

УДК 541.64:547.1'128

ЖЕСТКОСЕТЧАТЫЕ ОРГАНОСИЛОКСАНЫ НОВОГО ТИПА

© 1997 г. В. Н. Емельянов*, Ю. М. Пермитина*, В. М. Котов**

* Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук

117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 26.12.96 г.

Принята в печать 25.02.97 г.

Каталитической конденсацией по Фриделю–Крафтсу поли- и органоолигосилесквиоксанов с *n*-ксилилендихлоридом синтезирован новый тип сетчатых силоксанов с развитой внутренней поверхностью и микропористостью. Обнаружено, что с повышением степени сшивания набухаемость сетки в хороших растворителях падает, а в плохих растет. По данным электронной микроскопии повышение ММ исходных полимеров обусловливает смену в сшитом полимере однородной структуры, сформированной элементами размером от 660 до 3000 Å, на рыхлую и неоднородную, образованную частицами размером в $(5\text{--}20) \times 10^3$ Å. Сорбционные характеристики органосилоксанов, их термостойкость и способность резко изменять величины удерживания различных адсорбатов с изменением температуры свидетельствовали о возможности их использования в качестве сорбентов до 350°C.

После получения "сверхсшитых" сеток ПС [1] и изучения их необычных свойств возрос интерес к таким сеткам.

Очередной шаг в этом направлении – синтез сверхсшитых полиариленовых систем с высокой внутренней поверхностью и реакционной способностью [2].

Эти свойства наряду с отмеченными ранее для сверхсшитого ПС способностью многократно увеличивать свой объем при контакте полимера с любой жидкостью, громадной адсорбционной способностью по отношению к органическим веществам, распределенным в водной или воздушной среде, а также высокая деформируемость материала при сохранении его целостности и прочности [3] свидетельствовали о том, что особые свойства сеток неразрывно связаны с общей жесткостью ажурной пространственной конструкции, образуемой полимерными цепями.

Принципиальным, но не исследованным до сих пор фактором в формировании структуры и свойств жестокаркасных сеток является гибкость сшиваемых цепей. В настоящей работе такая задача была поставлена с привлечением в качестве исходных объектов ряда органосилоксанов, в том числе полифенилсилесквиоксанов (ПФС) с двутяжевой структурой молекул существенно более высокой жесткости, чем у цепей ПС.

Вторая цель нашего исследования – разработка микропористых материалов, аналогичных сверхсшитому ПС, но с присущими ПФС свойствами – термо- и химстойкостью.

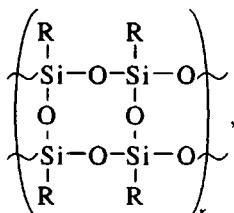
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза сетчатых органосилоксанов использовали приведенные в табл. 1 фенилсилильные олиго- и полиорганосилоксаны с циклонинейной [4] и лестничной структурой молекул [5]:

Таблица 1. Удельная внутренняя поверхность $S_{уд}$ и объемная набухаемость $V_{об}$ сетчатых органосилоксанов с так называемой 100%-ной сшивкой *n*-ксилилендихлоридом

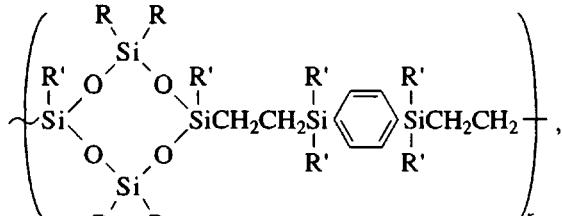
Образец	$M \times 10^{-3}$	Сегмент Куна, Å	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{об}$, кратность	
				в толуоле	в гексане
исходные органосилоксаны					
1	5	–	18–23	1.9	1.3–1.6
2	500	300	500–600	2.4–3.1	1.3
3	500	20	24	2.5	1.3
4	50	40	55–58	1.4–1.8	1.3–1.4

