

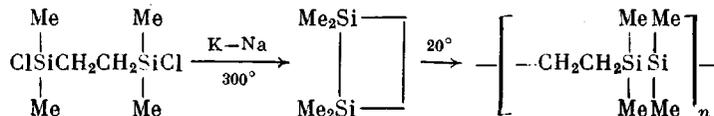
УДК 541.64:539.199

© 1991 г. И. И. Твердохлебова, О. И. Суткевич, Ю. П. Поляков,
Л. Е. Гусельников, П. М. Матвейчев, С. А. Башкирова

**ГИДРОДИНАМИКА И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ
ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИСИЛИЛЕНА**

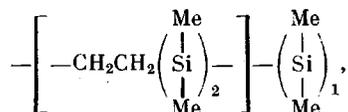
Изучены физико-химические и физические свойства нового типа кремнийуглеродсодержащих соединений — полиэтилентетраметилдисилана (гомополимер) и полиэтиленполисилилена (сополимер). Исследования поведения в растворе показали, что молекулы гомополимера имеют заторможенность вращения вокруг валентной связи $\sigma^{1/2} = A_{\text{экс}}/A_{\text{св}}$, достаточно близкую к заторможенности молекул сополимера и молекул ПЭ. Однако гибкость молекул в реальных условиях $A_{\text{экс}}$ ниже для гомополимера (26,5 Å) и для сополимера ($A_{\text{экс}} = 36,8$ Å) по сравнению с $A_{\text{экс}}$ для молекул ПЭ (19,4–20,2 Å). Гомополимер и сополимер кристалличны при комнатной температуре. Отмечено различие в теплофизических характеристиках гомополимеров и сополимеров.

Широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве и медицине находят материалы на основе полиорганосилоксанов [1, 2]. Наряду с ними при создании новой техники используются другие синтетические кремнийорганические материалы, в том числе поликремнийуглеродороды. Так, из поливинилтриметилсилана получают мембраны, обладающие хорошими газоразделительными свойствами [3], а из полидиметилсилана — высокопрочные кремнийкарбидные волокна и фоторезисты [4]. Перспективными также являются гетероцепные поликремнийуглеродороды, синтезируемые полимеризацией четырехчленных кремнийуглеродных гетероциклов с раскрытием цикла [5]. В 1978 г. в газофазной реакции Вюрца был получен ранее неизвестный малоустойчивый в обычных условиях четырехчленный гетероцикл со связью кремний — кремний 1,1,2,2-тетрамил-1,2-дисилациклобутан (ТМДСЦБ) [6]. При комнатной температуре он проявляет склонность к самопроизвольной полимеризации, превращаясь в неизвестный ранее высокомолекулярный кристаллический полимер — полиэтилентетраметилдисилан (ПЭТМДС):



Физико-химические параметры ПЭТМДС представлены в работах [6–9].

В настоящей работе исследован сополимер ТМДСЦБ и диметилсилилена — полиэтиленполисилилен (ПЭПС)



главная цепь которого отличается от ПЭТМДС наличием дополнительных звеньев диметилсилилена. Статистическая цепь сополимера ПЭПС построена из четырех звеньев ПЭТМДС и одного звена полидиметилсилана. ПЭПС, как и ПЭТМДС, представляет белый твердый материал (т. пл. 110–112°), напоминающий ПЭ. Он легко обрабатывается режущим ин-

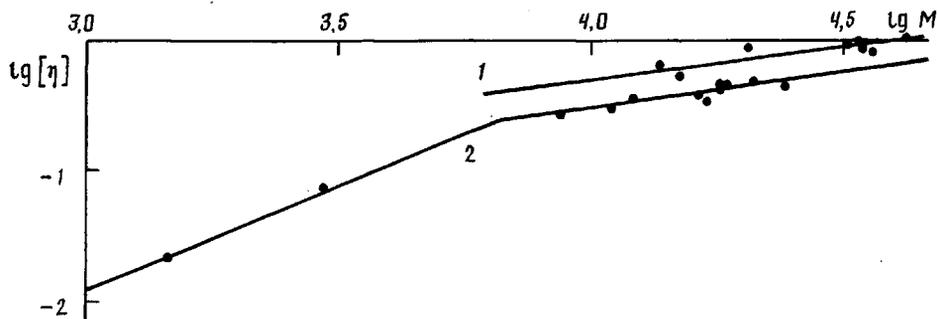


Рис. 1. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для ПЭПС (1) и ПЭТМДС (2) в толуоле при 70°

