

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ. II. ИЗМЕНЯЮЩИЕСЯ  
ВО ВРЕМЕНИ СПЕКТРЫ ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ПОЛИ-  
ДИМЕТИЛДИМЕТОКСИСИЛАНА (ПОЛИ-ДМДМОС)© 2020 г. И. П. Ким<sup>а</sup>, А. В. Черняк<sup>а</sup>, В. А. Бендерский<sup>а, \*</sup><sup>а</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. Академика Семенова 1,  
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: bender@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.11.2019 г.

После доработки 08.11.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Поликонденсация диметилдиметоксисилана исследована методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  до высоких степеней превращения при рН 2.8. Относительные концентрации атомов Si, не связанных ( $D_0$ ), связанных одной ( $D_1$ ) и двумя ( $D_2$ ) связями Si–O–Si, определены из интегральных интенсивностей отнесенных к ним мультиплетов. Результаты измерений рассмотрены в рамках кинетической схемы, предложенной в первой статье. Найдено, что кривые  $D_0(t)$ ,  $D_1(t)$  и  $D_2(t)$  совпадают с измеренными при отношении констант конкурирующих процессов агрегации и присоединения мономеров  $k \approx 0.15$ . Определены зависящие от времени молекулярно-массовые распределения, учитывающие обрыв цепи при образовании циклических и запутанных олигомеров.

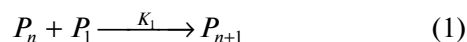
**Ключевые слова:** поликонденсация, поли-ДМДМОС, зависящие от времени спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , линейные и циклические олигомеры

DOI: 10.31857/S0023119320030080

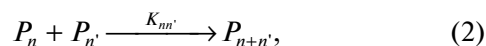
## ВВЕДЕНИЕ

Поликонденсация (ПК) кремнийорганических соединений интенсивно изучается на протяжении нескольких десятилетий как экспериментально широко многообразием современных методов исследования больших молекул и неоднородных сред, так и теоретически методами химической кинетики, молекулярной динамики и квантовой химии [1–3]. Среди экспериментальных методов исследования кинетики ПК особое место принадлежит разрешенной по времени спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  [3–16], которая впервые позволила идентифицировать индивидуальные олигомеры от димеров до тетрамеров. Постоянный интерес к этим объектам обусловлен не только разнообразием их применений, но и их уникальными свойствами – образованием коллоидных частиц и гелей в результате разнообразия структурных переходов типа клубок–глобула [17–20]. В этих переходах наноразмерные агрегаты, состоящие из полиалкоксисиланов с различной длиной цепи и взаимодействующих с ними молекул растворителя, изменяют форму и размеры. В отличие от мономеров с более высокой функциональностью ( $f = 3.4$ ), при поликонденсации бифункциональных мономеров, в которых только две реакционные группы OH и/или OCH<sub>3</sub> связа-

ны с одним атомом кремния ( $f = 2$ ), образуются только линейные цепи, и процесс ПК не сопровождается переходом золь-гель. На примере этой более простой системы можно изучить кинетику ПК, не усложненную дальнейшими структурными переходами. В первой статье этой серии [21] мы предложили кинетическую модель ПК бифункциональных мономеров, позволяющую проследить за двумя конкурирующими процессами роста цепи – присоединением мономеров  $P_1$  к образовавшимся ранее  $n$ -мерам  $P_n$



и бимолекулярной агрегацией  $n$ - и  $n'$ -меров



где константы скорости присоединения  $K_1$  и агрегации  $K_{nn'} = K_2$  предполагаются не зависящими от  $n$  и  $n'$ , но различными. Когда  $K_2 \ll K_1$  процесс ПК состоит из трех разделяющихся по времени стадий. На первой стадии, где  $K_1 t \leq 2$ , доминирует присоединение, расходуется почти весь мономер и образуются короткие  $n$ -меры, концентрация которых быстро уменьшается с ростом длины цепи,  $P_n \sim n^{-2}$ . На второй стадии скорость присо-

единения падает, а скорость агрегации лишь слабо растет, так что суммарная скорость ПК минимальна и образуется распределение  $n$ -меров с максимальной дисперсией, сравнимой со средней длиной цепи. На третьей стадии при  $K_2 t > 1$  скорость ПК возрастает, и доминирует агрегация, приводящая к росту цепей со средней длиной одного порядка с максимальной. Вторая стадия сокращается с увеличением  $K_2/K_1$  и исчезает при  $K_2/K_1 \sim 1$ . При  $K_2 = 0$  процесс заканчивается полным расходом мономера, а при конечных  $K_2$  обусловлен обрывом цепи, вызываемым циклизацией коротких  $n$ -меров и запутыванием длинных  $n$ -меров, когда их реакционно-способные концевые фрагменты попадают в окружение внутренних фрагментов, не участвующих в ПК. Распределение  $n$ -меров после окончания ПК зависит от отношения  $K_2/K_1$  и двух эффективных констант, определяющих скорости указанных механизмов обрыва цепи. Эти параметры можно найти из результатов кинетических измерений. К сожалению, результаты выполненных ранее измерений спектров ЯМР [5–16], относящиеся к начальной стадии ПК и низким степеням превращения, не достаточны для сравнения с моделью [21]. Требуемые для сравнения дополнительные измерения выполнены в настоящей работе, что позволило количественно описать ПК диметилдиметоксисилана (ДМДМОС) во всей области превращения от 0 вплоть до 1.

