

УДК 541.64 : 547.1'128

© 1991 г. В. М. Поликарпов, Е. В. Матухина, Ю. П. Поляков,
П. М. Матвейчев, Н. В. Ушаков, Н. Б. Беспалова,
И. В. Разумовская, Е. М. Антипов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИОРГАНКАРБОСИЛАНОВ МЕТОДОМ РАСЧЕТА ИНКРЕМЕНТОВ ОБЪЕМОВ

С помощью расчета инкрементов объемов, а также экспериментальными методами рентгеноструктурного, термомеханического анализа и ДСК определены и сопоставлены несколько характерных параметров для ряда полиорганокарбосилановых полимеров. Показана применимость теоретического метода для данных объектов при расчете коэффициентов упаковок, температур плавления, стеклования и их отношения. Определение этих параметров экспериментальными методами показало высокую точность расчета и возможность прогнозирования свойств поликарбосиланов, исходя из структурной формулы вещества.

Полиорганосиланы – новый класс полимеров, которые находят большое применение в различных областях промышленности. Особенности спектрального пропускания этих полимеров, применение в фотокопировальной технике [1], использование в качестве производных для кремний-карбидных волокон [2], в качестве насыщающего агента для усиления керамики [3] вызывает большой интерес к их структуре и свойствам. Поэтому практически важным является предсказание некоторых термодинамических характеристик полиорганосиланов по строению элементарного звена полимера, что позволяет заранее прогнозировать свойства при синтезе. Этот подход, успешно развиваемый в последние годы [4, 5], и является основным предметом настоящей работы.

Объекты исследования, структурные формулы которых приведены в табл. 1, были получены в ИНХС АН СССР. В качестве изучаемых полимеров были выбраны образцы 1–4 с варьированием основной цепи при неизменном боковом обрамлении, а также образцы 5–8 с одинаковой основной цепью, но разными боковыми радикалами. Методы синтеза полимеров описаны в работах [6] для образца 1 с $M_n=2 \cdot 10^5$, [7] для образца 4 с $M_n=7,6 \cdot 10^6$ и [8] для образцов 5, 6, 8 с $M_n=1,2 \cdot 10^5$. Высокомолекулярный полимер ($M_n=2 \cdot 10^4$) – полиметилентетраметилдисилен (образец 2) синтезировали дегалогенированием бис-(диметилхлорсилан)метана натрием в среде углеводородного растворителя. Аналогично из 1,2-бис-(диметилхлорсилан)этана получали высокомолекулярный полимер ($M_n=2,5 \cdot 10^4$) – полиэтилентетраметилдисилен (образец 3).

Синтез образца 7 происходил в две фазы – синтез мономера (1,1-ди-*n*-диметиламинофенилсилоцикlobутана) и синтез полимера: раствор 5 г мономера в 10 мл сухого *o*-ксилола нагревали в сухой отвакуумированной ампуле при 508 К 12 ч. После высаджения и переосаждения этанолом полимер сушили в вакууме при 323 К до постоянного веса. Выход 81,5%. $M_w=1,6 \cdot 10^5$, $M_n=1,2 \cdot 10^5$. Молекулярные массы полимеров определяли с использованием гель-хроматографа «Waters» в толуоле.

Для теоретического определения характерных величин исследуемых полимеров использовали метод инкрементов объемов. Экспериментальный анализ образцов проводили с помощью ДСК, термомеханического анализа (TMA), рентгеноструктурного анализа (РСА).

Данные ДСК получали в азотной атмосфере на приборе «Перкин – Эльмер ДСК-7». Скорость нагревания образца во всех случаях составляла 1/3 град/с. Термомеханические кривые снимали при пенетрации пуансона диаметром 4 мм и скорость нагревания 1,5 град/мин. Плотность образцов определяли методом градиентных труб в системе этиловый спирт – вода с точностью ± 5 кг/м³. Рентгеновские исследования в широких углах дифракции осуществляли на установках ДРОН-3.0 (CuK α , фиксирующий монокристалл кварца на первичном пучке) и ИРИС (CuK α , Ni-фильтр, плоская кассета). Температурные съемки проводили с помощью термоприставки с точностью поддержания температуры $\pm 0,5$ К [9].