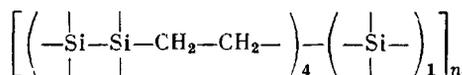
струментом. Сополимер устойчив к агрессивным средам: не разлагается водными растворами кислот (соляная, серная) и щелочей (гидроокиси калия и натрия), однако, как и ПЭТМДС, в виде суспензии реагирует с галогенами (хлором и бромом при 20° , с иодом при нагревании), образуя продукты окислительного расщепления по связям кремний—кремний. Сополимер нерастворим при комнатной температуре в органических растворителях. При нагревании выше 60° растворяется в бензоле, толуоле и ксилолах. При охлаждении до $40\text{--}45^\circ$ ПЭПС выпадает из раствора в виде белого хлопьевидного осадка. Хорошая растворимость сополимера в углеводородных растворителях при нагревании дает возможность исследования его гидродинамических и конформационных характеристик.

Ранее [8, 9] при исследовании ПЭТМДС, полученного полимеризацией ТМДСЦБ при 20° , было показано, что заторможенность вращения молекул ПЭТМДС близка к заторможенности вращения молекул ПЭ. Так, сегмент Куна A молекул ПЭТМДС равен $26,5 \text{ \AA}$, а молекул ПЭ — $\sim 20 \text{ \AA}$. Значение $A=26,5 \text{ \AA}$ для ПЭТМДС более чем в 2 раза превышает величину сегмента Куна для ПДМС, равную в среднем $9,5 \text{ \AA}$. Температура стеклования ПЭТМДС существенно сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с T_g ПДМС. Установлено, что нефракционированный полимер и все изученные фракции ПЭТМДС имеют кристаллическую структуру при 20° . Они термически устойчивы до 220° на воздухе и до 350° в вакууме или инертной атмосфере [9].

Аналогичный комплекс исследований проведен в настоящей работе и для ПЭПС. Он расфракционирован на 11 фракций методом термомольного фракционирования из 1%-ного раствора в бензоле поэтапным осаждением в диапазоне температур от 70 до 40° . Для оценки среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n и характеристической вязкости $[\eta]$ исследованных фракций и нефракционированных образцов были использованы рефракционный эбуллиограф ЭП-75 (растворитель — бензол) и вискозиметр Уббелодде с висязим уровнем (растворитель — толуол при 70°). Величина \bar{M}_n нефракционированного ПЭПС равна 41950 , $[\eta]=0,35 \text{ дл/г}$.

Представление данных фракционирования в координатах $\lg [\eta]$ — $\lg M$ показало, что толуол при 70° близок к θ -растворителю ($a \approx 0,57$) (рис. 1), как и в случае ПЭТМДС. Однако параметр K_η (точка пересечения с осью ординат) для ПЭПС выше (рис. 1, таблица); следовательно, молекулы ПЭПС имеют более выпрямленную конформацию по сравнению с молекулами гомополимера ПЭТМДС, ибо при одной и той же ММ значение $[\eta]$ для ПЭТМДС ниже, чем для ПЭПС.

Расчет параметра гибкости макромолекулы ПЭПС в терминах сегмента Куна A в отсутствие заместителей, а именно гибкости цепи при ее свободном вращении $A_{св}$, показал следующее. Для статистической цепи ПЭПС



сегмент Куна $A_{св}$, согласно прямой аддитивной схеме, равен $(4 \cdot 4 \cdot 5,44 + 6,01)/17 = 5,47 \text{ \AA}$.