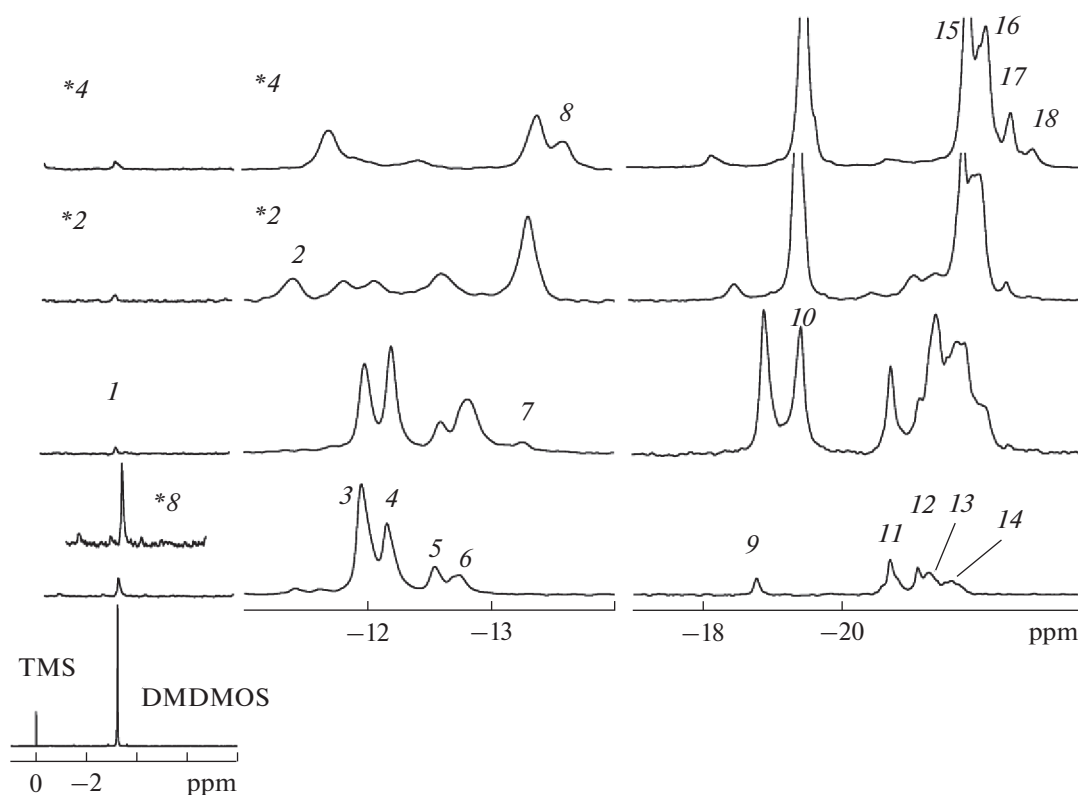
В данной статье представлены результаты измерений и выполнено отнесение зависящих от времени спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Основное отличие этих данных от полученных ранее в том, что, выполнив измерения вплоть до высоких степеней превращения, мы получили возможность проследить за ростом длинных линейных и циклических цепей, в котором доминирует агрегация, и процесс ПК заканчивается образованием рыхлых структур с распределением олигомеров, ширина которого соизмерима со средней длиной цепи. Затем проведено сравнение результатов этих измерений и теории, представленной в работе [21] и показано, что ПК бифункциональных мономеров заканчивается образованием наноразмерных агрегатов со средней длиной линейной цепи  $\sim 14$  и дисперсией  $\sim 10$ , обусловленной циклизацией коротких ( $n \leq 12$ ) и запутыванием длинных линейных цепей силикатных связей. Соответствующие параметры для циклических  $n$ -меров равны 10 и 6–4. В Приложении рассмотрена модель роста цепи в простой кубической решетке при равновероятном присоединении любого из соседних узлов и дана оценка констант скорости образования циклических и запутанных  $n$ -меров.

## СПЕКТРЫ ЯМР $^{29}\text{Si}$ ПОЛИ-ДМДМОС

В исходной смеси с объемами реагентов – диметилдиметоксисилана (ДМДМОС) (300 мкл), этанола (250 мкл), воды (75 мкл) – их молярное отношение 2.5 : 5.4 : 4.2 совпадало с изученным в [7]. В смесь добавлялись ацетилацетонат хрома (0.012 моль/л) как парамагнитная примесь, уменьшающая время ядерной спин-решеточной релаксации, и 20 мкл тетраметилсилана (ТМС) в качестве внутреннего стандарта для измерения относительных интенсивностей линий. Перед началом измерений в тщательно перемешанную смесь добавлялся катализатор – 8 мкл 0.1 н раствора соляной кислоты (0.02 М).

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  регистрировались спектрометром высокого разрешения Bruker AVANCE III 500 МГц при температуре  $23 \pm 3^\circ\text{C}$  на рабочей частоте 99.4 МГц. Для регистрации спектров  $^{29}\text{Si}$  с подавлением связи с протонами использовались  $90^\circ$ -ные импульсы длительностью 14.5 мкс. Число накоплений составляло от 32 до 4096 с минимальным интервалом между прохождениями последовательности импульсов 10 с. Указанная концентрация парамагнитной примеси позволяет воспроизводить интенсивности линий в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , не зависящие от интервала между прохождениями, превышающего 3 мин.

