

УДК 541.64:539.2:547.1'128

СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИФЕНИЛСИЛОКСАНА

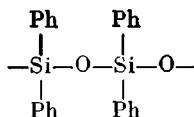
Дубчак И. Л., Бабчиницер Т. М., Казарян Л. Г.,
Тартаковская Л. М., Василенко Н. Г., Жданов А. А.,

[Коршак В. В.]

Предложена модель кристаллической структуры полидифенилсилоксана, полученная путем минимизации потенциальной энергии системы с использованием экспериментальных данных о симметрии и размерах элементарной ячейки. Сделано предположение о существовании в аморфных областях полидиарилсилоксанов дальнего порядка упаковки цепей в направлении, перпендикулярном оси цепи.

К настоящему времени в литературе имеются рентгенографические данные для структуры кристаллических областей ряда полидиорганосилоксанов с алифатическими заместителями у атома кремния: ПДМС, полидиэтилсилоксана (ПДЭС) и полидипропилсилоксана (ПДПС). Определены параметры элементарных ячеек всех этих полимеров. Сопоставление периодов идентичности макромолекул обнаруживает их закономерное возрастание с ростом объема заместителя у атома кремния. Так, в расчете на одно звено величина периода составляет: для ПДМС 2,075 Å [1], для двух полиморфных модификаций ПДЭС 2,36 и 2,37 Å [2], для ПДПС 2,45 Å [3]. По расчетным данным работы [4], конформация спирали 4₁ наиболее выгодна для экспериментально найденных периодов идентичности.

В работе [5] методом электронной и рентгеновской дифракции изучена структура полидиорганосилоксанов с ароматическими заместителями у атома кремния — полидиарилсилоксанов. Было установлено, что полидифенилсилоксан (ПДФС) обладает высокой способностью к кристалли-



зации, но не образует ориентированных кристаллических образцов, что затрудняет получение дифракционных данных для определения его кристаллической структуры. В то же время синтезированные полимеры с метильными заместителями в фенильных ядрах (толилпроизводные) обладают способностью к ориентационной кристаллизации, и это было использовано для определения кристаллографических данных ряда из них. Однако характерной особенностью толилпроизводных является обусловленная строением мономера разнозвездность цепи, что осложняет проведение структурного анализа. Поэтому определение кристаллической структуры ПДФС представляло большой интерес как с точки зрения полного структурного анализа, так и получения информации о строении других представителей ряда полидиарилсилоксанов. Цель настоящего исследования — решение этой задачи.

В ходе определения структуры толилпроизводных ПДФС [5] было обнаружено, что введение *n*-толильных групп мало меняет характер дифрактограммы ПДФС. В частности, дифрактограмма соединения, содержащего одну *n*-толильную группу на пять фенильных, по взаимному расположению и интенсивности основных рефлексов практически иден-

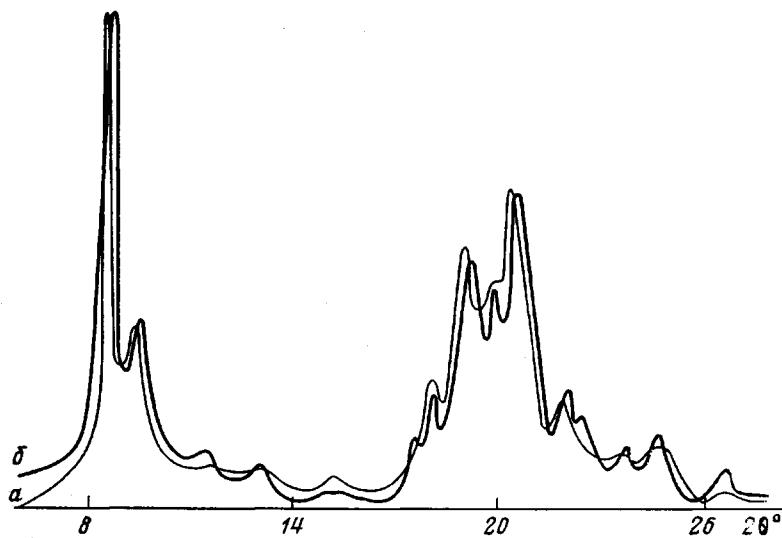


Рис. 1. Дифрактограммы полидиарилсилоxанов – поли(дифенил) (фенил-*n*-толил) силоxана (а) и полидифенилсилоxана (б)

