

УДК 541.64:547.1'128:532.72

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАФЕНИЛЦИКЛОТРИСИЛОКСАНА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ¹

© 1999 г. В. А. Жорин*, В. С. Свистунов**, А. Н. Зеленецкий**, И. С. Решетников**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

**Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 29.04.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Впервые обнаружена полимеризация гексафенилциклотрисилоксана при пластическом течении под высоким давлением. Установлены зависимости глубины конверсии мономера от величины деформации и давления. Изучено влияние различных инертных добавок, изменяющих механические и электрофизические параметры деформируемой системы. При наложении магнитного поля процесс полимеризации гексафенилциклотрисилоксана прекращается, что отличает его от полимеризации акриламида, протекающей по свободнорадикальному механизму и нечувствительной к величине приложенного магнитного поля.

Реакции полимеризации и сополимеризации виниловых мономеров довольно легко протекают в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений, равных пределу текучести данного вещества под давлением [1, 2].

Результаты, полученные при изучении полимеризации акриламида при пластическом течении под давлением, указывают на радикальный механизм процесса [1]. О радикальном механизме реакции виниловых мономеров свидетельствует и состав сополимеров, полученных при взаимном деформировании стирола и метилметакрилата [2]. В то же время насыщенные гетероциклические системы, для которых характерен ионный механизм полимеризации, инертны при воздействии давления и сдвига в отсутствие инициаторов. Так, триоксан полимеризуется с хорошим выходом на наковальнях Бриджмена только после радиационного воздействия [1]. Полимеризация при воздействии давления и сдвига такого напряженного цикла, как оксирановый, значительно ускоряется в присутствии протонодонорных твердых добавок [3]. Известна способность полярных связей в органических [4] и неорганических [5] веществах ионизоваться, а при наличии разных окислительно-восстановительных потенциалов претерпевать окислительно-восстановительные превращения [6] при действии давления и сдвига. В то же время по-

лагают [1], что концентрация зарядов, образующихся при механическом воздействии, недостаточна для полимеризации насыщенных гетероциклов в отсутствие ионных инициаторов.

В настоящей работе проведено исследование полимеризации гексафенилциклотрисилоксана (**ГФЦС**) в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых напряжений. Изучено влияние электронодонорных и нейтральных добавок, роль межфазного переноса заряда и влияние магнитного поля на процесс полимеризации. При нормальном давлении ГФЦС может полимеризоваться в присутствии анионных инициаторов при температурах, близких, но ниже его температуры плавления, с образованием кристаллического полидифенилсилоксана (**ПДФС**) [7–9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработку ГФЦС под давлением проводили в диапазоне 0.5–4 ГПа при комнатной температуре на заземленных наковальнях. Магнитное поле, напряженностью 3–4 кЭ, направленное перпендикулярно плоскости течения материала, накладывали на предварительно сжатый образец. При этом наковальни были изолированы от массы пресса. Глубину превращения мономера определяли по площади пика плавления оставшегося ГФЦС методом ДСК на микрокалориметре ДСМ-3; скорость нагревания составляла 16 К/мин, масса образцов

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32718).

варьировалась в диапазоне 5–15 мг. Предварительно определяли соответствие теплоты плавления количеству оставшегося ГФЦС при малых конверсиях (до 30%) его экстракцией из реакционной смеси толуолом, как это было описано в работе [7].