олиго- и поли-ПФС



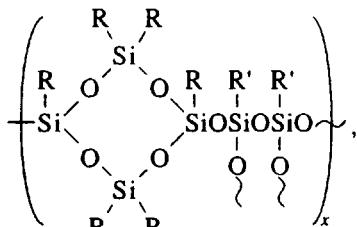
где $R = C_6H_5$ (образец 1), $C_6H_{5-n}Cl_n$ ($n = 1-2$) (образец 2);

поликарбоциклооргансилоксан



где $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ (образец 3);

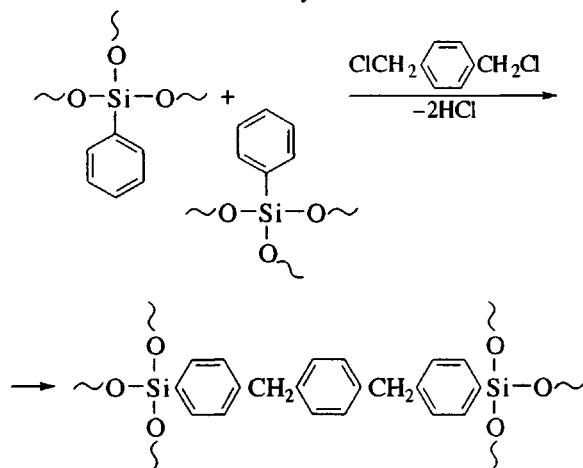
поликлрометилфенилсилоксан



где $R = C_6H_5$, $R' = CH_3$ (образец 4).

Сшивание исходных органосилоксанов осуществлено *n*-ксилилендихлоридом по реакции Фриделя–Крафтса при 80°C в дихлорэтане в присутствии катализатора хлорного олова из расчета на взаимосвязывание всех или части фенильных группировок органосилоксанов. При так называемой 100%-ной сшивке на каждые две фенильные группы органосилоксана вводили 1 молекулу *n*-ксилилендихлорида, при 60 или 30%-ной сшивке – соответственно 0.6 или 0.3 молекулы *n*-ксилилендихлорида и т.п.

Образование ксилиленовых мостиков в органосилоксанах соответствует общей схеме



Методика получения и анализ продуктов во всех случаях были аналогичны приведенному ниже.

В прозрачный раствор 0.45 г исходного ПФС (табл. 1, образец 2), содержащего 14.53, 14.41% Si и 33.80, 33.56% Cl, в 1 мл сухого ДХ вводили 0.25 г *n*-ксилилендихлорида, после растворения и гомогенизации последнего добавлено 0.3 мл хлорного олова и раствор вновь гомогенизировали в течение нескольких мин. Прозрачный раствор нагревали при 80°C, через 110–120 мин наблюдалось гелеобразование и синерезис системы, после чего продукты нагревали в том же режиме еще 8 ч. Полученный измельченный блочный полимер промывали сначала толуолом, а затем смесями толуол–ацетон и ацетон–вода до отрицательной пробы на хлор-ион в промывных смесях. Высушенный при 100°C до постоянного веса продукт содержал 5.6% золь-фракции (экстракция толуолом при 110°C в аппарате Сокслета). Сшитый полимер содержал 10.97; 10.77% Si и 25.80; 25.55% Cl. Рассчитанное для так называемого стопроцентно сшитого ПФС содержание Si около 10.8% и Cl около 25.2%.

Дифрактометрическое исследование исходного и сшитого ПФС засвидетельствовало сохранение в спектре характерного гало с $2\theta = 5.6$, соответствующего среднему поперечному диаметру цепи ПФС $d_l = 16.0 \text{ \AA}$.

Кривые ТГА (термоокислительная деструкция на воздухе) всех сшитых ПФС практически не отличались от представленной на рисунке. Величина удельной внутренней поверхности полимера (низкотемпературная сорбция–десорбция аргона) равнялась 517 м²/г. Величины объемного набухания полимеров приведены в табл. 1, аналогичные данные, полученные весовым методом, – в табл. 2.