тична дифрактограмме ПДФС (рис. 1). Этот экспериментальный факт использован для индицирования рефлексов дифрактограммы ПДФС¹ (табл. 1), что в свою очередь позволило определить его кристаллографические параметры: ячейка ромбическая, $a=2,01$, $b=1,051$, $c=1,024$ нм; $\rho=1,22$ г/см³; количество молекул в ячейке равно двум. Поскольку на основании текстур-электронограмм и рентгенограмм *n*-толилпроизводных было показано, что конформацией цепи является спираль 4₁, эта же конформация предложена и для макромолекулы ПДФС. Полученные структурные данные использовали для дальнейших конформационных расчетов и определения упаковки макромолекул в кристалле.

Дифракционная картина ПДФС содержит малое (15) количество рефлексов и не выявляет закономерных погасаний, поэтому единственным способом структурного исследования было использование экспериментальных данных о симметрии и размерах ячейки для расчета на первом этапе внутримолекулярной энергии с целью установления конформации изолированной цепи и на втором – энергии межмолекулярного взаимодействия для определения упаковки цепей в предложенной ячейке.

Потенциальную энергию системы рассчитывали в виде суммы конформационной энергии U_c и энергии межмолекулярного взаимодействия U_m . Конформационную энергию рассчитывали как сумму невалентных

Таблица I

Межплоскостные расстояния и индексы рефлексов ПДФС

d_{e}^* , Å	hkl	d_p^{**} , Å	d_{e}^* , Å	hkl	d_p^{**} , Å	d_{e}^* , Å	hkl	d_p^{**} , Å
10,05	200	10,050	4,96	102	4,962	3,76	510	3,755
9,31	110	9,314	4,67	021	4,675	3,66	022	3,667
7,62	011	7,334	4,52	401	4,511	3,38	600	3,350
6,81	111	6,890	4,42	112	4,487	3,31	230	3,308
5,09	120	5,084	4,08	302	4,068	3,15	231	3,148

* Экспериментальное межплоскостное расстояние.

** Расчетное межплоскостное расстояние.

¹ Полимер получали полимеризацией гексафенилциклотрисилоxана в присутствии α , ω -ди(калийокси)дифенилсилоxана при 200° в инертной атмосфере. Для удаления мономера промывали толуолом в присутствии $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_3$, затем водой и сушили в высоком вакууме до постоянного веса. Конечный продукт подвергали термообработке при 200° 4 ч.

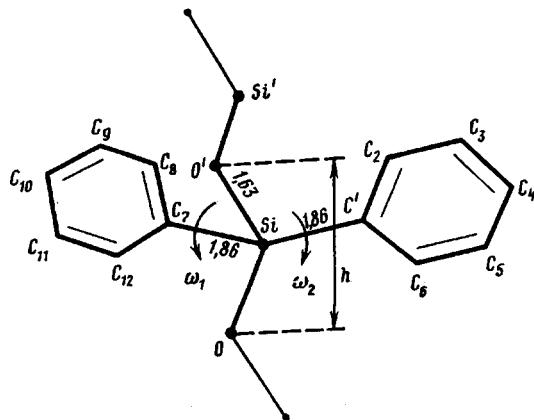


Рис. 2. Строение мономерного звена полидифенилсилооксана

взаимодействий и энергии деформации валентных и торсионных углов. Использовали набор параметров из работы [6].

