

© 1992 г. М. И. Бузин, Ю. П. Квачев, В. С. Свишунов,
В. С. Пашков

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ТВЕРДОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА И СВОЙСТВ ПОЛИДИФЕНИЛСИЛОКСАНА

Методами ДСК и ГЖХ исследована кинетика анионной твердофазной полимеризации гексафенилциклотрисилоксана. Обнаружено, что процесс полимеризации, начиная с ранних стадий, сопровождается образованием октафенилциклотетрасилоксана. Методом ДСК показано, что температура и теплота перехода полидифенилсилоксана из кристаллического в мезоморфное состояние зависят от предыстории образца. Динамическими механическими и диэлектрическими измерениями установлена температура стеклования полидифенилсилоксана, равная 322 К.

Полидиорганосилоксаны, содержащие фенильные заместители в органическом обрамлении у атома кремния, отличаются повышенной термической, термоокислительной и радиационной [1–3] стойкостью. В связи с этим изучение свойств полидифенилсилоксана (ПДФС) представляет несомненный интерес. Обнаруженная недавно способность этого полимера образовывать термотропную мезофазу после плавления [4] привлекает к нему дополнительное внимание. К сожалению, существуют трудности в получении высокомолекулярного ПДФС. Имеющиеся в литературе данные [5–7] позволяют заключить, что одним из основных методов синтеза ПДФС является анионная полимеризация гексафенилциклотрисилоксана (ГФ) в растворе. Кроме того, известны случаи конденсационного получения ПДФС из дифенилсиландиола [8, 9].

Нами была исследована возможность синтеза ПДФС методом твердофазной полимеризации, применявшейся ранее для получения полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов [10]. Результаты этого исследования и описание свойств полученного ПДФС составляют предмет настоящей статьи.

Синтез исходного мономера – ГФ осуществляли по методике [11] гидролизом дифенилдихлорсилана в ацетоне. Полимеризацию проводили следующим образом: на кристаллы ГФ наносили растворенный в этаноле щелочной инициатор в количестве от 0,01 до 0,1 мол. %, далее смесь вакуумировали для удаления этанола. Полученную таким образом реакционную смесь помещали в термостат. Термостатирование осуществляли в интервале температур 433–453 К. Кинетику реакции контролировали по исчерпанию мономера в смеси, содержание которого определяли методом ДСК на калориметре ДСМ-2. Состав низкомолекулярной фракции пробы (циклов) определяли методом ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8-МД с носителем твердой фазы CROMATON N-AW, жидкую фазу SE-30 (5%), длина колонки 1 м, скорость газа 30 мл/мин. Вязкость ПДФС измеряли в растворе дифенилового эфира при 418 К на вискозиметре Уббелоде. Динамические механические свойства исследовали с помощью обратного крутильного маятника (момент инерции 1300 г·см²; торсион – никромовая проволока диаметром 0,15 мм, скорость нагревания 1 град/мин) на частоте ~2 Гц в температурном интервале 103–523 К. Диэлектрические измерения (мост переменного тока Р-589, скорость нагревания 1 град/мин) проводили в интервале температур 110–640 К при частоте 1 кГц. Образцы для динамических механических и диэлектрических исследований готовили прессованием при 423 К и давлении 150 атм.

Хроматографическое исследование состава низкомолекулярной фракции реакционной смеси показало наличие в пробах (наряду с исходным