Исходный ГФЦС ($T_{\text{пл}} = 193^{\circ}\text{C}$) получали путем гидролиза дифенилдихлорсилана в ацетоне с последующей перекристаллизацией из смеси бензола с этианолом; чистоту полученного ГФЦС определяли методами ГЖХ и ДСК. На термограммах исходного ГФЦС в диапазоне 30–200°C присутствует один эндотермический пик плавления с максимумом при 193°C и теплотой 66 Дж/г; в циклическом режиме измерений в данном температурном диапазоне изменений на термограмме не наблюдалось.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с KBr снимали на спектрометре "Specord M-80".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование реакционной смеси, образующейся в результате воздействия давления и сдвига, методом ДСК показало, что эндотермический пик, соответствующий плавлению оставшегося ГФЦС, уменьшился по интенсивности, а его положение на температурной шкале сместилось в область низких температур (рис. 1). При углах деформирования более 200° на термограммах появлялся пик с максимумом при 180°C и плечом около 170°C , положение которых совпадает с $T_{\text{пл}}$ октафенилциклотрасилоксана (ОФЦС) и его эвтектической смеси с ГФЦС состава 1 : 1 [10]. При твердофазной анионной полимеризации (ТАП) ГФЦС при 140 и 180°C при нормальном давлении ОФЦС является продуктом деполимеризации ПДФС [7, 9]. При экстракции реакционной смеси после воздействия давления и сдвига при высоких степенях превращения ГФЦС продукт с $T_{\text{пл}}$ около 180°C присутствует в экстракте (данные калориметрии). С большой долей вероятности можно утверждать, что этот продукт является ОФЦС.

При высоких конверсиях ГФЦС на термограммах появляется широкий пик с максимумом выше 220°C . Ранее показано, что ТАП приводит к образованию аморфного полимера, который затем кристаллизуется в так называемую модификацию I, которую характеризуют как неупорядоченную кристаллическую фазу [9, 11]. Согласно данным ДСК, эта фаза плавится в интервале 190 – 230°C , превращаясь в мезофазу [11]. Отжиг образца при 290 – 300°C переводит полимер в модификацию II с $T_{\text{пл}} = 265^{\circ}\text{C}$. Многочисленные пи-

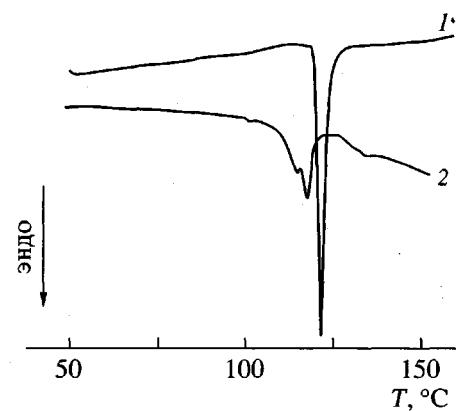


Рис. 1. ДСК-кривые исходного ГФЦС (1) и реакционной смеси, полученной после совместного воздействия давления 3 ГПа и угле поворота наковален 300° (2).

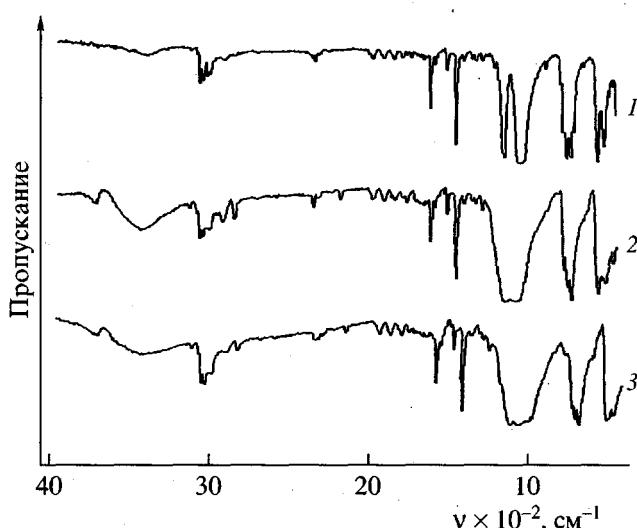


Рис. 2. ИК-спектры исходного ГФЦС (1), ПДФС, полученного ионной твердофазной полимеризацией (2), и ПДФС, полученного после совместного воздействия давления 3 ГПа и угле поворота наковален 300° (3).

ки плавления полимера, полученного непосредственно после ТАП, смещаются в более высокую температурную область при повышении температуры ТАП. При этом температура и теплота плавления ПДФС растет с падением ММ полимера, и более короткий полимер кристаллизуется лучше. Следовательно, можно предположить, что пик плавления с максимумом, лежащим несколько выше 220°C , принадлежит ПДФС.