Построение цепи из мономерных единиц проводили методом варьируемых виртуальных связей по алгоритму, описанному в работе [7]. Межмолекулярную составляющую рассчитывали в виде суммы атом-атомных взаимодействий типа 6-exp с параметрами из работ [8, 9].

Длины связей в мономерном остатке и валентные углы боковых фенильных групп фиксировали на стандартных значениях [10, 11], угол при атоме кремния принят тетраэдрическим. Строение мономерного звена по этим данным представлено на рис. 2. Период идентичности макромолекулы в расчете на одно звено h составляет 2,56 Å, это значение взято в качестве нулевого приближения для расчета потенциальной энергии предполагаемой спирали 4_1 . Независимыми варьируемыми параметрами цепи были торсионные углы ω_1 , ω_2 , параметр δ (угол, описывающий вращение мономерного звена вокруг виртуальной оси связи $00'$) и значение h .

Минимизацию потенциальной энергии проводили с помощью квазивьюновского алгоритма Давидона – Флетчера – Паузлла [12]. Для энергетически выгодных моделей рассчитывали теоретические структурные амплитуды Φ_t и сопоставляли их с экспериментальными значениями Φ_s . Последние рассчитывали по интенсивностям рефлексов дифрактограммы по формуле [13]

$$\Phi_{hkl}^2 = \frac{I_{hkl}}{m f^2 L e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}},$$

где I – интегральная интенсивность рефлекса; m – фактор повторяемости (для рефлекса типа $h00 m=2$, типа $hk0 m=4$, типа $hkl m=8$); f – значение атомного фактора углерода в зависимости от угла θ ; L – угловой фактор для метода порошка; $e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ – изотропный температурный фактор со значением $B=10 \text{ \AA}^2$.

Φ_t и Φ_s к одной шкале приводили по формуле

$$\sum \Phi_t^2 = \sum \Phi_s^2$$

Сходимость расчетных теоретических и экспериментальных структурных амплитуд оценивали по R -фактору (фактору несоответствия) [14]

$$R = \frac{\sum ||\Phi_s| - |\Phi_t||}{\sum |\Phi_s|}$$

Для расчета конформации изолированной цепи было проведено сканирование поверхности потенциальной энергии в пространстве параметров ω_1 , ω_2 , δ при $h=2,56 \text{ \AA}$. В результате найдены две области локальных минимумов конформационной энергии, в которых затем проведена минимизация по всем независимым параметрам. Обнаружено два локальных минимума с периодом, соответствующим экспериментальному, и следующими значениями параметров: $\omega_1=-37,5^\circ$, $\omega_2=-72,12^\circ$, $\delta=-157,3^\circ$, $U_k=-41,8 \text{ кДж/моль}$ и $\omega_1=-19,0^\circ$, $\omega_2=-92,4^\circ$, $\delta=80,7^\circ$, $U_k=-38,37 \text{ кДж/моль}$. Из сопоставления данных видно, что первый минимум энергетически более выгоден.

Для проверки возможности реализации в спирали 4₁ конформаций с отличным от экспериментального периодом идентичности был проведен аналогичный расчет для значений h , отличающихся от экспериментального на 0,2–0,3 Å (в интервале 2,3–2,7 Å с шагом 0,05 Å). Результаты показали, что со значения 2,56 Å начинается область минимумов U_k , т. е. в кристаллических областях ПДФС реализуется конформация цепи с минимальным из всех возможных значений h .

Поскольку пространственную группу установить не удалось, предположили, что каждая из двух цепей в ячейке является симметрически независимой. При размещении в ячейке по методике работы [15] для каждой из двух цепей вводилось по два параметра (ρ и φ), описывающих направление цепи в ячейке и ее вращение вокруг своей оси, а также параметр S , описывающий взаимный осевой сдвиг этих цепей по оси c (в долях ячейки). Параметры элементарной ячейки фиксировали на экспериментальных величинах. Начальные значения угла задавали на регулярной сетке во всем диапазоне $-180^\circ < \varphi < 180^\circ$. Рассматривали варианты с параллельным и антипараллельным расположением цепей и $-1/2 < S < 1/2$. Поиск оптимальной модели кристалла на первом этапе представлял собой поиск областей минимума потенциальной энергии в пространстве всех параметров упаковки.