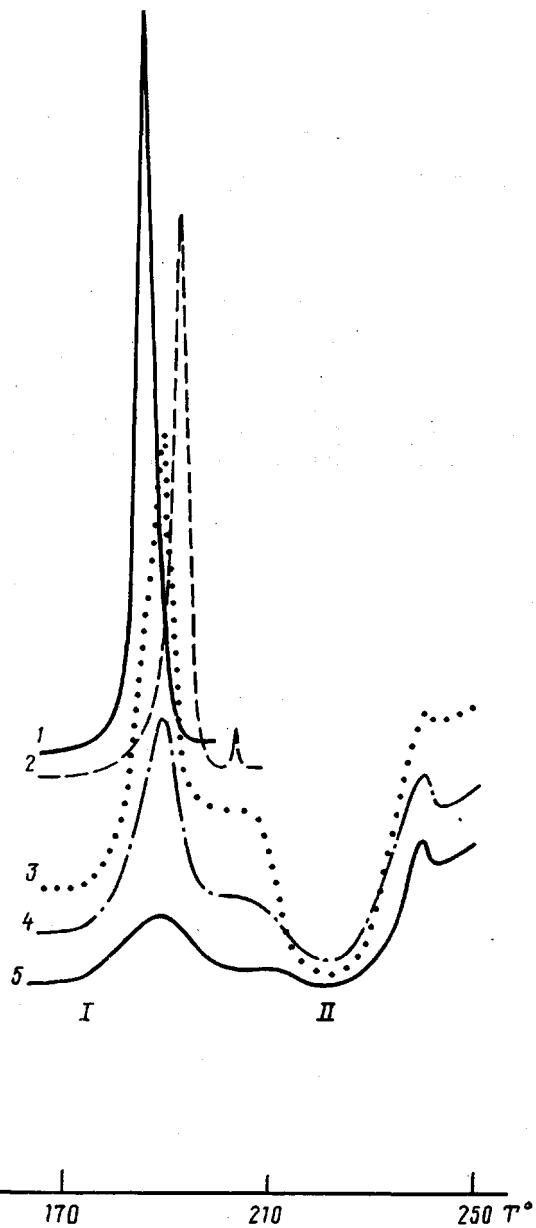


Рис. 1. ДСК-термограммы гексафенилциклотрисилоксана (1), октафенилциклотетрасилоксана (2) и реакционной смеси при степени конверсии 8 (3), 30 (4) и 65% (5). Скорость сканирования 12,5 град/мин

$\Gamma\Phi$) октафенилциклотетрасилоксана ($\Omega\Phi$). Этот факт аналогичен обнаруженному ранее при полимеризации $\Gamma\Phi$ в растворе [7]. Содержание $\Gamma\Phi$ в пробах определяли путем сопоставления данных ДСК и ГЖХ. На рис. 1 приведены ДСК термограммы плавления $\Gamma\Phi$, $\Omega\Phi$ и реакционной смеси при разных степенях конверсии. На термограмме реакционной смеси можно выделить две области: во-первых, эндотермический пик плавления низкомолекулярной фракции пробы (I), во-вторых, область протекания экзотермической реакции в расплаве при сканировании температуры выше

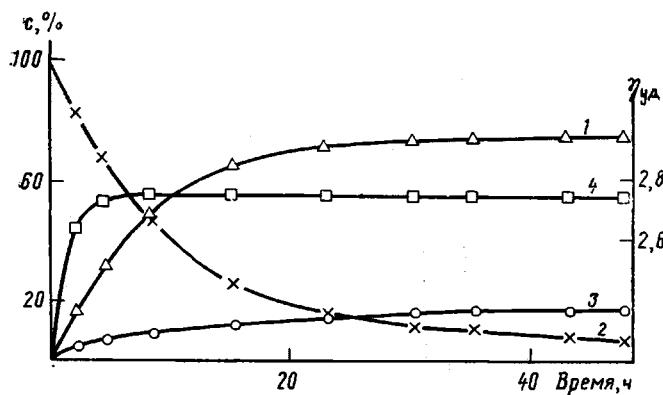


Рис. 2. Изменение содержания с полидифенилсилоксана (1), гексафенилциклотрисилоксана (2), октафенилциклотетрасилоксана (3) и удельной вязкости полимера (4) при полимеризации при 453 К

