

УДК 541.64:539(2+3)

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИОРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ДИСПЕРГИРОВАНИИ

Стрелецкий А. Н., Дубинская А. М.

Методами низкотемпературной адсорбции аргона, волюметрии, ЭПР- и масс-спектроскопии изучены процессы, протекающие при механической обработке полиорганосилесквиоксанов в вибромельнице в интервале 80–300 К. После механической обработки удельная поверхность полимеров достигает 300–400 м<sup>2</sup>/г и стабилизируется спивками, возникающими при механической деструкции. Установлено, что спивание и возрастание удельной поверхности полифенилсилесквиоксана происходят лишь при низкотемпературном (80–240 К) диспергировании; предложена схема свободнорадикальных реакций, приводящих к спиванию полимерных цепей при низкой температуре.

Известно, что механическое диспергирование некоторых полимеров в вибрационных мельницах приводит к разупорядочению надмолекулярной структуры, что проявляется прежде всего в значительном увеличении сорбционной емкости материалов [1, 2]. В настоящей работе сорбционным методом изучено изменение структуры полифенилсилесквиоксана (ПФССО) и полиметилсилесквиоксана (ПМССО) при их механической обработке в лабораторной вибромельнице с энергонапряженностью 5–10 Вт/г в атмосфере гелия или в вакууме. Для этих полимеров характерны высокие энергетические выходы образования свободных радикалов и низкомолекулярных соединений, которые возникают в результате вторичных процессов, инициируемых механической деструкцией кремний-кислородных связей [3, 4]. Адсорбционные данные сопоставлены в работе с результатами радиоспектрологических и масс-спектральных измерений.

Адсорбцию аргона изучали волюметрическим методом при 77 К. Спектры ЭПР регистрировали спектрометром ЭПР-20 Х-диапазона. Состав летучих продуктов определяли с помощью анализатора парциальных давлений АПДМ-1. Характеристики полимеров и некоторые детали экспериментов приведены в работах [3, 4].

Продолжительная механическая обработка при 80 К циклонейного ПФССО приводит к полной потере его растворимости. При этом исходный белый порошок приобретает сначала желтовато-серую окраску, а затем темнеет, что указывает, по-видимому, на появление сопряженных участков в полимерных цепях. Механическая обработка полимера при комнатной температуре не меняет окраски образца и его растворимости.

Для ПМССО характерна трехмерная сетчатая структура. Данный полимер нерастворим ни до механической обработки, ни после нее.

Диспергирование в вибромельнице полиорганосилесквиоксанов (ПОССО) при ~80 К сопровождается значительным увеличением их сорбционной емкости. Экспериментальные величины адсорбции аргона при 77 К (рис. 1) для исходного ПФССО (прямая 1) и после механической обработки (прямые 2–5) подчиняются уравнению Брунауэра, Эммета, Тейлора. Значения константы  $C$  в этом уравнении составляют 20–50, т. е. имеют разумный смысл [5]. Из данных рис. 1 можно рассчитать величины удельной поверхности образцов  $S_{уд}$ . Как видно из рис. 2, а (кривая 1), в первые 30 мин механической обработки при ~80 К удельная поверхность ПФССО практически не меняется, а затем значительно возрастает. Максимальная величина  $S_{уд}$  для ПФССО, достигнутая в условиях опытов, составила 330 м<sup>2</sup>/г.

