

УДК 541(24+64):547.245

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИКАРБОСИЛАНОВ

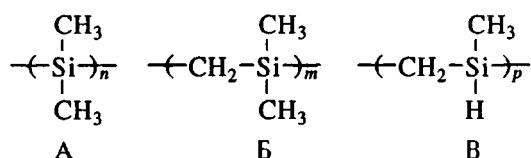
© 1993 г. Т. Н. Прудкова, В. В. Гурьянова, А. Х. Булав, З. Ф. Егорушкина, Л. А. Борисенкова, Е. И. Минскер

Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова  
111112 Москва, Перовский проезд, 35

Поступила в редакцию 21.08.92 г.

С применением методов ГПХ, ЯМР и парофазной осмометрии исследован композиционный состав и молекулярно-массовые характеристики поликарбосилана в зависимости от условий синтеза. Проведено сопоставление результатов определения  $\bar{M}_n$  методами осмометрии и ГПХ и результатов исследования композиционного состава поликарбосилана методом ЯМР и сделан вывод, что наблюдаемое отличие является следствием присутствия циклических структур в исследуемых продуктах.

Поликарбосиланы (ПКСН) являются промежуточным продуктом при получении термостойких карбидных волокон и образуются в процессе пиролиза полидиметилсиланов (ПДМСН) и последующей силметиленовой перегруппировки. Линейную цепь ПКСН можно представить состоящей из следующих структурных фрагментов [1, 2]:



Структура А – не подвергшиеся пиролизу связи Si–Si; структуры Б и В образуются при пиролизе связей Si–Si и последующей силметиленовой перегруппировке. Наряду с линейными при синтезе ПКСН образуются кольцевые и разветвленные структуры.

Известно, что состав и структура ПКСН влияют как на их волокнообразующие свойства, так и на физико-механические характеристики конечного волокна.

Настоящая работа посвящена изучению состава и ММ-характеристик продуктов, образующихся при различных условиях и на разных стадиях синтеза ПКСН. Для получения наиболее полной информации о составе использовали методы ГПХ, ЯМР-спектроскопии и парофазной осмометрии.

### ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись продукты пиролиза ПДМСН, используемые для синтеза ПКСН (в дальнейшем именуются олигомерной смесью); ПКСН, полученные из ПДМСН (образец I) или олигомерной смеси (образец II)

при 450 - 470°C и избыточном давлении 100 атм (способ 1); ПКСН, полученные без катализатора при 400°C (образец III), а также в присутствии железосодержащего (образец IV) или борсодержащего катализатора (образец V) при 330 - 360°C (способ 2). При этом осуществляли отгон летучих продуктов из зоны реакции, содержание которых составляло 8 - 10% при использовании катализаторов и 10 - 15% без них.

При проведении ГПХ использовали высокоэффективную хроматографическую систему колонок PL-gel 10<sup>2</sup>, Microgel 10<sup>3</sup>, Microgel 10<sup>4</sup> A. Данный набор колонок позволял разделять макромолекулы в диапазоне  $M = 10^2 - 10^5$  (по полистирольным стандартам). Элюентом являлся хлороформ, скорость подачи которого составляла 1 мл/мин.

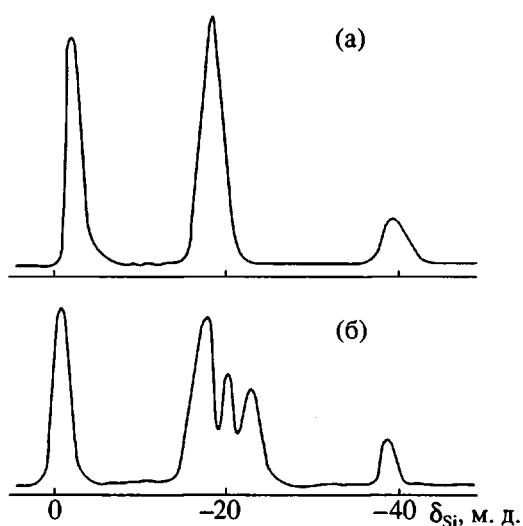


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ПКСН, полученного по первому (а) и второму способам в присутствии борсодержащего катализатора (б).