Как и следовало ожидать, ИК-спектр остатка после экстракции реакционной смеси, полностью совпадает со спектром ПДФС, полученного методом ТАП. На рис. 2 представлены ИК-спектры

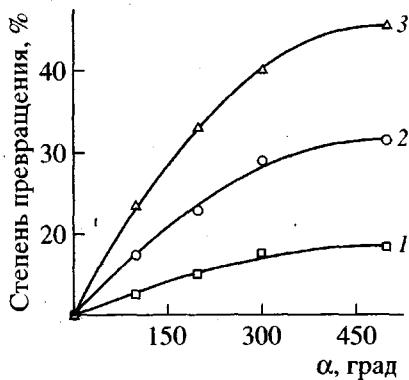


Рис. 3. Зависимость степени превращения ГФЦС от угла поворота наковален при давлении 1 (1), 2 (2) и 3 ГПа (3).

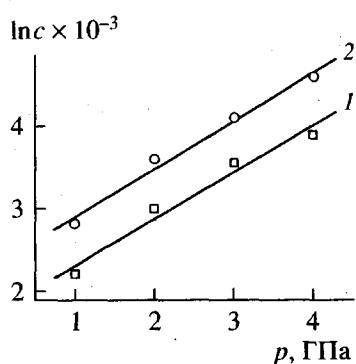


Рис. 4. Зависимость логарифма степени превращения от давления обработки при угле поворота наковален 200° (1) и 300° (2).

того же ПДФС, исходного ГФЦС и продукта реакции после воздействия давления и сдвига на ГФЦС. В ИК-спектре ГФЦС, который полностью соответствует спектру, описанному в работе [12], присутствуют две интенсивные полосы с частотами 1037 и 1125 см⁻¹ характерные для асимметричных колебаний дисилоксановой группировки в шестичленном цикле. В ПДФС, полученном как методом ТАП, так и неинициированной полимеризацией под давлением, эти полосы исчезают и появляется одна широкая полоса в интервале 1150–990 см⁻¹ (спектры 2 и 3).

Воздействие высокого давления и сдвига способствует аморфизации кристаллических полимеров или ухудшению их кристаллов [2]. Возможно, что частичная кристаллизация аморфного ПДФС протекает при динамическом прогревании в калориметре. ММ полимеров в модификации I, плавящихся в области 190–230°C, по данным работы [9] находятся в интервале 10⁵–10⁶ (средне-массовые). Можно утверждать, что в ходе деформирования при сжатии ГФЦС полимеризуется с

образованием ПДФС относительно высокой ММ. Площадь пика плавления линейно связана с конверсией ГФЦС.

Зависимость конверсии ГФЦС, вычисленная по изменению его теплоты плавления от угла поворота наковален при различных давлениях (рис. 3), имеет вид, типичный для химических реакций, протекающих при пластическом течении под высоким давлением. В таких процессах конверсия мономера увеличивается с ростом степени деформирования исходного вещества, а скорость накопления продукта и предельный его выход возрастают с повышением давления. Для этих процессов также характерна экспоненциальная зависимость скорости превращения реагентов от приложенного давления [2]. Конверсия ГФЦС возрастает с увеличением давления по такому же закону:

$$C_p = C_0 \exp(ap),$$

где C_p – глубина конверсии при данном давлении; p – давление, при котором проводили обработку; a – константа, равная 4.8×10^{-3} ГПа⁻¹ (рис. 4).

Твердофазная анионная полимеризация ГФЦС при нормальном давлении и 180°C протекает легче и дает более высокомолекулярный полимер на более дефектных кристаллах [9]. Полимер образуется на поверхности кристалла ГФЦС, реакция топохимическая и лимитируется транспортом мономера к активному центру. Полимеризация и кристаллизация ПДФС протекают раздельно и мономер дифундирует вдоль дефектов на границе раздела фаз полимера и кристаллического тримера [9].

Для анализа поведения ГФЦС в условиях давления и сдвига при комнатной температуре уместно сопоставить его с твердофазной полимеризацией при нормальных и высоких давлениях хорошо изученного акриламида ($T_{\text{пл}} = 84.5^\circ\text{C}$). Постполимеризация акриламида после облучения при нормальном давлении происходит с заметной скоростью при температурах выше 0°C. Реакция осуществляется на границе раздела фаз аморфного полимера и кристаллического мономера. Полимеризация акриламида инициируется на дефектах и дислокациях кристалла. В дефектных кристаллических образцах скорость реакции выше, чем в медленно выращенных кристаллах. Активный центр находится на поверхности кристалла, кристаллическая решетка затрудняет полимеризацию, но топохимически ее контролирует [13].