Спектры, измеренные в различные моменты времени после начала реакции (добавления катализатора), приведены на рис. 1. На нижней панели 1 показан спектр до начала ПК, при  $t = 0$ , в котором присутствует только линия исходного мономера ДМДОС ( $D_0^0$ ) с химическим сдвигом  $-3.2$  ppm. Ее интегральная интенсивность принята за единицу измерения суммарной концентрации атомов кремния, которая сохраняется в процессе ПК. Следующий спектр (панель 2) зарегистрирован через 3 мин после начала реакции. В интервале химических сдвигов  $[-3, -4]$  ppm, относящихся к мономерам  $D_0^j$  (нижний индекс указывает число силикатных связей, верхний индекс – число ОН-групп у наблюдаемого атома Si, число метокси-групп равно  $2-j$ ) регистрируется одна линия  $D_0^2$  при  $-3.4$  ppm, относящаяся к полностью гидролизованному мономеру. Линии  $j = 0$  и 1, относящиеся к негидролизованному и частично гидролизованному мономеру, не наблюдаются, показывая, что гидролиз мономеров заканчивается до начала кинетических измерений. В интервале от  $-11.9$  до  $-12.1$  ppm наблюдаются две линии гидролизованных димеров  $D_1^1 - D_1^1$ . Линии  $-12.5$  и  $-12.7$  ppm относятся к конечным атомам гидролизованных тримеров, тетрамеров (и, возможно, пентамеров), поскольку одновременно с этими линиями появляются линии при  $-20.7$ ,  $-21.1$  и  $-21.3$  ppm, относящиеся к внут-



**Рис. 1.** Зависящие от времени спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в процессе поликонденсации ДМДМОС. Нижняя панель 1 – спектр ДМДМОС и внутреннего стандарта ТМС. Панель 2. Спектр через 3 мин после начала реакции. Панель 3. Спектр через 45 мин, Панели 4 и 5 – спектры через 5 и 600 ч. Внизу указана шкала химических сдвигов. Номера линий соответствуют указанным в табл. 1. Звездочки указывают кратность увеличения масштаба спектра.

рицепочечным атомам кремния тех же  $n$ -меров. Спектры, регистрируемые в моменты времени после начала реакции 45 мин, 5 и 600 ч, показаны на панелях 3, 4 и 5 соответственно. Интенсивности отнесенных выше линий начального спектра уменьшаются, и вместо них появляются новые линии, относящиеся к более длинным линейным и циклическим  $n$ -мерам. Линии  $-13.3$  и  $-13.3$  ppm относятся к концевым, а линии  $-21.8$ ,  $-22.0$ ,  $-22.4$ ,  $-22.8$  – к внутрицепочечным атомам Si  $n$ -меров,  $n > 4$ . Линия  $-18.8$  ppm принадлежит циклическим тримеру и тетрамеру. Ее интенсивность растет, достигает максимума за  $\sim 5$  ч и затем исчезает. Линия  $-19.4$  ppm появляется приблизительно через 1 ч после начала ПК, и ее интенсивность возрастает в течение  $\sim 15$  ч до 0.35 от суммарной интенсивности всего спектра и затем остается постоянной. Эта линия не наблюдалась ранее при малых степенях превращения. Учитывая, что она близка к наблюдаемой ранее линии циклического тетрамера, ее можно отнести к циклическим структурам с большей длиной цепи. Остальную интегральную интенсивность обеспечивают концевые и внутрицепочечные атомы кремния длинных  $n$ -меров.

Изменение интенсивностей наблюдаемых линий представлено в табл. 1, показывающей, что изменение спектра ЯМР воспроизводит начальную стадию ПК, в которой мономеры превращаются в короткие  $n$ -меры, которые в следующих стадиях превращаются в длинные.

Сравним полученные данные с результатами [5, 7], относящимся к ПК диалкоксисиланов. Линия исходного мономера  $-3.1$  ppm совпадает с линией ДМДЭОС, измеренной в [5], где исходный мономер и оба продукта его гидролиза наблюдались при  $\text{pH} > 4$  в течение 1 ч после начала реакции, а при  $\text{pH} < 3$  оставался только полностью гидролизованный мономер, что согласуется с наблюдаемым нами быстрым гидролизом при  $\text{pH} 2.8$ . Только одна линия  $D_0^2$  наблюдалась также в [7], где линии в мультиплете  $D_1$   $-11.8$  и  $-12.6$  ppm отнесены к димерам, линии  $-11.9$ ,  $-12.9$  ppm – к концевым группам тримеров, а линии  $-12.4$  и  $-12.8$  – тетрамеров. В мультиплете  $D_2$  идентифицированы линии линейных тримеров ( $-20.9$ ) и тетрамеров ( $-21.3$  ppm). Соотношение интенсивностей этих линий в обоих мультиплетях при  $\text{pH} 4$  согласуется с нашими данными при более коротких временах ПК (1.5 ч в [1] и 15 мин). Линия