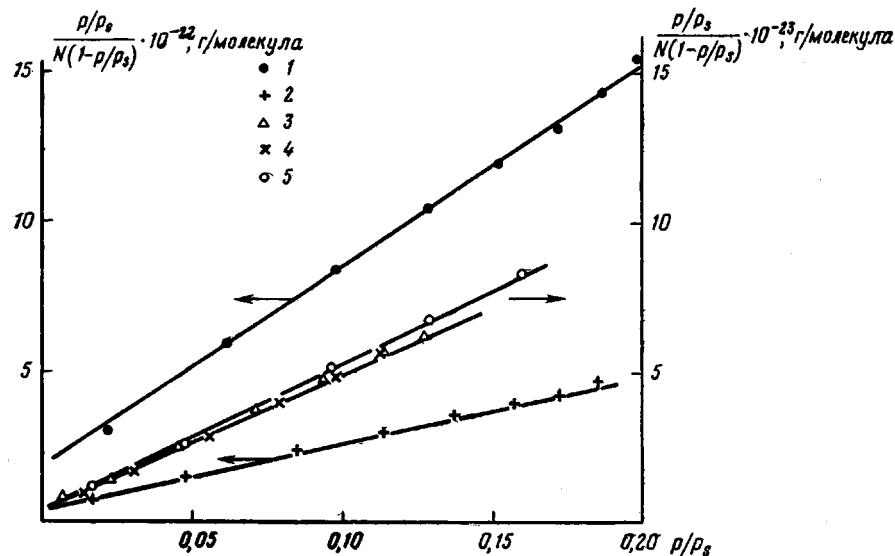


Рис. 1. Изотермы адсорбции аргона при 77 К на поверхности полифенилсилесквиоксана до (1) и после (2–5) низкотемпературной механической обработки. Продолжительность обработки 50 (2) и 150 мин (3–5); 4 – после механической обработки отжиг 1 ч при 500 К, 5 – после дополнительной механической обработки в течение 5 мин при 300 К

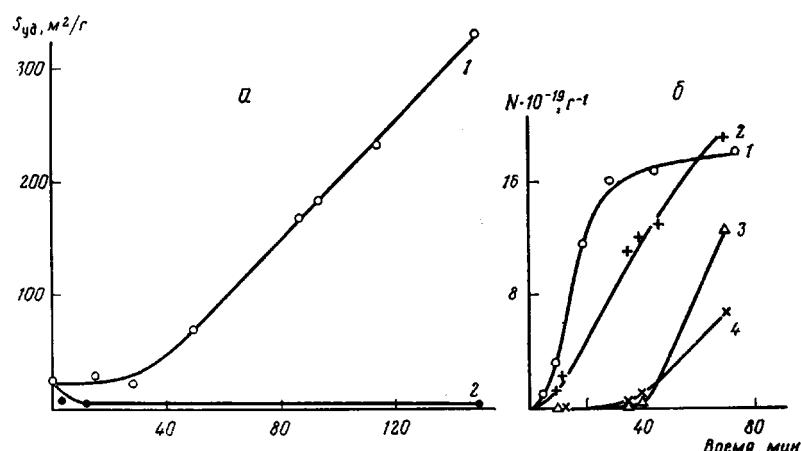


Рис. 2. Влияние продолжительности механической обработки ПФССО на удельную поверхность, концентрацию свободных радикалов и низкомолекулярных продуктов. а – зависимость удельной поверхности от продолжительности механической обработки при 80 (1) и 300 К (2); б – кинетика образования свободных радикалов (1), бензола (2), метана (3) и водорода (4).  $T \sim 80$  К

При комнатной температуре в отличие от 80 К значение  $S_{уд}$  для ПФССО не увеличивается, а уменьшается в 3–4 раза (рис. 2, а, кривая 2). Механическая обработка при промежуточной температуре (240 К) сопровождается увеличением удельной поверхности, но с заметно меньшей скоростью, чем при 80 К.

Дополнительная механическая обработка при комнатной температуре порошков ПФССО, предварительно диспергированных при 80 К, вызывает уменьшение их удельной поверхности, при этом степень уменьшения зависит от достигнутой в процессе низкотемпературной обработки величины  $S_{уд}$  (таблица). Для образца с максимальным значением  $S_{уд}$  механические воздействия при комнатной температуре практически не меняют указанное значение.

В случае ПМССО максимальная величина  $S_{уд}$  достигает 400  $\text{м}^2/\text{г}$  независимо от температуры, при которой проводится механическая обработка.