Давление увеличивает дефектность кристаллической решетки, но замораживает подвижность дефектов, которая возрастает при деформации. При этом температура плавления крис-

тальев повышается под давлением по закону Клейперона–Клаузуса с барическим коэффициентом ~0.2 град/МПа. Следовательно, если неинициированная полимеризация возможна, то давление и сдвиг будут одинаково стимулировать полимеризацию как ГФЦС, так и акриламида. Полимеризация акриламида при давлении и сдвиге протекает с автоускорением (в координатах выход полимера – угол поворота наковален). В случае ГФЦС эффект автоускорения отсутствует (рис. 3).

Полагают [1], что ускорение полимеризации акриламида обусловлено более высоким по сравнению с мономером пределом текучести образовавшегося полимера. Напряжение сдвига смеси акриламида и его полимера пропорционально массовой доле последнего. Однако многочисленные другие опыты с добавками соединений разной природы и пластичности не выявили зависимости скорости полимеризации акриламида от напряжения сдвига [14–16]. Нафталин, антрацен, пропионамид, изоморфный акриламиду, замедляли процесс полимеризации последнего, а SiO_2 , сажа, медь практически не оказывали влияние на процесс. Небольшие количества (до 20%) полимеров – ПЭТФ, ПП, поливинилциклогексана – не влияли на процесс, а уже около 5 мас. % ПЭ, добавленного в акриламид, приводили к резкому замедлению его полимеризации. При этом смесь сохраняла значение напряжения сдвига более пластичного компонента вплоть до содержания второго более жесткого компонента 40–60 мас. %. Это явление, видимо, более общее, чем влияние полиакриламида на напряжение течения его смеси с акриламидом, поскольку наблюдается и у минеральных веществ, например, при разложении бихромата аммония при давлениях 3.3–4.4 ГПа [17]. Следует, однако, отметить, что при большом (98 мас. %) содержании жесткого компонента выход продуктов реакции (например, превращения фенантрена или ацилперекисей) коррелирует с напряжением течения “матрицы” [18].

Причина аномального поведения акриламида, как можно предположить, заключается в особенностях взаимодействия решетки кристалла с полимером. Полимер, как полагают [16], прорастает в глубь решетки мономера. Об этом свидетельствует понижение $T_{\text{пп}}$ мономера почти на 30°C с ростом глубины полимеризации. Этот феномен аналогичен действию добавок, образующих твердый раствор с кристаллом акриламида при пострадикальной полимеризации. Они резко ускоряют процесс из-за искажения решетки при образовании твердого раствора [13]. В наших экспериментах $T_{\text{пп}}$ ГФЦС также снижается (рис. 5), хотя и в меньшей степени. При этом, как и для акриламида, падение

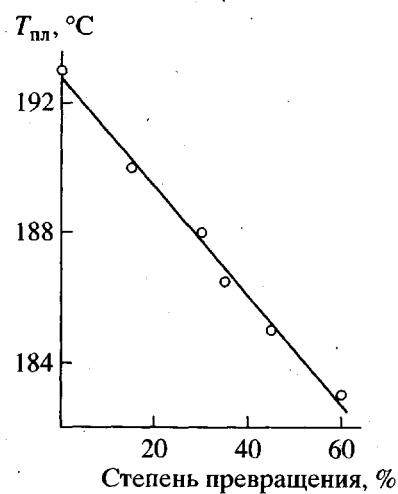


Рис. 5. Зависимость $T_{\text{пп}}$ мономера от степени превращения после обработки при давлении 2 ГПа.