**Таблица 1.** Отнесение линий в зависящем от времени спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ 

№	Отнесение линий ЯМР к атомам кремния с различными связями	Химический сдвиг ppm	Изменение интенсивностей линий во времени
1	$D_0^0$ , исходный мономер	-3.2	Время гидролиза $< t_m = 3$ мин
1'	$D_0^1, D_0^2$ , гидролизованные мономеры	-3.1	Время жизни $< t_m$
2	$2D_1^0$ – в димере $(\text{Me}_2(\text{RO})\text{Si})_2\text{O}$	-11.3	Постоянная низкая концентрация, $\sim 0.02$
3	$D_1^0, D_1^1$ – в димере $\text{Me}_2(\text{RO})\text{SiOSi}(\text{OH})\text{Me}_2$	-11.9	Монотонный спад от 0.32 ( $t = t_m$ ) до 0 за $\sim 1$ ч
4	$2D_1^1$ – в димере $(\text{Me}_2(\text{HO})\text{Si})_2\text{O}$	-12.1	Монотонный спад от 0.21 ( $t = t_m$ ) до 0 за $\sim 1$ ч
5	$D_1^0, D_1^1$ – в тримере $\text{Me}_2(\text{RO})\text{SiOSiMe}_2\text{OSi}(\text{OH})\text{Me}_2$	-12.5	Монотонный спад от 0.07 ( $t = t_m$ ) до 0 за $\sim 10$ ч
6	$2D_1^1$ – в тримере $\text{Me}_2(\text{HO})\text{SiOSiMe}_2\text{OSi}(\text{OH})\text{Me}_2$	-12.7	Максимум 0.11 за $\sim 1$ ч, спад до 0.02 за $\sim 100$ ч
7, 8	$2D_1^0$ – в $n$ -мерах, $n \geq 4$ $\text{Me}_2(\text{HO})\text{SiOSiMe}_2\text{OSi}(\text{OH})\text{Me}_2$	-13.3, -13.5	Монотонный рост за $\sim 100$ ч до $\sim 0.11$
9	$nD_2$ в циклических $n$ -мерах, $n \leq 4$	-18.8	Максимум 0.11 за $\sim 1$ ч, спад до 0.02 за $\sim 100$ ч
10	$nD_2$ в циклических в $n$ -мерах, $n > 4$	-19.4	Монотонный рост за $\sim 50$ ч до $\sim 0.34$
11 12	$D_2$ в линейных тримерах	-20.7, -21.1	Монотонный спад от 0.13 ( $t = t_m$ ) до 0 за $\sim 2$ ч
13 14	$2D_2$ в линейных тетрамерах	-21.3, -21.6	Монотонный спад от 0.15 ( $t = t_m$ ) до 0.03 за $\sim 5$ ч
15 16 17 18	$(n-2)D_2$ в линейных $n$ -мерах, $n > 4$	-21.8 -22.0 -22.4 -22.8	Монотонный рост за $\sim 100$ ч до $\sim 0.57$

\* R = CH<sub>3</sub>.

циклических тримеров ( $-8.2$  ppm) наблюдалась в [5, 7] в начальной стадии ПК и затем исчезала, ее интенсивность в ДМДМОС была меньше, чем в ДМЭОС [5, 7]. Последующее исчезновение этой линии можно объяснить тем, что трехчленный цикл менее устойчив при метильных, чем этильных группах, как инертных заместителей. В наших измерениях эта линия не наблюдалась. Основанием для отнесения линий  $-13.3$  и  $-13.5$  ppm к концевым группам длинных  $n$ -меров являются данные [10], где установлено, что отрицательные химсдвиги возрастают с ростом длины цепи не участвующих в ПК заместителей. Мы предположили, что аналогичное влияние на концевые группы оказывает и рост цепи силикатных свя-

зей. В [10], где более подробно изучена роль циклизации в ПК, сделан вывод, что стабильность циклов возрастает с ростом длины цепи и в процессе ПК накапливаются циклические  $n$ -меры с  $n > 4$ . Аналогичный вывод сделан в [11–13], где изучена ПК алкоксисиланов с протяженными не участвующими в ПК заместителями. Результаты отнесения линий ЯМР и изменение их интенсивности в процессе ПК собраны в табл. 1, из которой следует, что ПК включает быстрое (за время короче 10 мин) начальное образование коротких линейных и циклических  $n$ -меров ( $n \leq 4$ ), которые затем медленно (в масштабе 100 ч) переходят в устойчивые длинные  $n$ -меры. Следует еще раз подчеркнуть, что выполненные ранее измерения

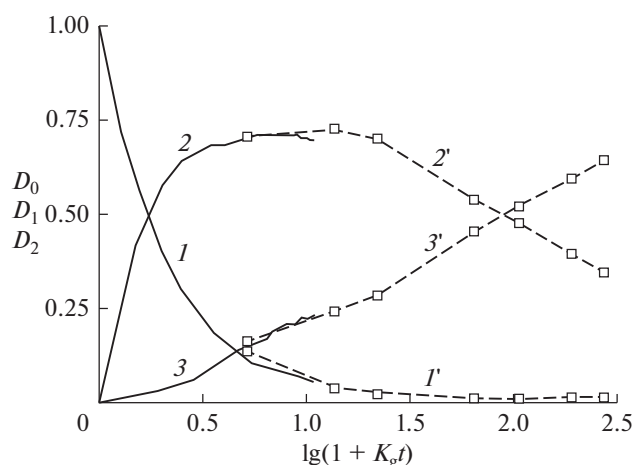
относятся к начальной стадии ПК, тогда как последующие более медленные процессы агрегации  $n$ -меров остались не изученными. Для их изучения мы в настоящей работе не только увеличили время измерений до 600 ч, но и заменили ДЭДЭОС на ДМДМОС, чтобы увеличить скорость поликонденсации, уменьшив рН и заменив этоксильные группы метоксильными, с более высокой скоростью гидролиза. Рост скорости ПК при таком замещении отмечен в [2, 3].

### СРАВНЕНИЕ ДАННЫХ ЯМР С КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛЬЮ [21]

После введения безразмерного времени

$$t = k_g \tilde{t}, \quad (3)$$

где  $k_g$  — эффективная константа роста цепи, ПК описывается кинетическими уравнениями, правые части которых содержат ограниченное число не зависящих от времени констант скорости в масштабе  $k_g$ . Если два процесса ПК происходят по одному и тому же механизму, кинетические уравнения удовлетворяют соотношениям подобия, связывающим изменение масштабов констант скорости и времени  $k' = \lambda k$ ,  $n(t, k') = n(t'/\lambda, k)$ . Если начальные стадии ПК обоих мономеров ДЭДЭОС и ДМДМОС обусловлены присоединением мономеров, их кинетические зависимости можно совместить, изменяя  $k_g$  и построить зависящие от времени концентрации атомов кремния  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_2$  в интервале, охватывающем и начальные области присоединения мономеров к димерам и тримерам (где спектры ЯМР измерены в [5, 7]), и агрегации, изученной в нашей работе. Результаты приведены на рис. 2, в логарифмической шкале безразмерного времени, относительный масштаб которого для второго мономера выбран так, чтобы данные настоящей работы для концентраций  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_2$  совпадали с данными [7]. Удовлетворительное совпадение кинетических кривых в достаточно широком интервале от 2 до 10 ч достигается, когда константа скорости ПК ДМДМОС в 70–80 раз больше, чем ДЭДЭОС. Безразмерная константа скорости выбрана равной  $1 \text{ ч}^{-1}$ , как в [7]. Рисунок 2 показывает, что данные [7] относятся к начальной стадии ПК, где  $D_1 \gg D_2$ . Кинетика интенсивности линий ЯМР приведена на рис. 3 в той же шкале времени, что и на рис. 2. Расход мономеров (линии 1 в табл. 1), его превращение в димеры (суммарная интенсивность линий 2, 3, 4) и последующее превращение димеров в тримеры (5, 6) и последующее образование более длинных  $n$ -меров (7, 8) показаны на верхней панели и соответствует механизму присоединения мономеров к растущей цепи. Средняя панель показывает кинетику образования неустойчивых