Конформационные параметры полиэтиленполисилиленов

Полимер	Составное повторяющееся звено цепи	$K_{\theta} \cdot 10^3$	$\langle\langle h_z^2 \rangle\rangle / M \cdot 10^{18}$	$A_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$A_{\text{св}}, \text{Å}$	$\sigma^{1/2}$	M_L теор
ПЭПС	$-\left[\begin{array}{c} & & & \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Si}-\text{Si}- \\ & & & \end{array} \right]_n \left[\begin{array}{c} \\ \text{Si} \\ \end{array} \right]_m$	5,67 (1) 5,69 (2)	1,58 1,58	36,8 36,8	5,47	2,59	23,2
ПЭТМДС	$-\left[\begin{array}{c} & & \\ -\text{C}-\text{C}-\text{Si}-\text{Si}- \\ & & \end{array} \right]_n$	3,61 (1) 2,70 (2) 1,56 (K_n)	1,17 0,96	26,5 21,8	5,44	2,21 2,00	22,7
ПЭ	$\left[\begin{array}{c} & \\ -\text{C}-\text{C}- \\ & \end{array} \right]_n$	3,05–3,23	1,04–1,08	19,4–20,02	3,00	2,6	—
ПДМС	$-\left[\begin{array}{c} \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ \end{array} \right]_n$	0,75–0,8	0,42–0,43	9,4–10	6,00	1,26	—

Примечание. (1) — уравнение Ямакава — Фуджи, (2) — Штокмайера — Фиксмана. Расхождение в $A_{\text{эксп}}$ для ПЭТМДС (26,5 и 21,8 Å) можно объяснить малой точностью экстраполяции в области низких ММ по методу Штокмайера — Фиксмана (рис. 2).

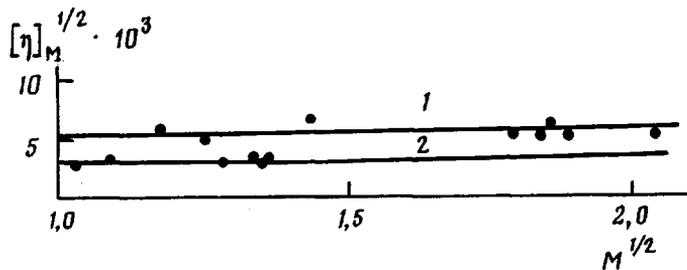


Рис. 2. Экстраполяция по методу Штокмайера – Фиксмана для ПЭПС (1) и ПЭТМДС (2)

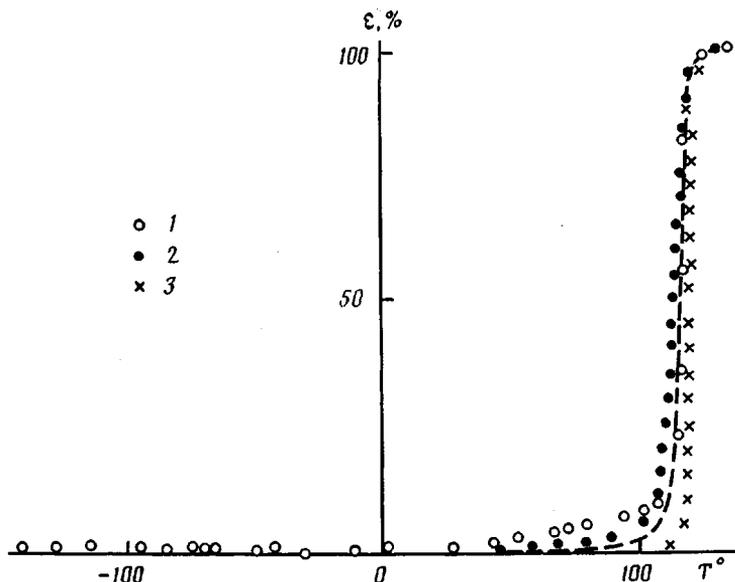


Рис. 3. Термомеханические кривые: нефракционированного образца ПЭПС с $M_n=41950$ (штриховая линия) и его фракций с $M_n=8100$ (1), 12050 и 1800 (2) и 15100 (3)