В рамках различных групп ромбической сингонии было проведено сканирование этих параметров во всем интервале их изменения. В двух областях довольно узких локальных минимумов была проведена оптимизация потенциальной энергии по независимым параметрам: ω_1 , ω_2 , δ , ω'_1 , ω'_2 , δ' (по три конформационных параметра на каждую симметрически независимую цепь), а также φ , φ' , S . Оказалось, что имеется две (I и II) близкие по энергии оптимальные модели ПДФС. Общим для этих моделей является наличие двух антипараллельных цепей в кристалле, причем

Таблица 2

Координаты атомов элементарного звена для двух моделей кристаллической структуры ПДФС

АТОМ	Координаты по осям								
	цепь 1 (модель I и II)			цепь 2 (модель I)			цепь 2 (модель II)		
	X	Y	Z	X	Y	Z	X	Y	Z
O	0,03	0,00	0,0	0,53	0,00	-0,54	0,53	0,25	-0,47
Si	0,05	0,00	0,15	0,55	0,01	-0,69	0,55	0,26	-0,62
C ₁	0,13	0,09	0,16	0,63	-0,09	-0,70	0,63	0,16	-0,63
C ₂	0,13	0,20	0,09	0,63	-0,20	-0,63	0,63	0,05	-0,56
C ₃	0,19	0,27	0,10	0,69	-0,27	-0,64	0,69	-0,02	-0,57
C ₄	0,25	0,23	0,17	0,75	-0,23	-0,71	0,75	0,02	-0,64
C ₅	0,24	0,12	0,24	0,74	-0,12	-0,78	0,74	0,13	-0,71
C ₆	0,18	0,04	0,23	0,68	-0,04	-0,77	0,68	0,20	-0,70
C ₇	0,07	-0,17	0,19	0,57	0,17	-0,73	0,57	0,42	-0,66
C ₈	0,13	-0,23	0,14	0,63	0,23	-0,68	0,63	0,48	-0,61
C ₉	0,14	-0,36	0,17	0,64	0,36	-0,71	0,65	0,61	-0,64
C ₁₀	0,10	-0,43	0,25	0,60	0,43	-0,79	0,60	0,68	-0,72
C ₁₁	0,05	-0,37	0,31	0,55	0,37	-0,85	0,55	0,62	-0,78