**Рис. 2.** Сопоставление зависящих от времени интенсивностей мультиплетов  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_2$ , относящихся к атому кремния в мономере, в концевых и внутрицепочечных мономерных звеньях  $n$ -меров, соответственно, измеренных в [7] при поликонденсации ДЭДЭОС (сплошные линии 1–3) и в настоящей работе при поликонденсации ДМДМОС (пунктирные линии 1'–3'). Чтобы совместить значения интенсивностей  $D_0$ ,  $D_1$  и  $D_2$ , полученных в этих измерениях, масштаб времени для пунктирных кривых уменьшен в 75 раз.  $k_g = 1 \text{ ч}^{-1}$ .

(9) и устойчивых (10) циклических  $n$ -меров. На нижней панели показано изменение концентрации внутрицепочечных атомов кремния в линейных тримерах (11, 12), тетрамерах (13, 14) и более длинных  $n$ -мерах (15–18). Кинетику ПК характеризуют конечные концентрации концевых и внутрицепочечных атомов кремния в линейных и циклических  $n$ -мерах (кривые 4, 6 и 9 соответственно) в отношении 0.07 : 0.55 : 0.35, показывающее, что ПК заканчивается образованием линейных и циклических цепей в отношении  $\sim 2.3 : 1$  со средней длиной 10–15, равной отношению концентраций концевых и внутрицепочечных атомов кремния, причем длина цепи линейных  $n$ -меров больше, чем циклических. Кинетические кривые конечных продуктов имеют характерную форму с длинным периодом индукции, обусловленным длительным существованием и высокими концентрациями более коротких  $n$ -меров, как интермедиатов. Как показано в [21], такая форма кинетических кривых ПК характерна для скоростей агрегации, малых по сравнению со скоростью присоединения мономеров.

Для количественного сравнения перейдем от концентраций концевых и внутрицепочечных атомов кремния к нулевому и первому моментам распределения линейных ( $S_0, S_1$ ) и первому моменту распределения циклических ( $C_{1c}$ )  $n$ -меров

$$S_0(t) = \sum_{n=1}^N Q_n(t) = D_0 + \frac{1}{2}(P_1(t) + P_2(t) + P_3(t)),$$

$$S_1(t) = \sum_{n=1}^N nQ_n(t) = \frac{1}{2}(P_1 + P_2 + P_3) + L_1 + L_2 + L_3, \quad (4)$$

$$S_{1c}(t) = \sum_{n=4}^N nQ_{nc}(t) = C_1 + C_2,$$

где  $P_j, L_j, C_j$  – концентрации атомов кремния, приведенные на рис. 3,  $Q_n(t)$  – концентрации линейных  $n$ -меров, описываемые кинетическими уравнениями

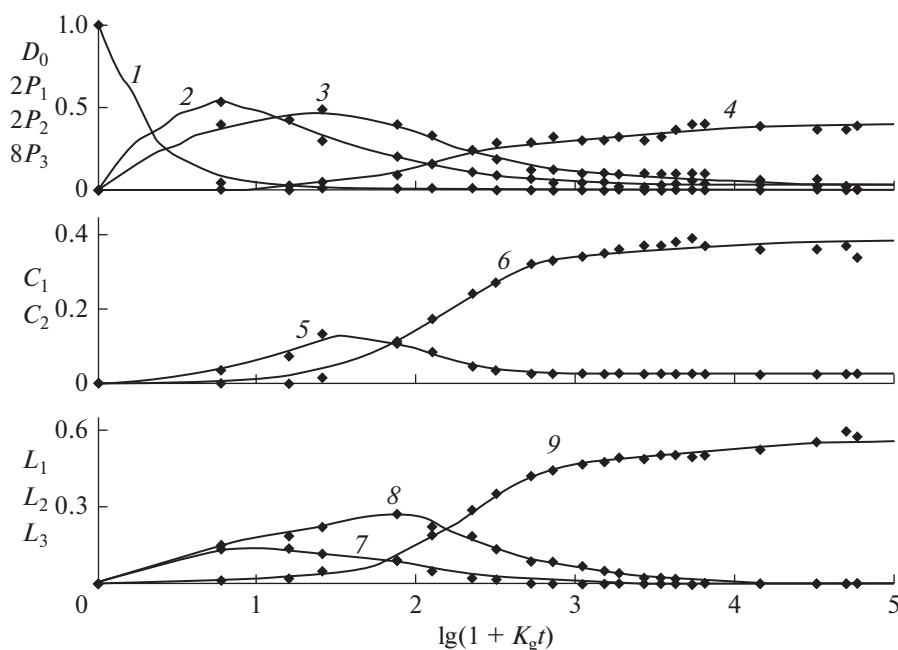
$$\begin{aligned} \dot{Q}_n &= \sum_{n'=2}^{n-1} Q_1 Q_{n'} + \kappa \sum_{n'=2}^{n-1} Q_{n-n'} Q_{n'} - \\ &- \sum_{n=2}^N Q_1 Q_n - \kappa \sum_{n'=2}^N Q_n Q_{n'} - (c_n + \gamma_n) Q_n, \quad (5) \\ \dot{Q}_{nc} &= c_n Q_n, \end{aligned}$$