Детектирование проводили с помощью рефрактометрического и УФ-детектора ( $\lambda = 254$  нм). Для оценки значений  $M_w$  и  $M_n$  использовали калибровку, полученную с помощью узкодисперсных полистирольных стандартов. Обработку хроматограмм проводили по методике [3]. Среднечисленную ММ определяли также методом парофазной осмосметрии на осмометре фирмы "Knauf" в хлороформе.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (рабочая частота 200 МГц) и  $^{29}\text{Si}$  (17.88 МГц) записывали на спектрометре CXP-200 фирмы "Брукер" (ФРГ) методом фурье-преобразования. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировали в режиме "gated-decoupling" [4], который, с одной стороны, позволяет снять спин-спиновое взаимодействие  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ , а с другой – подавить эффект Оверхаузера, искажающий интегральные интенсивности пиков. В качестве растворителя использовали хлороформ, эталоном служил тетраметилсилан, хим. сдвиг которого как в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , так и в спектрах  $^{29}\text{Si}$  принят равным 0 м. д. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  оказались малоинформативными.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомерной смеси условно можно разделить на шесть областей: 10–5 м. д. (1); +4 ... –2 м. д. (2); –5 ... –10 м. д. (3); –13 ... –23 м. д. (4); –35 ... –40 м. д. (5); –40 ... –50 м. д. (6). Сопоставление с литературными данными [5] позволяет предположить, что исследуемые смеси содержат тетраалкилсилановые фрагменты  $\text{SiC}_4$  (области 1 и 2); моногидриды типа  $\text{SiC}_3\text{H}$  (области 3, 4); полисиланы циклические и линейные общей формулы  $\text{SiC}_x\text{Si}_{4-x}$  (области 5, 6); линейные и циклические кислородсодержащие структуры типа  $\text{R}_1-\text{Si}-\text{OR}_2$ ,  $\text{R}_3-\text{Si}-\text{OC(O)R}_4$ ,  $\text{SiO}_x\text{R}_{4-x}$ , где  $x = 1 - 3$ ;  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4 = \text{H}, \text{OH}, \text{CH}_3$  (области 1, 3 - 5).

В спектре ПКСН, полученного по способу 1 (рис. 1а) наблюдаются три уширенных пика с центром при –0.5; –17.5; –38.5 м. д., которые отвечают фрагментам Б, В и А соответственно [1]. По соотношению интегральных интенсивностей данных пиков определяли композиционный состав цепи (величины коэффициентов  $n, m, p$ ). В спектре ПКСН, полученного в присутствии борсодержащего катализатора (рис. 1б) появляются уширенные пики с центрами при –20 и –23 м. д., которые отвечают кислородсодержащим структурам типа  $\text{R}_3\text{SiO}$  [1, 2, 5].

На рис. 2 представлены гель-хроматограммы продуктов, образующихся в процессе получения (способ 1) и очистки ПКСН. Видно, что исходная олигомерная смесь (кривые 1) представляет собой набор низкомолекулярных соединений, поглощающих в УФ-области и хроматографируемых в области объемов удерживания  $V_R = 23 - 28$  мл, что соответствует  $\bar{M}_n = 500$ . При этом в смеси присут-