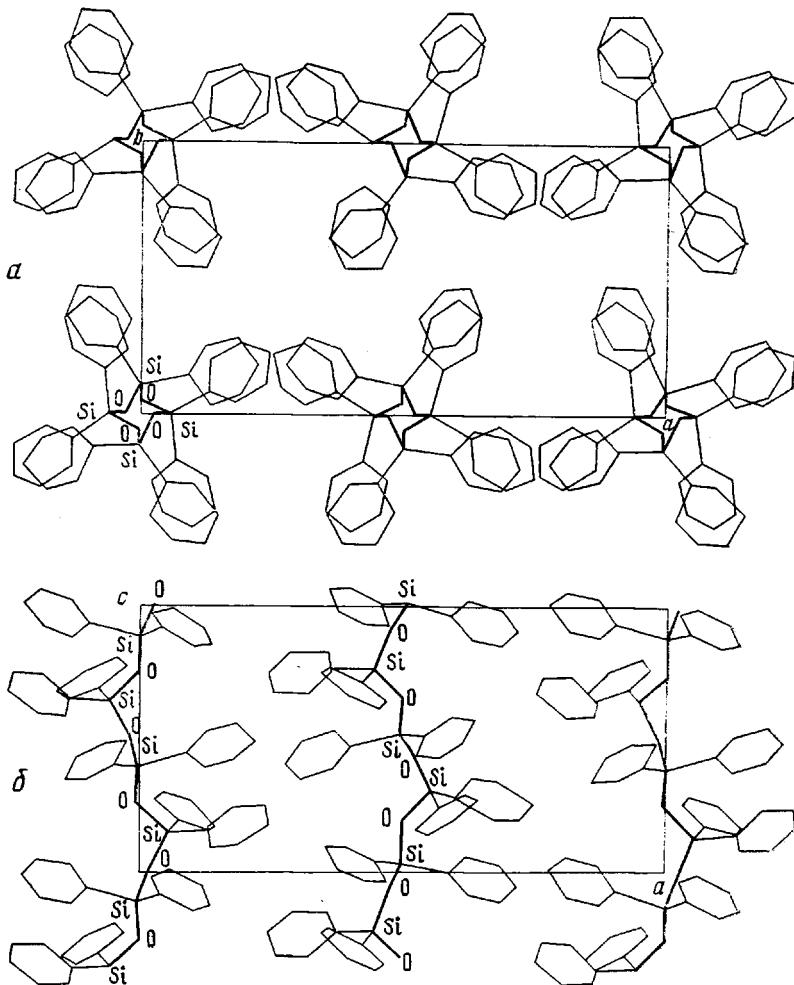


Рис. 3. Модель ПДФС I: a – проекция ab ; b – проекция ac

вторая цепь, будучи сдвинутой в обеих моделях на 0,5 трансляции по оси a , в модели I занимает положение с координатой $b=0$, а в модели II $b=0,25$. Проекции на плоскость ab и ac для этих моделей показаны на рис. 3 и 4. Координаты атомов элементарного звена двух симметрически независимых цепей найденных моделей представлены в табл. 2. Структурные и энергетические параметры: (модель I) $\varphi=-0,4^\circ$, $\varphi'=0,4^\circ$, $S=0,459$, $U=-88,2$ кДж/моль; (модель II) $\varphi=-0,1^\circ$, $\varphi'=0,1^\circ$, $S=0,493$, $U=-90,4$ кДж/моль. Важно отметить отсутствие близких по энергии к модели I и II альтернативных моделей: сканирование потенциальной энергии в пространстве всех параметров упаковки не позволило найти другие модели, проигрывающие в энергии найденным менее 83,6 кДж/моль.

Характерной особенностью обеих моделей является близость конформационных параметров симметрически независимых цепей к найденным для свободной спирали (отличия по ω_1 , ω_2 , δ составляют не более $2-3^\circ$). Таким образом, обнаруживается отсутствие влияния кристаллического поля на конформацию цепи.

На заключительном этапе исследования теоретические структурные амплитуды дифракции были сопоставлены с экспериментальными (табл. 3) с целью определения фактора несоответствия. Поскольку расчет показал, что R -фактор для второй модели меньше (0,4), эта модель является более вероятной.