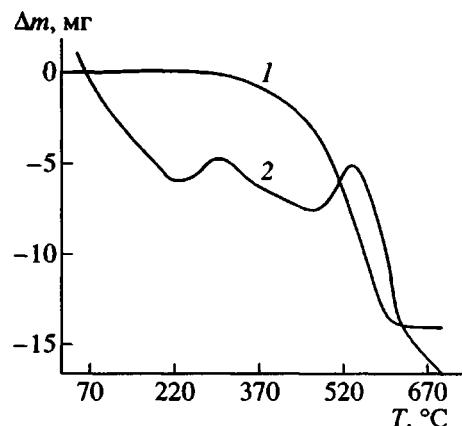
Анализ сшитого полимера, полученного аналогично из олиго-ПФС (табл. 1, образец 1), не содержащего Cl в фенильных радикалах, показал, что остаточное содержание этого элемента в полимере не превышало 0.5%. Это соответствовало

Таблица 2. Набухаемость полимеров, сшитых *n*-ксилилендихлоридом

Сшитый полимер	Степень сшивки, %	Набухаемость*, мл/г	
		в толуоле	в гептане
ПФС**	30	3.08	0.54
	100	1.70	0.87
ПС-сетки [6]	25	2.46	0.58
	43	2.19	1.70
	100	1.92	1.81

* Измерена весовым методом.

** Образец 2 из табл. 1.



Кривые ТГА (1) и ДТА (2) сетчатого ПФС с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ (воздух, 10 град/мин).

более чем 97%-ной конверсии по хлорметильным группам *n*-ксилилендихлорида.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные макросетчатые органосилоксаны представляли собой прочные полимеры с окраской от светло-желтого до коричневого цвета в зависимости от типа полимера.

Подобно описанным ранее сверхсшитым ПС жесткосетчатые органосилоксаны набухали в жидких средах независимо от их термодинамического сродства, в том числе и в "осадителях" для исходных органосилоксанов. Как следует из приведенных в табл. 1 и 2 данных, набухаемость сшитых органосилоксанов в "хороших" растворителях (толуол) в 1.5–5 раз превышала аналогичные показатели для "осадителя" – гептана. Однако характерной чертой для полимеров этого типа являлось повышение набухаемости в "осадителе" с одновременным понижением ее в "хорошем" растворителе при постепенном наращивании степени сшивки полимера. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что такая же закономерность характерна для аналогичных сеток ПС [6].

Выявленные закономерности набухания сшитых органосилоксанов в растворителях разного термодинамического качества однозначно указывали на появление дополнительного механизма увеличения объема высущенного полимера, свойственного системам жесткосетчатого типа и обусловленного высоким потенциалом внутренних напряжений сетки, из которой после синтеза удален исходный растворитель.

Наряду со способностью поглощать жидкие среды синтезированные органосилоксановые сорбенты активно сорбировали при низких температурах инертные газы, что указывало на их высокую пористость. Величины кажущихся удельных внутренних поверхностей $S_{уд}$ находились в прямо

пропорциональной зависимости, как это следует из данных табл. 1, от скелетной жесткости исходных органосилоксанов. С повышением последней (величины сегмента Куна от 20 до 300 Å) наблюдалось возрастание величины $S_{уд}$ от 18–23 до 500–600 $\text{м}^2/\text{г}$.

Величина $S_{уд}$ соответственно реагировала также на изменение ММ в ряду исходных ПФС, возрастаая более, чем на порядок при увеличении ММ от 5×10^3 до 500×10^3 (табл. 1, образцы 1 и 2).

Полученные результаты согласуются с изложенной ранее концепцией для сверхсшитых систем [7, 8], согласно которой невозможность сближения межузловых участков цепей в таких полимерах определяет появление микропористости. И когда вероятность межфрагментарного взаимодействия и сближения в сетке уменьшается из-за ужесточения пространственного каркаса, как в случае перехода в синтезе от исходных моноцепных органосилоксанов к двутяжевым ПФС, повышается вероятность образования микропор в конечном полимере.

Интерпретация роста $S_{уд}$ жесткосетчатых ПФС при переходе от низко- к высокомолекулярным исходным продуктам связана, очевидно, с различной конформацией таких макромолекул в растворах и требует дальнейшего более детального исследования.