Таблица 1

Структурные формулы изучаемых полимеров

Полимер. №	Структура элементарного звена
1	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-\text{CH}_2- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=CH ₃
2	$\left[\begin{array}{c} R & R \\ & \\ -\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_2- \\ & \\ R & R \end{array} \right]_n$, R=CH ₃
3	$\left[\begin{array}{c} R & R \\ & \\ -\text{Si}-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ & \\ R & R \end{array} \right]_n$, R=CH ₃
4	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=CH ₃
5	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=CH ₂ 
6	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=  -CH ₃
7	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=  N(CH ₃) ₂
8	$\left[\begin{array}{c} R \\ \\ -\text{Si}-(\text{CH}_2)_3- \\ \\ R \end{array} \right]_n$, R=C ₄ H ₁₁

Инкременты объемов рассчитывали с помощью формулы [10]

$$\Delta V_i = \frac{4}{3}\pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3}\pi h_i^3 (3R - h_i),$$

где R – радиус рассматриваемого атома, h_i – высота сегмента, отсекаемая другим атомом, определяемая, как $h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i}$ (d_i – длина связей между двумя атомами, R_i – радиус соседнего рассматриваемого атома).

В табл. 2 приведены значения инкрементов объемов некоторых атомов с указанием межатомных расстояний.

Зная инкременты объемов всех атомов, можно посчитать инкременты объемов повторяющихся звеньев полимеров. Ниже приведены формулы для расчета сумм инкрементов объемов для повторяющихся звеньев некоторых полимеров (табл. 1).

$$\Delta V_{\text{Si}, 3} + 2\Delta V_{\text{C}, 2} + \Delta V_{\text{C}, 1} + 8\Delta V_{\text{H}, 5} \quad (\text{полимер 1})$$

$$2\Delta V_{\text{Si}, 4} + \Delta V_{\text{C}, 1} + 4\Delta V_{\text{C}, 2} + \Delta V_{\text{H}, 5} \quad (\text{полимер 2})$$

$$\Delta V_{\text{Si}, 3} + 2\Delta V_{\text{C}, 2} + \Delta V_{\text{C}, 6} + 2\Delta V_{\text{C}, 8} + 12\Delta V_{\text{H}, 5} \quad (\text{полимер 2})$$

$$\Delta V_{\text{Si}, 3} + 2\Delta V_{\text{C}, 8} + \Delta V_{\text{C}, 6} + 2\Delta V_{\text{C}, 10} + 10\Delta V_{\text{C}, 11} + 2\Delta V_{\text{C}, 12} + 20\Delta V_{\text{H}, 5} \quad (\text{полимер 6})$$

$$N_A \sum_i \Delta V_i$$

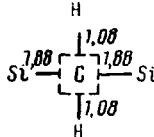
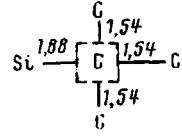
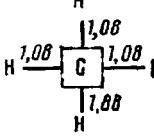
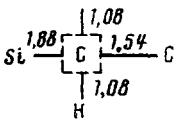
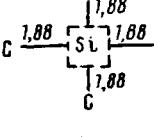
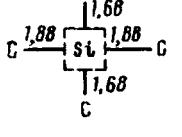
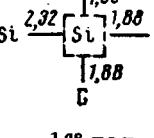
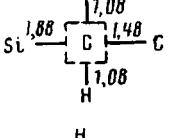
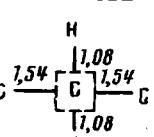
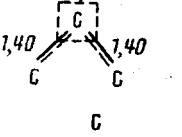
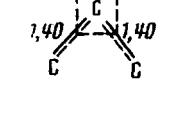
Коэффициенты упаковок рассчитывали по формуле $K = \frac{\sum_i \Delta V_i}{M/d}$, где