Для молекулы ПЭТМДС $A_{св}$ составляет 5,44 Å, для молекулы полидиметилсилана $(Me_2Si)_n - 6,01$ Å. Величина 6,01 Å вычислена по уравнению $A_{св} = [l^2(1 + \cos \theta)]/l_0(1 - \cos \theta) = 6,01$, где $l_0 = 1,93$ Å – длина мономерного звена молекулы полидиметилсилана; $l = 2,34$ Å – длина связи кремний – кремний; $\theta = 69^\circ$ – угол между атомами кремния [10]. Таким образом, введение в цепь ПЭТМДС диметилсилилена (на четыре звена ПЭТМДС одно звено диметилсилилена) практически не изменяет гибкость цепи при ее свободном вращении (таблица).

Для оценки гибкости реальной цепи сополимера ПЭПС выбрано универсальное уравнение Ямакава – Фуджи, модифицированное Богданецки [11]

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

основанное на модели персистентной цепи и позволяющее в широком диапазоне ММ (особенно в низкой области ММ) получать линейную зависимость, и уравнение Штокмайера – Фиксмана для модели свободносочлененной цепи

$$[\eta] / M^{1/2} = K_0 + 0,51 \Phi_0 B M^{1/2} = \Phi_0 (\langle h_0^2 \rangle / M)^{1/2} + 0,51 B M^{1/2} \quad (2)$$

Здесь $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{21}$ г/моль – константа Флори, $\langle h_0^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами невозмущенной взаимодействием с растворителем цепи, $M_L = M_0 / \lambda$ – структурный параметр (M_0 и λ – молекулярная масса и проекция мономерного звена соответственно). Для ПЭПС $M_0 =$

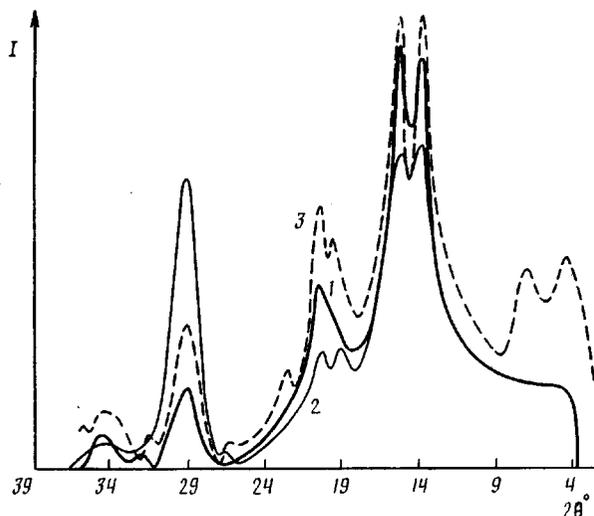


Рис. 4. Рентгеновские рефрактограммы ПЭПС и ПЭТМДС: 1 – ПЭПС, фракция с $M_n=8100$; 2 – ПЭТМДС, фракция с $M_n=1460$; 3 – ПЭПС нефракционированный с $M_n=41500$

$=634$, $\lambda=27,34$ Å и $M_L=634/27,3=23,3$; для ПЭТМДС $M_0=144$, $\lambda=6,34$ Å, $M_L=144/6,34=22,7$ ($K_0 \cdot 10^3=3,616$, $A_{\text{векп}}=26,5$ Å и $M_0=144$ – уточненные данные работы [8]).

Экспериментальные характеристики молекул ПЭПС, полученные с использованием уравнений Ямакавы – Фуджи и Штокмайера – Фиксмана, представлены в таблице и на рис. 2. Из таблицы видно, что введение в молекулу ПЭТМДС звеньев диметилсилилена в соотношении 4 : 1 (сополимер ПЭПС) приводит к увеличению жесткости цепи в реальных условиях в растворе. Молекулы сополимера ПЭПС имеют более высокие параметры гибкости ($\langle h_0^2 \rangle / M$), A_0 , K_0) и более высокую заторможенность вращения вокруг валентной связи $\sigma^{1/2}$ (таблица).