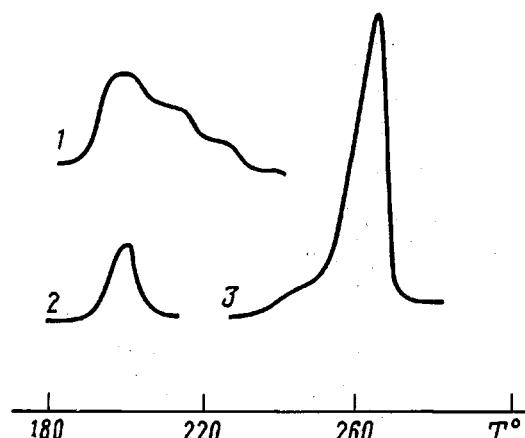
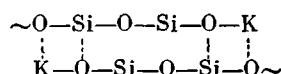


Рис. 3. ДСК-термограммы полидифенилсилоксана, выделенного из реакционной смеси (1), из раствора в дифениловом эфире (2), а также зафиксированного из мезоморфного состояния после предварительного плавления (3)

температуры плавления ГФ (II). Видно, что по мере исчерпания ГФ в пробах величина экзо-эффекта в области II уменьшается, однако вследствие смещения базовой линии, обусловленного изменением состава реакционной смеси, данные по теплоте реакции в настоящей работе не обсуждаются. Таким образом, зная теплоты плавления ГФ, ОФ, а также площадь пика плавления низкомолекулярной фракции пробы и процентного соотношения ГФ и ОФ в мономерной части из данных ГЖХ, было возможно рассчитать и истинное содержание ГФ в пробе. Кинетическая кривая полимеризации ГФ при 453 К, полученная таким способом, представлена на рис. 2. Здесь же приведены данные по образованию ОФ. Появление последнего при твердофазной полимеризации может быть обусловлено как деполимеризацией с концов по реакции внутримолекулярной передачи цепи, так и межмолекулярной передачей цепи в соответствии со схемой



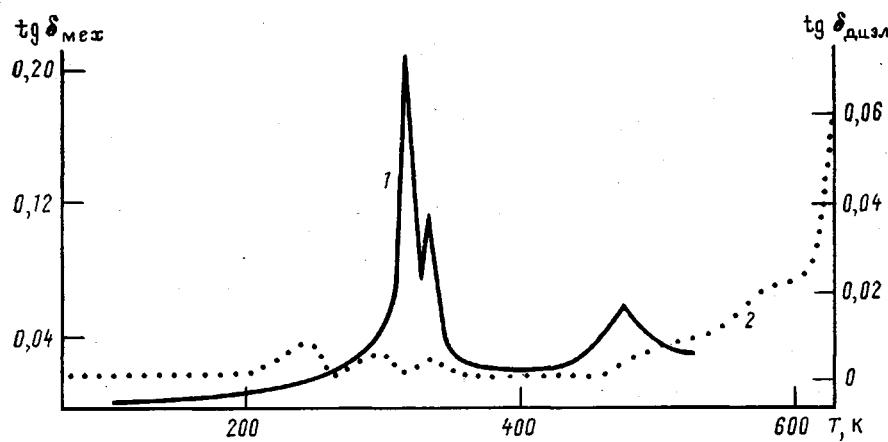


Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь (1) и тангенса угла диэлектрических потерь (2) для полидифенилсилоксана

Поскольку стерическое взаимодействие фенильных групп должно приводить к увеличению жесткости полимерной цепи, не исключено, что вклад второго механизма является преобладающим. На рис. 2 приведена также кривая нарастания вязкости ПДФС в ходе реакции. Обнаружено, что высокая удельная вязкость ПДФС достигается уже при невысоких степенях конверсии ГФ и сохраняется далее постоянной в процессе образования полимера. Этот интересный факт косвенно указывает на постоянство соотношений между скоростями инициирования, развития и обрыва кинетической цепи при анионной полимеризации ГФ в твердом состоянии. Можно полагать, что морфология исходных кристаллов мономера должна оказывать влияние на величину и соотношение этих параметров. Выяснение этого вопроса является предметом наших дальнейших исследований.