Влияние густоты сшивки на жесткость полимерного каркаса и развитие пористости было подтверждено на образце ПФС двутяжевой структуры (табл. 1, образец 2): с уменьшением в 2–3 раза доли кросс-агента (*n*-ксилилендихлорид) зафиксировано соответствующее понижение $S_{уд}$ от 500–600 (так называемая 100%-ная сшивка) до 150–250 $\text{м}^2/\text{г}$ (30–60%-ная сшивка).

Изучение морфологии сшитых органосилоксанов методом электронной микроскопии показало, что как на макро-, так и на микроуровне для сшитых полимеров из низкомолекулярных ПФС (табл. 1, образец 1) характерны плотная упаковка, однородность и монолитность структуры, сформированной частицами размером от 650 до 3000 Å. Для сеток, синтезированных из высокомолекулярных ПФС, наблюдалась иная картина – рыхлая упаковка структурных элементов с размерами $(5–20) \times 10^3$ Å. Найденные морфологические различия укладываются в известные представления о гелеобразовании плотнопакующихся "стержнеподобных" олиго-ПФС и гораздо более рыхлых развернутых сольватных структур высокомолекулярных жесткоцепных ПФС, образующих в растворах протекаемые гауссовы клубки [9].

Однако для обоих типов структур микропористость методом электронной микроскопии обнаружить не удается, очевидно, из-за малых размеров пор. Вместе с тем для всех исследованных образцов характерным являлось отсутствие в

текстуре как мезо- или макропор, так и микротрещин.

Адсорбционные свойства микропористых ПФС были исследованы газохроматографическим методом в температурном диапазоне 150–350°C на образце с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$. Предварительные испытания сшитого полимера в условиях термоокислительной деструкции показали его стабильность до 400°C (рис. 1).

Поведение адсорбатов различной природы – алканов, бензола и ацетона – выявило (табл. 3), что основной характер взаимодействия на этом сорбенте – дисперсионный. Об этом свидетельствовали как близкие величины удерживания *n*-гексана и бензола, так и всего в 2–4 раза меньшие соответствующие значения для ацетона, для которого характерным является донорно-акцепторное взаимодействие.

О несущественном вкладе специфической адсорбции в общий процесс свидетельствовал характер изменения удерживания одноатомных спиртов, в ряду которых вклад дисперсионного взаимодействия изменялся с ростом алифатической цепи так же адекватно, как в гомологическом ряду нормальных алканов. Величины удельного удерживания спиртов V_g при 200°C составляют 11 (CH_3OH), 26 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 67 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) и 157 мл/г ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), алканов – 127 ($n\text{-C}_6\text{H}_{14}$), 386 ($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$) и 2941 мл/г ($n\text{-C}_8\text{H}_{18}$).

Высокие значения величин удерживания алканов, бензола и ацетона и главенствующая роль дисперсионного взаимодействия в адсорбционном процессе на ПФС-сорбенте являлись следствием и прямым отражением повышенной анизотропии поляризуемости жесткоцепных лестничных фрагментов, формирующих каркас сорбента.

Согласно литературным данным, повышенные величины анизотропии поляризуемости лестничных ПФС (по сравнению с моноцепными фенилалкилсилоксанами) обусловливаются со-пряжением фенильных групп, взаимная корреляция которых осуществляется благодаря жесткоскелетной *цис*-синдиотактической конформации макромолекул. В гибкоцепных макромолекулах, аналогичных ПС и линейным фенилалкилсилоксанам, в конформациях гауссова клубка такой корреляции не происходит из-за более независимой ориентации фенильных группировок, обрамляющих основные цепи. Поэтому анизотропия поляризуемости гибкоцепных молекул с фенильными группировками существенно ниже, несмотря на то, что как и у двутяжевых ПФС, их поляризуемость вдоль основной цепи макромолекулы значительно меньше средней поляризуемости в перпендикулярном направлении [10].