Таким образом, в результате структурного исследования выявлено, что

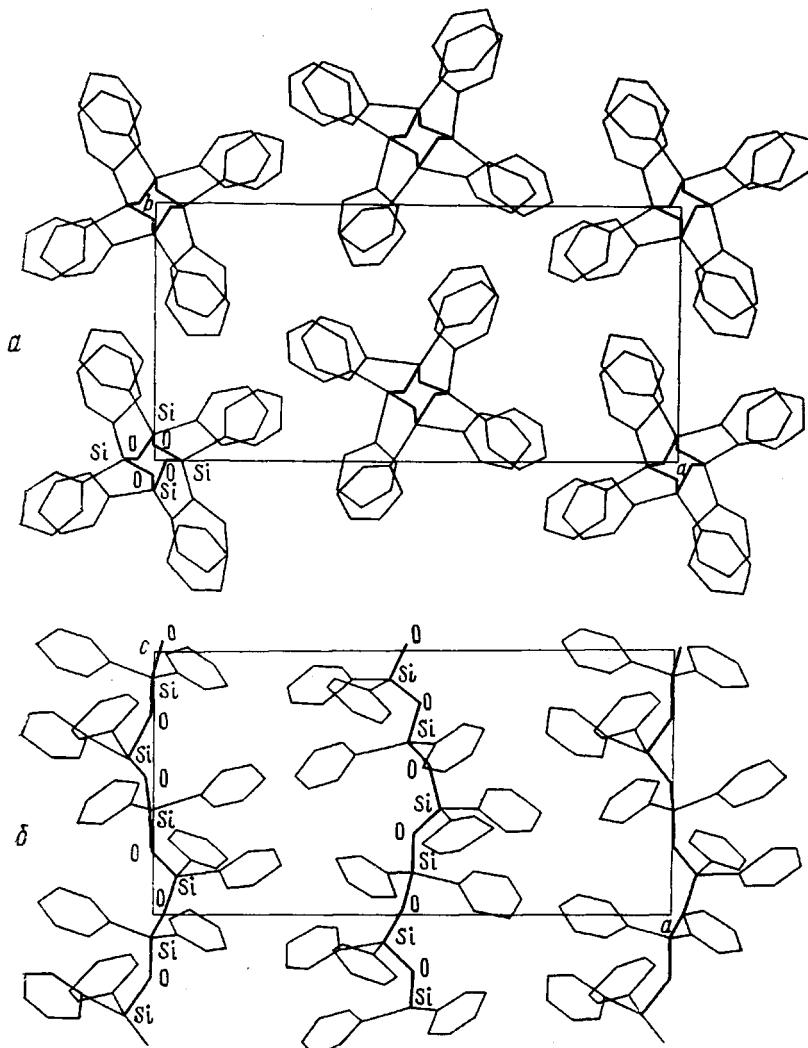


Рис. 4. Модель ПДФС II: *a* – проекция *ab*; *б* – проекция *ac*

при экспериментальном значении периода идентичности, равном 2,56 Å, вероятной конформацией макромолекулы ПДФС в кристаллической области полимера является спираль 4₁, т. е. изученное соединение логично становится в ряд полидиорганосилоксанов, имея характерный для всех исследованных соединений тип конформации цепи и подтверждая тенденцию к увеличению значения периода идентичности с ростом объема заместителя при атоме кремния.

Экспериментально установлено, что при аморфизации образцов толилипроизводных ПДФС переосаждением из растворов на картине рентгеновского рассеяния наряду с появлением аморфного гало с центром 20–20°, остается узкий и интенсивный пик, соответствующий межплоскостному расстоянию в области $d=10,05$ Å [5], что по проведенным расчетам совпадает с расстоянием между двумя симметрически независимыми цепями в кристаллической решетке ПДФС. В работе [16] установлено, что рассматриваемый пик остается интенсивным при нагревании ПДФС в интервале 230–400°. Аналогичный пик (наряду с аморфным гало) наблюдается на дифрактограммах полифенилкилсилескоксанов [17], а также полидипропилсилоксана в интервале 360–500° [18].

Результаты нашей работы, позволившие определить значение межцепного расстояния по модели упаковки макромолекул ПДФС в кристалле и выявить совпадение этого расстояния с межплоскостным расстоянием,

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и структурные амплитуды моделей I и II ПДФС