Из изложенного выше видно, что твердофазная полимеризация дает возможность синтеза высокомолекулярного ПДФС (были получены образцы с удельными вязкостями до 5) с высоким выходом. Ряд термограмм образцов ПДФС с разной предисторией приведен на рис. 3. Видно, что условия получения образцов значительно сказываются на их структуре. Так, плавление может происходить в интервале температур 473–538 К, а теплота плавления может варьировать от 11,5 (кривая 2) до 40 Дж/г (кривая 3). Четко выраженный скачок теплоемкости в области стеклования на термограммах отсутствует. В то же время исследования динамических механических и диэлектрических свойств (рис. 4) позволили определить температуру стеклования ПДФС. Были обнаружены две дисперсионные области с максимумами потерь при 322 и 483 К. Первая из них отвечает стеклованию ПДФС, а вторая — плавлению кристаллической фазы. Сопоставление данных диэлектрических (при частоте 1 кГц) с данными динамических механических исследований (при частоте ~2 Гц) дает возможность приблизительно оценить величину энергии активации процесса стеклования, которая должна составлять ~882 кДж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов К. А. Термостойкие кремнийорганические диэлектрики. М.; Л., 1957. 298 с.
2. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Т. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., 1975. 296 с.
3. Пономарева Т. И., Красовская Т. А., Соболевский М. В. // Пласт. массы. 1966. № 5. С. 18.

4. Бузин М. И., Василенко Н. Г., Тартаковская Л. М., Жуков В. П., Дубовик И. И., Цвапкин Д. Я., Папков В. С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2340.
5. Bostic E. E. // Polymer Preprints. 1989. V. 10. № 2. P. 877.
6. Ibemesi J., Gvozdic N., Keumtin M., Lynch M. J., Meier D. J. // Polymer Preprints. 1985. V. 26. № 2. P. 18.
7. Жданов А. А., Тартаковская Л. М., Копылов В. М., Василенко Н. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2090.
8. Пат. 59-118342 Япония. 1985.
9. Пат. 61-72532 Япония. 1987.
10. Андрианов К. А., Годовский Ю. К., Свищунов В. С., Папков В. С., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 6. С. 1328.
11. Toshio Takiguchi // J. Organ. Chem. 1958. V. 23. № 4. P. 1216.

Институт синтетических полимерных
материалов АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
02.07.91

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

УДК 541.64:546(562+722)

© 1992 г. Т. В. Верницкая, О. Н. Ефимов, Т. Н. Данильчук

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИПИРРОЛЬНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ

При электрополимеризации пиррола в присутствии хлоридных солей Fe(III) и Cu(II) последние в микроколичествах включаются в полимерную пленку и вызывают ускорение ее роста. Наблюдаемый на потенциодинамических кривых полипиррольных пленок сдвиг пика в катодную область указывает на изменение окислительно-восстановительных свойств самой полимерной матрицы при включении в нее микроколичеств металлокомплексов. Электрохимическое окисление полипиррольной пленки в этом случае облегчается, так как происходит при менее положительных потенциалах и больших токах.

Известно, что выступающие в роли донантов соли переходных металлов существенно влияют как на процесс электрополимеризации гетероциклов (пиррол, тиофен), так и на строение полимерных пленок [1-3].

Влияние различных металлокомплексных донантов на скорость полимеризации и электрофизические свойства полимерных пленок, в частности полипиррола, исследовано значительно менее детально.

В настоящей работе приводятся предварительные данные по исследованию влияния хлоридных солей Fe(III) и Cu(II) на скорость электроокислительной полимеризации пиррола и электрохимическое поведение полимерных пленок, содержащих эти соединения в качестве металлокомплексных донантов.

Электрополимеризацию пиррола осуществляли в присутствии солей $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_6(\text{FeCl}_4)_2$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 из растворов 0,1 м. NaClO_4 в CH_3CN в атмосфере Ar в ячейке с платиновыми рабочим и вспомогательным электродами площадью 0,5 cm^2 и хлорсеребряным электродом сравнения, отделенным от исследуемого раствора солевым мостиком. Циклирование проводили в интервале потенциалов 0–1,3 В со скоростью развертки $v=20$ мВ/с. Потенциодинамические кривые (ПДКЗ) полипирроль-