где  $\kappa$  – константа скорости агрегации, принятые не зависящими от длины цепи,  $c_n$  – константы скорости обрыва цепи, обусловленные циклизацией, а  $\gamma_n$  – запутыванием. Зависимость  $c_n$  от  $n$ , рассмотренная в Приложении для случайного ро-

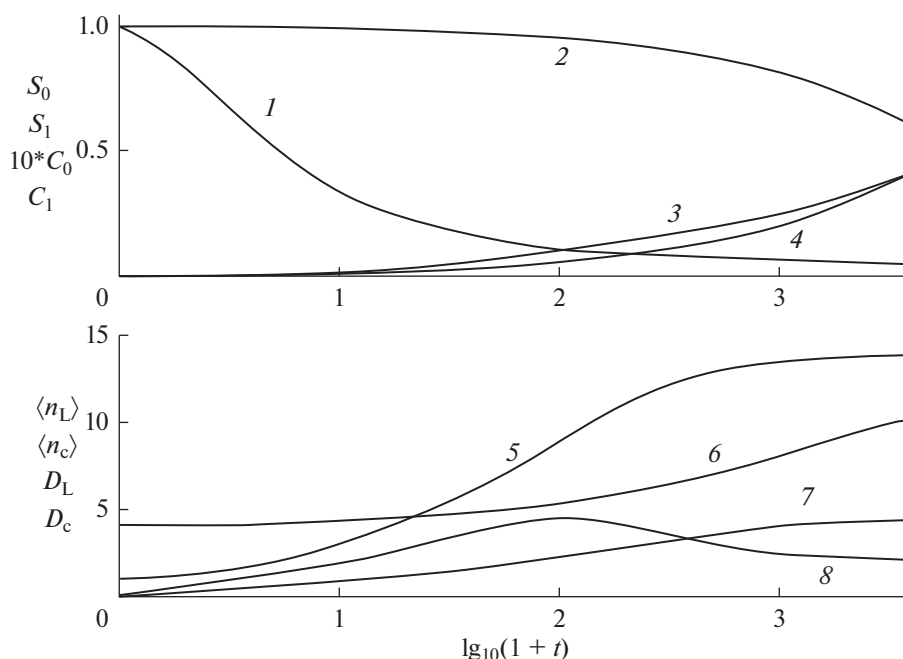
ста цепи в простой кубической решетке, приводит к соотношению

$$c_4 = 4/125, \quad c_{2n} = c_4(4/25)^{n-2}, \quad c_{2n+1} = 0. \quad (6)$$

В той же решеточной модели константа скорости запутывания определяется вероятностью того, что цепь, концы которой находятся в соседних узлах, избежит циклизации и образует структуру, в которой все узлы, соседние с начальным, будут заняты ее образовавшимися ранее звеньями, что блокирует дальнейший рост. Запутанные структуры появляются при  $n > 12$ , так что  $\gamma_n = \gamma\theta(n-12)$ , где  $\theta(x)$  – единичная функция. Компьютерное решение (5), выполненное в кодах MATLAB-R2018 по программе ODE13 при различных значениях  $\kappa$  и  $\gamma$ , позволяет воспроизвести зависимости (4) с точностью измерений интенсивностей в спектрах ЯМР ( $\pm 0.01$ ). Найденное значение  $\kappa \approx 0.15$ . Значение  $\gamma$  удается определить только по порядку величины, поскольку вклад запутывания становится сравнимым с циклизацией только при значениях  $n$ , близких к средним. Помимо значения константы скорости агрегации, расчет позволяет также определить нулевой момент распределения циклических  $n$ -меров и вторые моменты обоих распределений



**Рис. 3.** Зависящие от времени интегральные интенсивности мультиплетов в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . Сохранен масштаб времени, выбранный на рис. 2. Точками показаны результаты настоящей работы. Результаты [7], показанные на рис. 2, относятся к начальной стадии до третьей точки всех кривых. Верхняя панель: концентрации мономеров, димеров, концевых групп 3,4-меров и концевых групп более длинных линейных  $n$ -меров (кривые 1–4). Средняя панель: концентрации внутрицепочечных атомов кремния в коротких ( $n \leq 4$ ) и более длинных циклических  $n$ -мерах (кривые 5, 6). Нижняя панель: концентрации внутрицепочечных атомов в тримерах, тетрамерах и более длинных  $n$ -мерах (кривые 7–9 соответственно).



**Рис. 4.** Верхняя панель: зависящие от времени нулевые (кривые 1 и 3) и первые (кривые 2 и 4) моменты распределений линейных (1, 2) и циклических (3, 4)  $n$ -меров. Отклонения расчетных от измеренных интегральных интенсивностей линий ЯМР, приведенных на рис. 3, при подобранных значениях параметров модели [21] меньше 0.01:  $k = 0.15$ ,  $\gamma \leq 0.001$ . Время указано в часах. Нижняя панель: зависящая от времени средняя длина цепи (кривые 5 и 6) и дисперсии распределений линейных и циклических  $n$ -меров.  $N = 37$ .

$$S_2(t) = \sum_{n=2}^N n^2 Q_n(t), \quad S_{2c} = \sum_{n=2}^N n^2 Q_{nc}(t). \quad (7)$$

