. Цванкина и В. П. Жукова за получение и обсуждение рентгеновских дифрактограмм и Л. А. Лейтес за получение и обсуждение ИК-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damewood J. R., West R. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 159.
2. West R. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. P. 327.
3. Сосин С. Л., Шевченко Ю. В., Аскадский А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1088.
4. Guselnikov L. E., Polyakov Yu. P., Volnina E. A., Nametkin N. S. // J. Organomet. Chem. 1985. V. 292. P. 189.
5. Поляков Ю. П., Волнина Э. А., Иванов А. В., Гусельников Л. Е., Твердохлебова И. И., Суткевич О. И. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по химии и применению кремнийорганических соединений. Рига, 1986. С. 25.

6. Bohdanecký M., Kovář J., Fortelny L. // Preprints of Short Communication «26-th Intern. Symp. on Macromolec. Chem.». V. 2. Mainz, 1979. P. 823.
7. Pavlova S. S. A., Timofeeva G. I., Pancratova L. A., Ronova I. A. // J. Polymer Sci. Phys. Chem. Ed. 1980. V. 18. № 1. P. 1.
8. Ovchinnikov B. Yu, Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Polyakov Yu. P., Guselnikov L. E. // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 1055.
9. Твердохлебова И. И., Кургинян П. А., Ларина Т. А., Макарова Н. Н., Ронова И. А., Мукбаниани О. В., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 5. С. 995.
10. Ронова И. А., Пономарева М. А., Дубровина А. В., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 469.
11. Егоров Ю. П., Пущевая К. С., Лубуж Е. Ф., Вдовин В. М., Петров А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1963. № 5. С. 822.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
9.XII 1986

HYDRODYNAMICS AND CONFORMATION OF POLYETHYLENETETRAMETHYL DISILENE MOLECULES

Tverdokhlebova I. I., Sutkevich O. I., Ronova I. A.,
Polyakov Yu. P., Guselnikov L. Ye., Pavlova S.-S. A.

Summary

Features of solution behaviour of polyethylene disilene – polyethylene(tetramethyl) disilene are discussed. Polymer molecules have rather small equilibrium rigidity – the experimental value of the Kuhn segment $A=21.4 \text{ \AA}$. However for free rotation A is rather lower (5.4 \AA). This difference is a result of high retardation of rotation in macromolecules. At room temperature the polymer is crystalline, $T_g=100^\circ$.