$d, \text{ \AA}$	hkl	Φ_Θ	Φ_T (I)	Φ_T (II)
10,05	200, 010	5,12	2,75	2,49
9,31	110, 101	2,91	2,57	2,88
7,62	011, 210	1,24	3,36	1,98
6,81	201, 111	1,70	3,82	4,19
	310, 301, 211	0,50	4,48	4,60
5,09	120, 400	1,61	2,64	1,47
4,96	102, 211	3,30	2,32	2,21
4,67	021, 220, 012	6,71	3,01	3,76
4,52	401, 410, 202, 121	4,21	3,88	3,29
4,42	112, 221, 212, 320, 411	7,47	3,65	4,75
4,08	302	2,86	1,96	1,90
3,76	321, 312, 510, 501	2,12	3,65	3,21
3,66	022, 420, 402, 511	3,87	3,97	4,07
	421, 030, 130, 222			
3,38	412, 103, 600	2,46	2,80	3,54
3,31	230, 031, 181	2,60	2,65	2,70
3,15	601, 502, 231, 322	2,51	3,04	3,52

соответствующим положению узкого пика на дифрактограммах аморфизованных полидиарилсилоксанов, дают возможность предположить существование в аморфных областях полимеров дальнего порядка в упаковке цепей в направлении, перпендикулярном оси цепи (вдоль кристаллографической оси a). Поскольку расчеты обнаружили независимость конформационных параметров цепи ПДФС от кристаллического поля, такая экстраполяция вполне допустима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Damashun G. // Plaste und Kautschuk. 1963. V. 10. № 1. P. 68.
2. Tsvankin D. Ya., Papkov V. S., Zhukov V. P., Godovsky Yu. K., Svistunov V. S., Zhdanov A. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
3. Petersen D. R., Carter D. R., Lee C. L. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1969. V. 133. № 3. P. 519.
4. Дубчак И. Л., Перцин А. И., Жданов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 567.
5. Babchinizer T. M., Kazaryan L. G., Tartakovskaya L. M., Vasilenko N. G., Zhdanov A. A., Korshak V. V. // Polymer. 1985. V. 26. № 10. P. 1527.
6. Тимофеева Т. В., Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Теорет. и эксперим. химия. 1981. Т. 17. № 5. С. 674.
7. Перцин А. И., Нугманов О. К., Сопин В. Ф., Марченко Г. Н., Китайгородский А. И. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 10. С. 2147.
8. Ahmed N. A., Kitaigorodsky A. J., Mirskaya K. V. // Acta Crystallogr. B. 1971. V. 27. № 5. P. 867.
9. Китайгородский А. И., Мирская К. В., Научитель В. В. // Кристаллография. 1969. Т. 14. № 5. С. 900.
10. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions/Ed. by Sutton L. E. L. 1958.
11. Дубчак И. Л., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 24. № 5. С. 121.
12. Powell M. J. D. // Computer J. 1984. V. 7. № 1. P. 68.
13. Казарян Л. Г., Цванкин Д. Я., Васильев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1560.
14. Дриц В. А. Структурное исследование минералов методами микродифракции и электронной микроскопии высокого разрешения. М., 1980. С. 48.
15. Pertzin A. I., Nugmanov O. K., Marchenko G. N., Kitaigorodsky A. I. // Polymer. 1984. V. 25. № 1. P. 107.
16. Цванкин Д. Я., Левин В. Ю., Папков В. С., Жуков В. П., Жданов А. А., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 9. С. 2126.
17. Андрианов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я., Папков В. С., Левин В. Ю., Квачеев Ю. П., Ильина М. И., Макарова Н. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 3. С. 208.
18. Godovsky Yu. K., Makarova N. N., Papkov V. S., Kuzmin N. N. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. № 6. S. 443.

STRUCTURAL STUDY OF POLYDIPHENYLSILOXANE

**Dubchak I. L., Babchinitser T. M., Kazaryan L. G.,
Tartakovskaya L. M., Vasilenko N. G., Zhdanov A. A.,
[Korshak V. V.]**

S u m m a r y

The model of the crystalline structure of polydiphenylsiloxane obtained by minimization of the potential energy of the system using the experimental data on the symmetry and size of the elementary cell was proposed. For amorphous regions of polydiarylenesiloxanes the existence of the far one-dimensional order of packing of chains in the direction normal to the chain axis was assumed.