$\sum_i \Delta V_i$ – собственный (ван-дер-ваальсов) объем повторяющегося звена полимера,

складывающийся из инкрементов ван-дер-ваальсовых объемов отдельных атомов, входящих в звено; M – молекулярная масса повторяющегося звена полимера; d – плотность; N_A – число Авогадро [11]. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 2

Ван-дер-ваальсовы объемы ряда атомов

Атом, №	Тип атома	$\Delta V, \text{ \AA}^3$	Атом, №	Тип атома	$\Delta V, \text{ \AA}^3$
1		10,7	7		3,8
2		16	8		11,9
3		22,3	9		16,8
4		21,5	10		12,5
5 *		2	11 *		12,7
6 *		13,1	12 *		8,4

* Инкременты объемов приведены в работе [10].

Таблица 3

Коэффициенты упаковок исследуемых полимеров

Полимер, №	Фазовое состояние полимера	$d, \text{ г/см}^3$	$N_A \sum_i \Delta V_i, \text{ см}^3/\text{моль}$	ММ составного повторяющегося звена	K
1	Аморфное	0,900	48,8	72	0,610
2	Аморфно-кристаллическое	0,910	87,7	130	0,614
3	То же	0,926	98,0	144	0,630
4	»	0,810	69,4	100	0,562
5	»	0,980	161,4	252	0,528
6	»	0,900	155,5	252	0,555
7	Аморфное	0,943	191,5	310	0,564
8	Аморфно-кристаллическое	0,844	154,3	236	0,552

Следует заметить, что присоединение фенильных групп, а также группы C_6H_{11} к атому кремния (образцы 6–8, табл. 1) значительно понижает коэффициент упаковки этих полимеров по сравнению с коэффициентом упаковки полимера 5, у которого бензольное кольцо присоединено к атому кремния через метиленовую группу. Также заметно уменьшается скорость кристаллизации у полимеров 6, 8 по сравнению с полимером 5, аналогично для образца 2 по сравнению с образцом 4. Эти результаты свидетельствуют о зависимости кристаллизационной способности полиорганосиланов от подвижности атома кремния, а также от соотношения атомов кремния и углерода в основной цепи.

Экспериментальное подтверждение получили расчеты значений температур стеклования T_c , плавления $T_{пл}$, и отношения $T_c/T_{пл}$. Темпе-

ратуры плавления определяли по формуле

$$\frac{1}{T_{пл}} = \frac{\sum_i K_i \Delta V_i}{\sum_i \Delta V_i},$$

где $K_i = 18,52R/(zD_i)$ – соответствующие коэффициенты, приведенные в работе [10]. Для удовлетворительного расчета температур плавления поликарбосиланов достаточно знать коэффициент для атомов водорода K_H , но при этом учет межатомного и межмолекулярного взаимодействий происходит за счет введения различных координационных чисел z при определении K_i для атомов водорода в зависимости от строения элементарного звена полимера. Величины K_H в основном вычислены при $z=3$. Учет различных значений для каждого случая показан в табл. 4.

Расчет отношения $T_c/T_{пл}$ осуществлен по формуле $T_c/T_{пл} =$

$$= \frac{1}{\sum_i (\delta_i \Delta V_i + \gamma_i)} - A, \quad \text{где } A \text{ – постоянная величина, а } \delta_i \text{ и } \gamma_i \text{ – коэф-}$$

фициенты, приведенные в работе [10]. Температуру стеклования определяли, как произведение $T_{пл}$ на $T_c/T_{пл}$.

В табл. 4 представлены расчетные и экспериментальные результаты для рассматриваемых полимеров. Как можно видеть, корреляция тех и других данных хорошая.