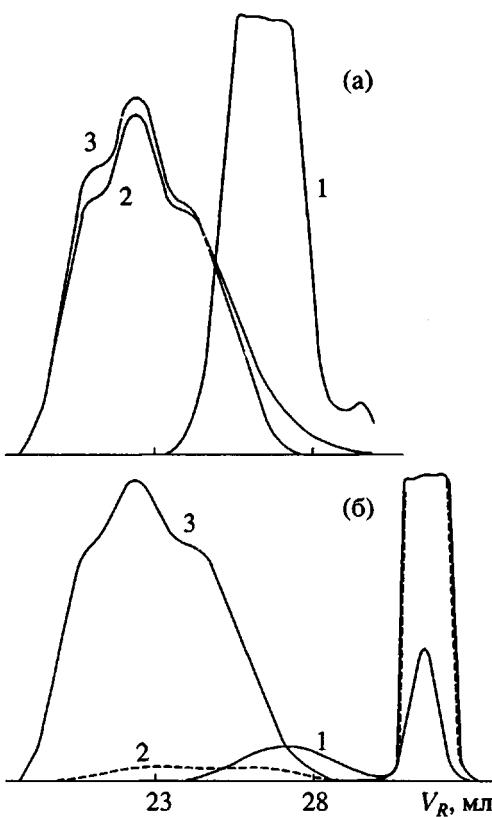


Рис. 2. Нормированные гель-хроматограммы продуктов, образующихся в процессе синтеза по способу 1 и очистки ПКСН. Детектирование с помощью ультрафиолетового (а) и рефрактометрического детекторов (б). 1 – исходная олигомерная смесь, 2 – при завершении процесса, 3 – ПКСН после вакуумной отгонки.

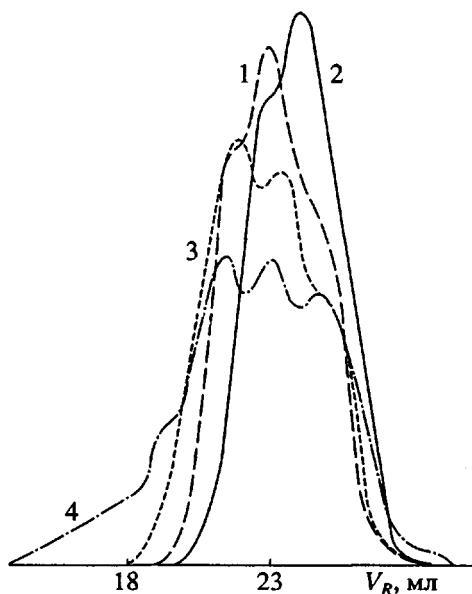


Рис. 3. Нормированные гель-хроматограммы ПКСН, полученных различными способами. 1 – способ 1 из ПДМСН; 2 - 4 – способ 2 без катализатора (2), в присутствии борсодержащего (3) и железосодержащего катализатора (4).

**Таблица 1. Результаты исследования состава ПКСН различными методами**

Образец ПКСН	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	$\bar{M}_n$	Состав, мол. % (ЯМР)				
	ГПХ		осмометрия	A	B	V	SiO	
Способ 1								
I	1700	4.1	2000	0	47	52	0	
II	1700	2.0	1700	0	55	45	0	
Способ 2								
III	1200	1.5	1230	2	42	56	0	
IV	2200	>40	2300	0	76	24	25	
V	1700	3.0	3040	0	51	31	18	
VI*	1600	3.9	2600	0	37	25	38	

\*Получен из ПДМСН с борсодержащим катализатором.

стествует большое количество низкомолекулярной фракции, не поглощающей в УФ-области, с ММ порядка 100 (рис. 2б, кривая 1), содержание которой остается практически неизменным при проведении силметиленовой перегруппировки, (рис. 2б, кривая 2) и уменьшается в процессе вакуумной отгонки (рис. 2б, кривая 3). По-видимому, в состав этой фракции входит ряд кислородсодержащих и сиановых структур, которые не вступают в реакцию и удаляются в процессе очистки, что согласуется с результатами ЯМР, изложенными выше.