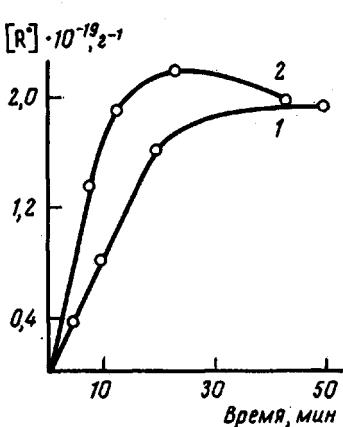


Рис. 3

Рис. 3. Кинетика образования макрорадикалов при механодеструкции полиметилсилесквиоксана. 1 – 80 К, инертная среда; 2 – то же после прогревания образца до 300 К

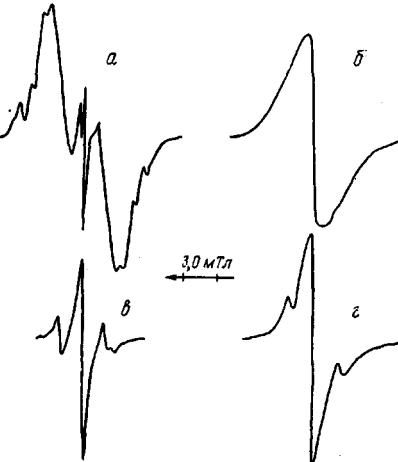


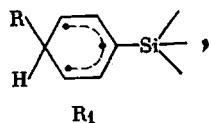
Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЭПР радикальных продуктов механической деструкции полифенилсилесквиоксана (а, б) и полиметилсилесквиоксана (в, г) при 80 К. Продолжительность механической обработки 10 (а, в) и 50 мин (б, г)

ка. Скорость роста удельной поверхности и, следовательно, энергетический выход образования поверхности для ПМССО выше и составляет  $15 \text{ м}^2/\text{кДж}$  подведенной энергии (вместо  $8 \text{ м}^2/\text{кДж}$  для ПФССО).

Для обоих полимеров высокие значения удельной поверхности сохраняются при отжиге образцов до 500 К (таблица).

Кинетические кривые изменения суммарной концентрации свободных радикалов в процессе механической обработки при 80 К приведены для ПФССО на рис. 2, б (кривая 1), а для ПМССО – на рис. 3. Химическое строение радикалов меняется с увеличением длительности механической обработки. На ранних стадиях спектры ЭПР имеют сверхтонкую структуру (рис. 4, а, в). В ПФССО основную долю спектра при  $\sim 80$  К составляет дублет линий, связанный с радикалами (отнесение спектров дано в работе [3])

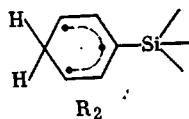


где  $\text{R}$  – макрорадикалы, возникающие при разрыве связи  $\text{Si}-\text{O}$ :  $>\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$  и  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}-\dot{\text{O}}$ , а также, возможно, фенильные радикалы, образованные

#### Влияние кратковременной механической обработки при 300 К и отжига при 500 К на величину $S_{\text{д}}$ , достигнутую механической обработкой при 80 К

| Полимер | Продолжительность механической обработки при 80 К, мин | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ |   |                        |
|---------|--|---|---|------------------------|
|         |  | после механической обработки при 80 К       | после дополнительной механической обработки при 300 К в течение 5 мин | после отжига при 500 К |
| ПФССО   | 95   | 185   | 110   | –                      |
|         | 150  | 330   | 300   | 330                    |
| ПМССО   | 90   | 400   | –   | 380                    |

при распаде «горячих» макрорадикалов [4]. Кроме того, в спектре присутствуют линии, относящиеся к радикалу



При продолжительном механическом диспергировании наблюдается еще синглетный сигнал без сверхтонкой структуры (рис. 4, б), принадлежащий радикалам R<sub>3</sub> аллильного или полиенильного типов.

Механическая обработка ПФССО при ~300 К сопровождается образованием в основном радикалов типа R<sub>3</sub>.