Зависимости моментов от времени приведены на верхней панели рис. 4. Из полученных значений (4) и (7) можно найти среднюю длину цепи линейных и циклических  $n$ -меров и дисперсию обоих распределений (нижняя панель)

$$\begin{aligned} \langle n_L \rangle &= S_1/S_0, & \langle n_C \rangle &= S_{1c}/S_{0c}, \\ D_L &= S_0^{-1} (S_0 S_2 - S_1^2)^{1/2}, & & \\ D_C &= S_{0c}^{-1} (S_{0c} S_{2c} - S_{1c}^2)^{1/2}. & & \end{aligned} \quad (8)$$

Рисунок 4 является основным результатом настоящей работы, описывающим процесс ПК. Быстрый начальный спад  $S_0$  (кривая 1), обусловленный расходом мономеров, замедляется при сохранении  $S_1$  (кривая 2) и приходит к ненулевому постоянному значению, означающему ограниченный рост длины линейных цепей. Последующий медленный спад  $S_0$  сопровождается уменьшением  $S_1$  и ростом  $S_{1c}$  (кривая 4), обусловленным циклизацией. Средняя длина цепи линейных  $n$ -меров достигает  $\sim 14$ , обгоняя среднюю длину циклических  $n$ -меров  $\sim 10$  (кривые 5 и 6). Дисперсия распределения линейных  $n$ -меров монотонно растет (кривая 7), показывая, что при росте сред-

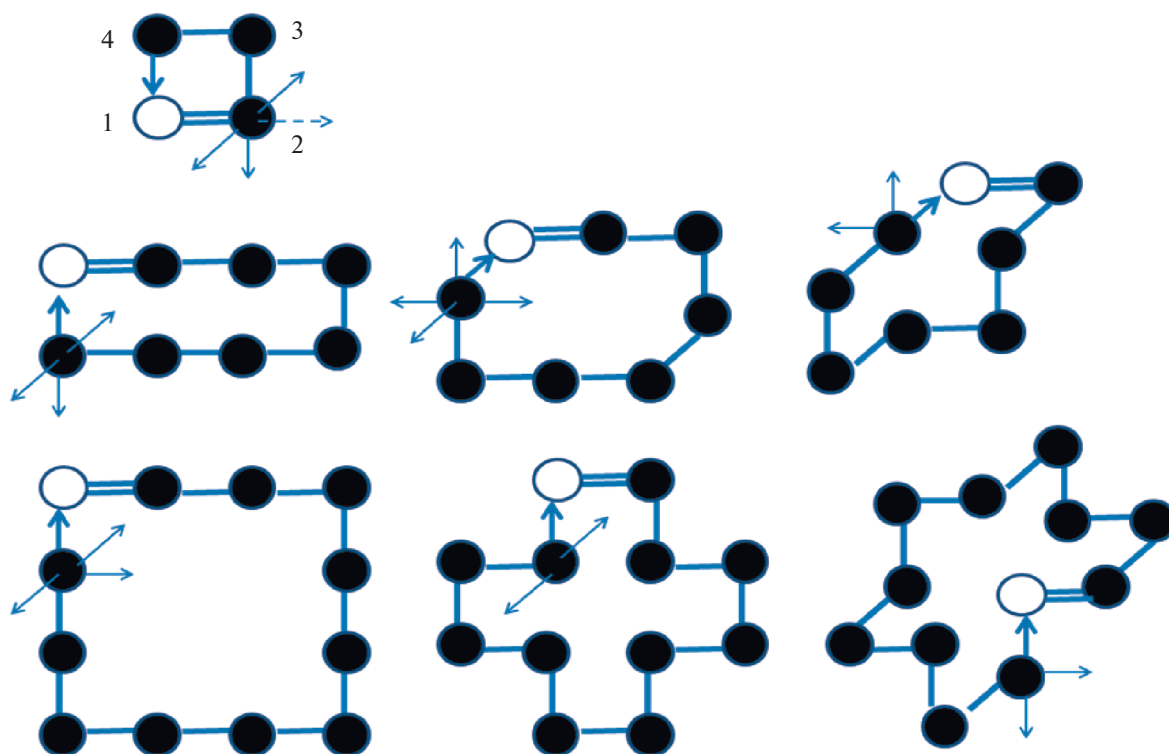
ней длины цепи сохраняется значительная концентрация коротких  $n$ -меров, т.е. относительный вклад агрегации сравнительно мал ( $\kappa \ll 1$ ). Дисперсия циклических  $n$ -меров максимальна в области минимума скорости ПК (кривые 3 и 8). Последующий рост длины циклических мономеров уменьшает дисперсию и создает сравнительно узкое ( $\langle n_v \rangle \approx 10$ ,  $D_c \approx 3$ ) распределение длинных циклических цепей.

Приложение

### ЦИКЛИЗАЦИЯ И ЗАПУТЫВАНИЕ ПРИ СЛУЧАЙНОМ РОСТЕ ЦЕПИ В РЕШЕТКЕ

Поскольку структура монодисперсных коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$  [22] близка к структуре кристалла  $\text{SiO}_2$  [23], рассмотрим поликонденсацию как последовательное образование химической связи между концом растущей цепи и одним из “свободных” узлов в его ближайшем окружении, имеющим реакционную группу, способную эту связь образовать. Согласно гипотезе Флори [24], вероятность образования связи не зависит от длины образовавшейся ранее цепи и числа свободных узлов, так что расчет констант скорости сводится к комбинаторному расчету. Обрыв происходит, когда





**Рис. 5.** Схематическое представление циклических и запутанных  $n$ -меров с различной длиной цепи. Верхняя панель: образование циклического тетрамера  $C_4$ . Белый кружок обозначает начальный узел 1, а двойная линия 12 – начальное направление роста цепи. Возможные направления ребер показаны тонкими стрелками. Стрелка-пунктир указывает направление роста, избегающее циклизации. Средняя панель: образование октамера  $C_8$ . Для правой структуры запутывание уменьшает число направлений, избегающих циклизации, от 4 до 2. Нижняя панель: образование  $C^{12}$ . Запутывание возникает и в плоских структурах. Справа показано полное запутывание начального узла.