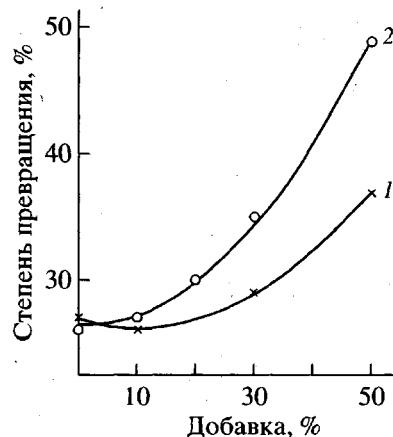


Рис. 6. Зависимость степени превращения ГФЦС от содержания Cu (1) и ПЭНП (2) в исходных образцах после обработки под давлением 2 ГПа и угле поворота наковален 200°.

линейно связано со степенью превращения мономера.

Однако в противоположность акриламиду, полимеризация ГФЦС не только не ускоряется в процессе полимеризации, но и иначе реагирует на изменение механических и электрофизических характеристик реакционной смеси при введении добавок. Для сопоставления были выбраны два типа добавок: ПЭ, резко замедляющий полимеризацию и препятствующий достижению высоких предельных выходов полиакриламида (например, 10 мас. % ПЭ снижают предельный выход полиакриламида с 65 до 20% [16]), и медь, в присутствии которой скорость превращения акриламида не изменяется, но предельный выход полимера увеличивается на 10–15% [15]. На рис. 6 приведены

зависимости выхода полимера от содержания добавок в исходном ГФЦТС. Видно, что при концентрации добавок до 15 мас. % они практически не влияют на полимеризационный процесс. При большем содержании и медь, и ПЭ способствуют более быстрому протеканию полимеризации.

Столь сильное различие в поведении акриламида и ГФЦТС в присутствии ПЭ является свидетельством того, что механизмы полимеризации в этих веществах различаются. Очевидно, что изменение напряжения течения смеси при введении добавки не играет существенной роли в процессе полимеризации как акриламида, так и ГФЦТС. Следует отметить, что при повышении давления растут температура плавления и температура стеклования полимеров [19].

Не игнорируя влияния механических характеристик деформируемой системы на ее реакционную способность в твердом состоянии, следует скорее всего обратить внимание на изменение электрофизического состояния реагирующей системы. В ходе превращения мономера и деформирования системы появляются новые межфазные границы, сохраняется высокая концентрация дислокаций и дефектов. Давление и сдвиг способствуют дроблению и перемещению кристаллических зерен и межзеренных поверхностей и переносу зарядов между ними [2, 20]. Механоэмиссия электронов и ионов в процессе деформирования известна [21, 22]. При этом зерна в процессе деформирования превращаются в "активное" твердое тело со структурно нестабильными расположениями элементов решетки и отличаются повышенными значениями свободной энталпии. Отклонения от трехмерного периодического расположения элементов решетки настолько сильны, что достигается степень разупорядоченности, близкая к аморфной [21]. Структурные дефекты являются ловушками электронов. На границе раздела возникает отрицательный заряд за счет захвата электронов, находящихся в возбужденном состоянии.

Появление второго компонента в реакционной системе, в которой в процессе пластического течения в твердом состоянии происходит интенсивное дробление кристаллической фазы, способствует образованию протяженной межфазной границы, на которой формируются двойные электрические слои, т.е. зарядовые состояния. Повлиять на такие состояния можно либо меняя физическую природу добавок, либо проводя обработку под давлением в присутствии магнитного и электрического полей. В случае акриламида магнитное поле напряженностью 4 кЭ практически не влияет на полимеризацию. После обработки ГФЦТС под давлением 2 ГПа в присутствии маг-

нитного поля пик плавления мономера не изменяется, и обнаружить в образцах полимер не удалось.