Отмеченные конформационные различия гомополимера ПЭТМДС и сополимера ПЭПС практически не влияют на характер термомеханических кривых и температуру стеклования (рис. 3). Для нефракционированных образцов и фракций T_g высока и равна $\sim 105^\circ$. В случае ПЭПС нет существенной разницы в характере термомеханических кривых для высоко- и низкомолекулярных фракций, как это отмечено для ПЭТМДС в работе [8]. Можно предположить, что методика синтеза сополимера ПЭПС, выбранная авторами настоящей работы, приводит к более однозначному по химическому составу продукту реакции.

На ИК-спектрах образцов ПЭПС, как и в случае ПЭТМДС, наблюдаются полосы 1000 (сл), 1140 (о. с) и 1060 (о. с) см^{-1} , соответствующие фрагменту $-\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$, и полосы 830, 865, 1260 и 1414 см^{-1} , характерные для связи $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$. Сополимер ПЭПС, как и гомополимер ПЭТМДС, имеет кристаллическую структуру при комнатной температуре, причем рефрактограммы нефракционированного сополимера и его фракций достаточно близки друг к другу и к ПЭТМДС (рис. 4).

Интересным в поведении ПЭПС оказалось изменение их теплофизических характеристик при изменении температуры и времени воздействия на полимер. Исследования нефракционированного сополимера ПЭПС, проведенные на микрокалориметре фирмы «General V 1. OJ Dupont, 9900», показали, что в области температур $104,29^\circ$ на кривой, построенной в координатах тепловая мощность – температура (рис. 5, а), наблюдается пик, глубина которого и температура в максимуме незначительно смещаются при повторном нагревании образца. Совершенно противоположная картина наблюдается при аналогичных исследованиях полимера ПЭТМДС (рис. 5, б). В данном случае имеются два пика, характер которых резко меняется при повторном прогревании образца. Поскольку методика вы-

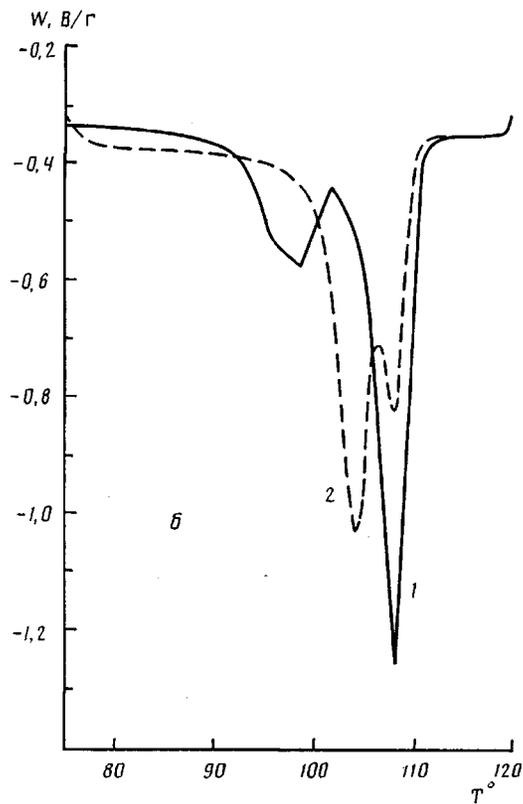
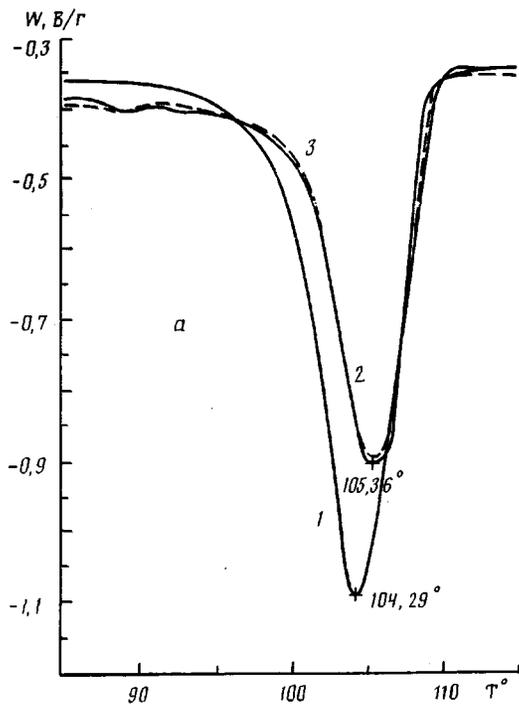