Спектры ЭПР радикалов в ПМССО также меняются с увеличением длительности механических воздействий, и в них также нарастает доля синглетного сигнала (рис. 4, в, г).

Стационарные участки кинетических кривых накопления радикалов (рис. 2, б; 3) обусловлены равенством скоростей их образования и гибели. Это подтверждают экспериментальные данные, представленные на рис. 3. Кривая 1 характеризует рост концентрации радикалов во время обработки ПМССО при 80 К. После размораживания образца до комнатной температуры, при которой исчезает более 90% радикалов, и повторной механической обработки в тех же условиях концентрация радикалов быстро достигает стационарного значения (кривая 2).

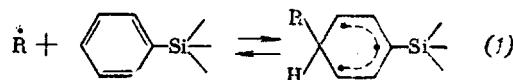
Механическая обработка ПОССО сопровождается образованием низкомолекулярных соединений [4]. В ПФССО состав их меняется по мере увеличения продолжительности обработки (рис. 2, б). На ранних стадиях практически единственным продуктом механической деструкции является бензол (кривая 2), а при больших дозах подведенной энергии выделяется, кроме того, метан и водород (кривые 3, 4).

Механическая обработка ПОССО приводит к разупорядочению структуры материала и значительному увеличению сорбционной емкости, соответствующей удельной поверхности в 300–400 м<sup>2</sup>/г. Высокие значения S<sub>уд</sub> были измерены ранее при низкотемпературном механическом диспергировании полиметилметакрилата, поли- $\alpha$ -метилстиrolа, полипропилена [1, 2], однако для этих линейных полимеров уже при 120 К наблюдалось спекание: удельная поверхность образцов уменьшалась в десятки и сотни раз. Отжиг ПОССО даже при 500 К не сопровождается уменьшением величины удельной поверхности. Можно полагать, что разупорядоченная структура ПОССО стабилизируется образованием сшивок в механически активированных полимерах и поэтому термически устойчива. Подтверждением служит зависимость свойств ПФССО от температуры механической обработки. Низкотемпературные механические воздействия вызывают потерю растворимости ПФССО, т. е. приводят к сшиванию полимерных цепей, в данных условиях стабилизируется высокая удельная поверхность материала (рис. 2, а, кривая 1). Механическая обработка при комнатной температуре, как следует из результатов по растворимости, не вызывает сшивания, и удельная поверхность в этих условиях мала (рис. 2, а, кривая 2).

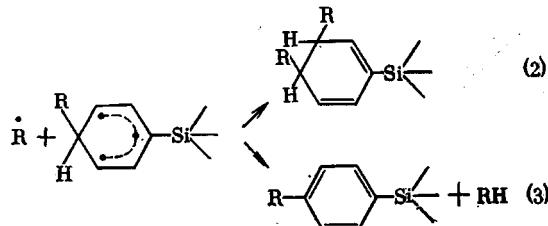
Для ПМССО, уже синтезируемого в трехмерном виде, высокую удельную поверхность можно получить и при комнатной температуре.

Из рис. 2 видно, что рост удельной поверхности ПФССО начинается по достижении стационарной концентрации радикалов (~10<sup>20</sup> г<sup>-1</sup>). В таких условиях существенную роль начинают играть процессы их гибели. Поэтому можно полагать, что низкотемпературное сшивание ПФССО обусловлено свободнорадикальными реакциями. Радикалы R<sub>1</sub>, составляющие основную часть (~80%) парамагнитных центров на линейном участке кривой накопления радикалов (рис. 2, б), возникают в результате присоединения первичных радикалов R(—SiO и —Si) к фенильным циклам по-

лимера



При длительном диспергировании возрастает роль реакций гибели радикалов при их взаимодействии друг с другом



Обе реакции — (2) и (3) — приводят к стабилизации сшивки, возникающей в реакции (1).

В результате протекания реакций (1)–(3) в структуре полимера появляются сопряженные участки и ослабленные связи — это R—C-сшивки, обладающие меньшей прочностью, чем связи Si—O. Поэтому при интенсивном воздействии механическая деструкция будет происходить по указанным связям и приводить к возникновению радикалов аллильного и полиенильного типов, которые и наблюдаются по спектрам ЭПР (рис. 4, б).