Таким образом, различие в механизмах полимеризации акриламида и ГФЦТС в твердом состоянии при сжатии и тангенциальных напряжениях очевидно. Как указывалось выше, акриламида полимеризуется по свободнорадикальному механизму. Поведение ГФЦТС в этих условиях свидетельствует о другом – ионном механизме раскрытия цикла, который осуществляется, например, посредством механоэлектронов, захваченных полярной связью $-Si-O-$ или ароматическим кольцом. Ион-радикалы далее распадаются и эволюционируют как по свободнорадикальному, так и по ионному механизмам. Процесс эволюции механоэлектронов аналогичен превращениям вторичных электронов при радиационном облучении [23]. Такую аналогию неоднократно отмечали (например, в работах [20, 22]). Влияние добавок и наложенного магнитного поля указывают на то, что в процессе полимеризации ГФЦТС участвуют зарядовые состояния (электроны и ионы), образующиеся в результате разделения и движения поверхностей при деформировании в условиях сильного сжатия. Магнитное поле в силу своей слабой энергии не может оказывать непосредственного влияния на решеточную структуру твердого тела; его эффект может существенно отразиться на поведении зарядов в веществе, в том числе и на направлении mechanотоков свободных электронов.

Рекомбинация зарядов – процесс существенно более быстрый, чем гибель свободных радикалов, в том числе и при пластическом деформировании под давлением. Наложение магнитного и электрического полей способствует упорядоченному движению зарядов, их выходу из объема или их гибели, не влияя на свободные радикалы, продукты превращения ион-радикалов. Следовательно, мономер, полимеризующийся по ионному механизму, должен быть более чувствителен к наложению магнитного поля, чем мономер, полимеризующийся по свободнорадикальному механизму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жаров А.А. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 236.
2. Жорин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 559.
3. Зеленецкий А.Н., Жорин В.А., Жорина Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 762.

4. Жорина Л.А., Владимиров Л.В., Кнуянец М.И., Жорин В.А., Зеленецкий А.Н. // Докл. АН СССР. 1991. Т. 320. № 2. С. 374.
5. Григорьев Т.Ф., Ворсина И.А., Баринова А.П., Болдырев В.В. // Докл. АН СССР. 1995. Т. 341. № 1. С. 66.
6. Вольева В.Б., Прокофьев А.И., Жорин В.А., Прокофьева Т.И., Белоостоцкая Н.С., Комиссарова Н.Л., Кармилов А.Ю., Еришев В.В. // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 1. С. 16.
7. Бузин М.И., Квачев Ю.П., Свистунов В.С., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 1. С. 66.
8. Овчинников Ю.А., Стручков Ю.Т., Бузин М.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 430.
9. Buzin M.I., Gerasimov M.V., Obolonkova E.S., Papkov V.S. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1997. V. 35. P. 1973.
10. Hyde J.F., Frevel L.K., Nutting H.S., Petrie P.S., Purcell M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 488.
11. Папков В.С., Герасимов М.В., Бузин М.И., Ильина М.Н., Казарян Л.Г. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1687.
12. Попков К.К., Ефремова А.А., Бирюкова Н.М. // Спектры и хроматограммы элементоорганических соединений. М.: Химия, 1976. Вып. 2.
13. Брук М.А. Успехи химии полимеров / Под ред. Роговина З.А. М.: Химия, 1966. С. 78.
14. Казакевич А.Г., Жаров А.А., Ямпольский П.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 6. С. 1404.
15. Жорин В.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 202.
16. Жорин В.А., Исаев А.Ф., Туманов В.В., Сапрыйгин О.Н., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1597.
17. Зубова Е.В., Апарников Г.Л. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 215. № 5. С. 1150.
18. Zharov A.A. // High Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. CRC Press, 1993. P. 265.
19. Айнбinder С.А., Тюнина Э.Л., Цируле К.Н. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. С. 52.
20. Бутягин П.Ю. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031.
21. Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972.
22. Барамбийм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
23. Пищеглазов С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.

Hexaphenylcyclotrisilane Polymerization During Plastic Flow Under High Pressure

V. A. Zhorin*, V. S. Svistunov, A. N. Zelenetskii**, and I. S. Reshetnikov****

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

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

Abstract—The phenomenon of hexaphenylcyclotrisilane polymerization during plastic flow under high pressure was observed for the first time. Dependence of the degree of monomer conversion on the deformation and pressure was established. The effect of various inert additives modifying the mechanical and electrophysical parameters of the deformed system was studied. Application of a magnetic field terminates the process of the hexaphenylcyclotrisilane polymerization, in contrast to the case of acrylamide polymerization proceeding by the free-radical mechanism insensitive to the external field.