Отсюда более высокие энергии дисперсионного взаимодействия ПФС-сорбента с одними и теми же адсорбатами: так, микропористый ПФС-сорбент с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ характеризовался

Таблица 3. Адсорбционные свойства сетчатых ПФС с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ при разных температурах хроматографической колонки

Температура колонки, °C	Значения V_g , мл/г		
	<i>n</i> -гексан	бензол	ацетон
150	823	823	182
175	314	314	76
200	150	158	42
250	30	41	14
300	9	14	5
350	4	7	3

Таблица 4. Влияние термовоздействия на адсорбционные свойства сетчатых ПФС с $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$

Условия термообработки		V_g , мл/г (при 200°C)		
$T, \text{°C}$	время, ч	<i>n</i> -гексан	бензол	ацетон
200	4.0	127	140	39
250	4.0	135	150	41
300	4.5	145	155	43
350	5.0	150	158	42

такими же величинами удерживания по гексану, бензолу и ацетону, какие свойственны образцам сверхсшитого ПС типа “Стиросорб” с $S_{уд} = 1300–1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исследования зависимости величин удерживания адсорбатов различного типа от температуры на ПФС-сорбенте (табл. 3) свидетельствовали о весьма резких изменениях: удерживание *n*-гексана уменьшается в интервале 150–200°C в 7 раз, в области 200–300°C – в 15 раз, а в диапазоне 200–350°C – в 30 раз. Аналогичная картина наблюдалась для бензола и ацетона.

Результаты изучения устойчивости работы ПФС-сорбента и воспроизводимости полученных данных в высокотемпературных режимах эксплуатации, приведенные в табл. 4, показали, что ухудшение адсорбционных характеристик сорбента после термообработки при 300–350°C в течение 4–5 ч не только не происходит, но наблюдается даже 10–20%-ный рост величин удерживания адсорбатов.

Таким образом, высокие адсорбционные характеристики ПФС-сорбента и его термостабильность на воздухе в режимах работы до 350°C являются хорошей предпосылкой к созданию новых материалов для концентрации следов различных органических соединений из воздушной среды с последующей их быстрой десорбцией термическим ударом.

Авторы выражают благодарность В.А. Даванкову и М.П. Цюрупе за бескорыстную практическую помощь в работе и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Даванков В.А., Рогожин С.В., Цюрупа М.П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 6. С. 463.
2. Stephen C. Stinson // Chem. Eng. News. 1991. V. 69. P. 41.
3. Цюрупа М.П., Пастухов А.В., Даванков В.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 352. № 4.
4. Жданов А.А., Пряхина Т.А., Стрелкова Т.В., Афонина Р.И., Котов В.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 475.
5. Андрианов К.А., Бушин С.В., Емельянов В.Н., Мусафаров А.М., Цванкин Д.Я., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 6. С. 1277.
6. Цюрупа М.П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1985.
7. Davankov V.A., Tsyrupa M.P. // Pure Appl. Chem. 1989. V. 61. № 11. P. 1881.
8. Davankov V.A., Tsyrupa M.P. // Reactive Polymer. 1990. V. 13. P. 27.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986. С. 43.
10. Штениникова И.Н., Колбина Г.Ф., Божко С.В., Макарова Н.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1585.

Rigid-Network Organosiloxanes of a New Type

V. N. Emel'yanov*, Yu. M. Permitina*, and V. M. Kotov**

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Cross-linked siloxanes of a new type having a developed internal surface and microporosity were synthesized by catalytic Friedel-Crafts condensation of poly- and oligoorganosilsesquioxanes with *p*-xylylene dichloride. As the degree of cross-linking increases, the swelling ability of the network in good solvents drops and that in the poor solvents grows. The data of electron microscopy showed that increasing molecular mass of the initial polymers leads to a change from a homogeneous structure, comprising elements with dimensions from 660 to 3000 Å, to a loose inhomogeneous structure formed of particles having dimensions within $(5-20) \times 10^3$ Å. The sorption characteristics of organosiloxanes, their thermal stability, and a sharp variation of the retention volumes of various adsorbates with the temperature show the possibility to use these materials as sorbents at temperatures up to 350°C.