Анализ данных ЯМР, представленных в табл. 1, позволяет сделать вывод о том, что независимо от способа синтеза содержание структур типа А пренебрежимо мало, т.е. пиролиз связи Si-Si, приводящий к силметиленовой перегруппировке, проходит полностью. При первом способе синтеза содержание структур В в ряде случаев превышает их содержание в ПКСН, полученных по второму способу в присутствии катализаторов. Уменьшение количества структур В может быть следствием увеличения  $\bar{M}_n$  или образования циклов и сшивок между цепями, подтверждением чего является выделение метана и водорода в процессе синтеза ПКСН [6].

Результаты ГПХ подтверждают, что состав ПКСН существенно зависит от способа синтеза (рис. 3). Так, при первом способе образуется достаточно однородный продукт, как при синтезе из олигомерной смеси, так и из ПДМСН. Проведение синтеза ПКСН по второму способу в присутствии катализаторов приводит к появлению значительной доли нелинейных, по-видимому, разветвленных или сшитых структур, что проявляет-

ся в мультимодальном характере их гель-хроматограмм.

Следует обратить внимание на различие  $\bar{M}_n$ , определяемой методом парофазной осмометрии и рассчитанной из результатов ГПХ (табл. 1).

Максимальное отклонение  $\bar{M}_n$  (ГПХ), как правило, составляет 15 - 20% от значения, определяемого методом осмометрии. Однако наблюдается более существенное различие этих значений.

Метод гель-хроматографии основан на разделении макромолекул в зависимости от их гидродинамического объема, значение которого пропорционально молекулярной массе. В настоящей работе для оценки ММ-параметров ПКСН использовали ПС-калибровку, что для олигомеров с  $M < 10^4$  оправдано, поскольку гидродинамические объемы линейных олигомеров различного химического состава, при отсутствии специфических взаимодействий, близки. Значения ММ могут значительно искажаться в случае присутствия в образцах циклических или разветвленных структур. При этом, если наличие разветвленности неоднозначно влияет на гидродинамический объем макромолекулы, то образование циклов, как правило, уменьшает его по сравнению с линейным аналогом. Это в свою очередь приводит к снижению параметра  $\bar{M}_n$  при определении его методом ГПХ. Метод парофазной осмометрии является абсолютным методом определения ММ. Следовательно, относительное отклонение  $\bar{M}_n$  (ГПХ) от ММ, определяемой парофазной осмометрией, характеризует степень циклизации ПКСН. Таким образом, существенное различие  $\bar{M}_n$  для ПКСН, полученных по способу 2 в присутствии борсодержащего катализатора, свидетельствует об образовании циклических структур.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что метод ГПХ позволяет не только определять степень неоднородности ПКСН, но в сочетании с парофазной осмометрией дает возможность судить об их структуре.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taki T., Maeda S., Okamura K., Sato M., Matsuzawa T. // J. Mater. Sci. Lett. 1987. V. 6. P. 826.
2. Hasegawa Y., Okamura K. // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. P. 321.
3. Evreinov V.V., Romanov A.K., Entelis S.G. // J. Chromatogr. 1970. V. 53. P. 109.
4. Gray J.A. // Analyt. Chem. 1975. V. 47. P. 546.
5. Marssmann H. NMR Basic Principles and Progress. New York: Springer-Verlag, 1981. S. 152.
6. Yajima S., Hasegawa Y., Hayashi J., Hmura M. // J. Mater. Sci. 1987. V. 13. P. 2569.

## Composition and Molecular-Mass Characteristics of Polycarbosilanes

T. N. Prudskova, V. V. Gur'yanova, A. Kh. Bulai, Z. F. Egorushkina,  
L. A. Borisenkova, and E. I. Minsker

*Petrov Institute of Plastics, Perovskii Proezd, 35, Moscow, 111112 Russia*

**Abstract** – The composition and molecular-mass characteristics of polycarbosilane have been studied for various synthesis conditions using GPC, NMR and vapor-phase osmometry methods. The results of determination of  $\bar{M}_n$  by osmometry and GPC methods are compared with results of the NMR study of the composition of polycarbosilane. The observed difference is concluded to be a result of the presence of cyclic structures in products under study.