Свободнорадикальные реакции (1)–(3) протекают лишь при низкотемпературном диспергировании. Как показывают ЭПР-измерения, макрорадикалы R<sub>1</sub>, при комнатной температуре неустойчивы. Их гибель, по всей вероятности, обусловлена реакцией мономолекулярного распада, обратной реакции (1). Это предположение подтверждают данные работы [6], в которой была обнаружена обратимость аналогичной реакции присоединения сильильных радикалов к бензолу. Итак, при комнатной температуре радикалы R<sub>1</sub>, ответственные за сшивание макромолекул, не образуются, чем и обусловлено влияние температуры механической обработки на свойства ПФССО. При комнатной температуре превращения и гибель радикалов происходят по другому пути. Для его установления требуются дополнительные исследования с привлечением других методов.

Таким образом, для стабилизации разупорядоченной структуры с развитой внутренней поверхностью в циклонинейных ПОССО необходимо сшивание цепей, которое обеспечивается низкотемпературными свободнорадикальными реакциями, инициированными механической деструкцией. Концентрацию возникающих при этом сшивок можно оценить, полагая, что на образование каждой сшивки расходуется два макрорадикала. При концентрации радикалов 10<sup>20</sup> г<sup>-1</sup> плотность сшивок составляет 0,01, т. е. одна сшивка приходится в среднем на 100 звеньев C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SiO<sub>1,5</sub>, или каждая молекула ПФССО с  $M=4 \cdot 10^5$  содержит ~30 сшивок.

Механическая обработка трехмерного ПМССО также сопровождается дополнительным сшиванием полимерных цепей. Косвенным подтверждением этого является увеличение (в ~2 раза) скорости образования радикалов при повторном диспергировании полимера (ср. кривые 1, 2 на рис. 3). В данном случае из-за более жесткой структуры, присущей исходному полимеру, скорость роста удельной поверхности выше, она не зависит от температуры механической обработки.

Таким образом, путем механического диспергирования получены полимерные материалы с удельной поверхностью 300–400 м<sup>2</sup>/г, устойчивые до 500 К. Получению аналогичных материалов другими способами и изучению их свойств давно уделяется внимание [7, 8], и они находят практическое применение [9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бутягин П. Ю. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 12. С. 1829.
2. Бутягин П. Ю. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1769.

3. Дубинская А. М., Никульшин С. Ф., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 9. С. 2019.
4. Дубинская А. М., Стрелецкий А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1224.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность и пористость. М., 1970.
6. Kira M., Sugiyama H., Sakurai H. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 21. P. 6436.
7. Слинякова И. Б., Неймарк И. Е. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 5. С. 617.
8. Романова И. П., Гриневич К. П., Соболевский М. В., Зиммер И. М., Гольдин Г. С., Галицкая О. И., Авербах К. О. Пласт. массы. 1971. № 11. С. 22.
9. Соболевский М. В., Музовская О. А., Поспелова Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2.II.1987

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт биотехнологии Минмедбиопрома

## CHANGE OF THE STRUCTURE OF POLYORGANOSILSESQUIOXANES DURING MECHANICAL DISPERSION

Streletskii A. N., Dubinskaya A. M.

### Summary

Processes accompanying the mechanical treatment of polyorganosilsesquioxanes in vibratory mill at 80-300 K have been studied by low-temperature argon adsorption, volumetry, ESR- and mass-spectroscopy methods. After mechanical treatment the specific surface of polymers attains 300-400 m<sup>2</sup>/g and is stabilized with crosslinks arising as a result of mechanical degradation. Crosslinking and increase of the specific surface of polyphenylsilsesquioxane proceed only as a result of low-temperature (80-240 K) dispersion. The scheme of free-radical reactions resulting in crosslinking of polymer chains at low temperature is proposed.