Особенно интересной, на наш взгляд, является ситуация для образца 1. Ранее методами ЯМР и ТМА была установлена температура стек-

Таблица 4

Расчетные и экспериментальные значения T_c , $T_{пл}$, $T_c/T_{пл}$

Поли- мер, №	$\sum_i \Delta V_i, \text{ \AA}^3$	$T_{пл}, \text{ К}$		$T_c/T_{пл}, \text{ К}$		$T_c, \text{ К}$	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
1	81	333	324 *	0,631	0,643	210	208
2	145,7	348	350 *	0,669	0,644	233	226
3	162,8	383	366	0,601	0,646	230	236
4	115,2	353	345	0,575	0,649	203	224
5	268	393	386 **	0,712	0,720	280	278
6	258,3	388	387 **	0,716	0,718	278	278
7	318	383	382 **	0,692	0,656	264	251
8	256,3	398	409 ***	0,673	0,663	268	271

* Для основной цепи $z=2$.

** Для бензольных колец $z=2$.

*** Для n -циклогексана $z=4$.

лования этого полимера, равная 168 К. Однако на ТМА кривой наблюдали изгиб и в районе 208 К и указывали на возможность дальнейшего уточнения температуры стеклования данными рентгеноструктурного анализа [12]. Проведенные нами дополнительные исследования показали, что истинное расстекловывание полимера происходит при 210 К, на что указывают и расчеты, проведенные с помощью метода инкрементов объемов, теоретическое и экспериментальное значения которых приведены в табл. 4. Экспериментальное значение для температуры стеклования образца 4 было взято из работы [13], там же указана температура плавления этого образца 313 К, определенная с помощью поляризационного микроскопа. Это значение было уточнено и оказалось равным 353 К.

Таким образом, в результате проведенных исследований полиорганокарбосиланов была показана высокая точность метода инкрементов объемов для расчета характеристических величин этих полимеров ($T_{\text{пл}}$, T_c , $T_c/T_{\text{пл}}$) и применимость данного метода к моделированию свойств указанных соединений по одному лишь строению элементарного звена.

Авторы благодарят А. А. Аскадского за внимание к работе, а также за интересные и полезные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trefonas P., West R. // Abstracts of Papers. XVII Organosilikon Symposium. Edinburgh, 1983. P. 127.
2. West R. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 300. № 3. P. 327.
3. Mazdiyasni K. S., West R., David L. D. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 61. № 3. P. 504.
4. Аскадский А. А., Слонимский Г. Л. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 8. С. 1917.
5. Аскадский А. А. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 6. С. 1122.
6. Kriner W. A. // J. Organ. Chem. 1964. V. 29. № 6. Р. 1601.
7. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Завьялов В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1965. № 7. С. 1448.
8. Наметкин Н. С., Каргин В. А., Вдовин В. М., Ушаков Н. В. А. с. 225015 СССР // Б. И. 1973. № 10. С. 37.
9. Антипов Е. М., Кузьмин Н. Н., Овчинников Ю. К., Маркова Г. С. // Приборы и техника эксперимента. 1975. № 2. С. 214.
10. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. С. 248.
11. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М., 1955. С. 559.
12. Завьялов В. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР. 1967. 148 с.
13. Наметкин Н. С., Вдовин В. М., Завьялов В. И. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162, № 4. С. 824.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
13.07.90

Московский государственный педагогический
институт им. В. И. Ленина

V. M. Polikarpov, Ye. V. Matukhina, Yu. P. Polyakov,
P. M. Matveichev, N. V. Ushakov, N. B. Bespalova,
I. V. Razumovskaya, Ye. M. Antipov

STUDY OF POLYORGANOCARBOSILANES BY VOLUME INCREMENTS CALCULATION METHOD

Summary

Some characteristic parameters of some polyorganocarbosilanes have been determined and compared by the calculation of the volume increments and by experimental methods: X-ray analysis, thermomechanical and DSC methods. The validity of the theoretical approach to the calculation of packing coefficients, melting points, T_g and their ratios for these polymers is shown. The comparison with experimental data shows the high accuracy of the calculation and the possibility to predict the properties of polyorganocarbosilanes from their structural formulae.