Рис. 5. Изменение тепловой мощности при изменении температуры для нефракционированных образцов ПЭПС (а) и ПЭТМДС (б): 1-3 — первое, второе и третье нагревание соответственно

деления полимеров из реакционной смеси одинакова, можно предположить, что ПЭТМДС содержит в своем составе или два типа молекул, или два типа структурных модификаций одного и того же химического соединения. Последующие прогревания в аналогичных условиях приводят к стабилизации размеров пиков. Подобные результаты получены и на фракциях ПЭПС и ПЭТМДС. Отмеченные явления требуют дополнительных рассматриваний.

Таким образом, комплекс исследований ПЭПС показал, что как гомополимеризация, так и сополимеризация приводят к получению нового типа соединений, кристаллических при комнатной температуре, с высокой температурой плавления (порядка 105°), влаго- и термостойких, устойчивых к кислороду воздуха, водным растворам кислот и щелочей. ПЭПС по параметрам термодинамической гибкости близки к ПЭ и существенно отличаются от ПДМС. В зависимости от методики получения ПЭПС наблюдается различное теплофизическое поведение полимеров.

Авторы благодарят Л. М. Лейтес и Я. Генина за получение и обсуждение ИК- и рефрактограмм, Ю. К. Нагановского и М. Бузина — за теплофизические исследования, И. А. Ронову — за ценные советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.; Л., 1973.
2. Соболевский М. В., Скороходов И. И., Гриневич К. П. и др. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М., 1985. 263 с.
3. Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г. // Пласт. массы. 1980. № 11. С. 13.
4. West R. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. P. 327.
5. Наметкин Н. С., Вдовин В. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 5. С. 1163.
6. Гусельников Л. Е., Поляков Ю. П., Наметкин Н. С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 5. С. 1136.
7. Гусельников Л. Е., Поляков Ю. П., Волнина Э. А., Наметкин Н. С. А.с. № 802313 СССР // Б. И. 1981. № 5.
8. Твердохлебова И. И., Суткевич О. И., Ронова И. А., Поляков Ю. П., Гусельников Л. Е., Павлова С.-С. А. // Высокомолек. соед. А, 1988. Т. 30. № 5. С. 1070.
9. Поляков Ю. Р., 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.
10. Ouchinnikov Yu. E., Shklover V. E., Struchkov Yu. T., Polyakov Yu. P., Gusel'nikov L. E. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. S. 2011.
11. Bohdanecky M., Kovar J., Fortelny L. // Preprints of Short Communication 26 Intern. Symp. on Macromolec. Chem. V. 2. Mainz, 1979. P. 823.

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

Поступила в редакцию
28.03.90

I. I. Tverdokhlebova, O. I. Sutkevich, Yu. P. Polyakov,
L. Ye. Gusel'nikov

HYDRODYNAMICS AND CONFORMATION OF POLYETHYLENE-POLYSILYLENE MOLECULES

Summary

Physico-chemical and physical properties of silicon-carbon-containing compounds of the new type — polyethylenetetramethyldisilene (homopolymer) and polyethylene-polysilylene (copolymer) — have been studied. The homopolymer molecules have the retardation of the rotation around the valent bond $\sigma^H = A_{\text{exp}}/A_t$ rather close to that of copolymer and PE molecules. However the flexibility of molecules in real conditions A_{exp} is equal to 26.5 Å for homopolymer and to 36.8 Å for copolymer, while for PE this value is equal to 19.4-20.2 Å. Both homopolymer and copolymer are crystalline at room temperature. The difference in heat characteristics of homo- and copolymers is mentioned.