образуется цикл, в котором объединяются два концевых узла. В простой кубической решетке наименьшим циклом является тетрамер  $C_4$ , в который объединяются узлы одной из граней (верхняя панель рис. 5). Если ребро 12 этой грани выбрано за начальное направление роста, образование цикла включает последовательное образование ребер 23, 34 и 41. Ребро 23 может быть равновероятно направлено по четырем направлениям, перпендикулярным 12, так что вероятность его образования равна  $4/5$ . Пятое направление, показанное пунктиром, выводит концевую группу из ближайшего окружения группы 1. Цикл образуется, если ребра 34 и 41 однозначно направлены, т.е. с вероятностью  $1/5$ . Таким образом, вероятность образования  $C_4$  равна  $(1/5) \cdot 4/5$ . Следующий цикл – гексамер  $C_6$  – образуется, если вместо ребра 41 цепь направлена по четырем другим направлениям, т.е. вероятность избежать связи 41 равна  $4/5$ . Следующие однозначно направленные ребра образуют грань, перпендикулярную грани  $C_4$ , так что вероятность образования  $C_6$  равна  $(1/5)^3 (4/5)^2$ . Аналогичный расчет определяет вероятность

образования циклического октамера  $C_8$  –  $(1/5)^4 (4/5)^3$ . Вероятность циклизации при дальнейшем росте  $n$  приводит к (6). При  $n \geq 8$ , как показывает структура на второй панели справа, помимо циклизации, возникает запутывание, уменьшающее число “свободных” узлов. Циклы и запутанная структура при  $n = 12$  показаны на нижней панели.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что спектроскопия ЯМР  $^{29}\text{Si}$  позволяет изучить процесс поликонденсации бифункциональных мономеров вплоть до полного превращения мономеров.
2. Интенсивности линий ЯМР однозначно связаны с нулевым и первым моментами зависящих от времени распределений образующихся линейных и циклических  $n$ -меров.
3. В комбинации с кинетическими уравнениями для концентраций  $n$ -меров данные ЯМР позволяют найти основные характеристики – зависящую от времени среднюю длину и дисперсию распределения  $n$ -меров обоих типов.



4. На примере диметилдиметоксисилана (ДМДМОС) показано, что поликонденсация бифункциональных мономеров приводит к образованию линейных и циклических  $n$ -меров с различными молекулярно-массовыми распределениями.

5. Кинетическая модель, предложенная в [21], дополнена расчетом констант скорости циклизации и запутывания при случайном росте цепи в простой кубической решетке, соответствующей упаковке цепей в коллоидных частицах  $\text{SiO}_2$ .

6. Сопоставление указанных выше экспериментальных данных с решением кинетических уравнений позволяет найти соотношение скоростей последовательного присоединения мономеров и бимолекулярной агрегации  $n$ - и  $n'$ -меров в процессе поликонденсации.

7. Показано, что рост линейных цепей сопровождается их эффективной циклизацией, являющейся основным механизмом обрыва цепей в процессе поликонденсации.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по проекту Программы Президиума РАН П22 и по теме Государственного задания № 0089-2019-0008.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams E.A. // Annu. Rep. NMR Spectr. 1983. V. 15. P. 235.
2. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science. Academic Press. Boston. 1990.
3. Issa A.A., Luyt A.S. // Polymers. 2019. V. 11. № 537.
4. Cohen-Addad J.P. // NMR and Fractal Properties of Polymeric Liquids and Gels. 1993. V. 25. Part I. Pergamon Press. Oxford.
5. Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. J. // Non-Cryst. Solids 1992. V.139. P.25.
6. Sugahara Y., Okada S., Sato S., Kuroda K., Kato C. // J. Non-Cryst. Solids 1994. V. 167. P. 21.
7. Sanchez J., Rankin S.E., McCormick A.V. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 117.
8. Alam T.M., Assink R.A., Loy D.A. // Chem. Mater. 1996. V. 8. P. 2366.
9. Sefcik J., McCormick A.V. // Catalysis Today. 1997. V. 35. P. 205.
10. Rankin S.E., Macosko C.W. // AIChE Journal 1998. V. 44. P. 1141.
11. Alam T.M., Henry M. // Phys Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 23.
12. Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 6904.
13. Dong H., Brook M.A., Brennan J.D. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 541.
14. Salon M.-C.B., Bayle P.-A., Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N. // Colloids Surf A. 2008. V. 312. P. 83.
15. Bennevault-Celton V., Maciejax O., Desmazieres B., Cherdam H. // Polymer Intern. 2010. V. 59. P. 43.
16. Shi X., Grainer D., Narayan R. // Silicon. 2012. V. 4. P.109.
17. Buguin A., Brochard-Wyart F., de Gennes P.G. // C.R. Acad Sci. Ser. IIb. 1996. V. 322. P. 741.
18. Halperin A., Goldbart P.M. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 565.
19. Kamata K., Araki T., Tanaka H. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 108303.
20. Guo J., Liang H., Wang Z-G. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. № 244904.
21. Ким И.П., Кац Е.И., Бендерский В.А. Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 1. С. 3.
22. Jethmalane J.M., Ford W.T. // Langmuir. 1997. V. 13. P. 3338.
23. Gupta R.P. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 8278.
24. Flory P.J. // Principles of polymer chemistry. Cornell Univ. Press. Ithaca. 1979.