

Дюжикова Юлия Станиславовна

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ СО СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ
СИЛСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ЯДРАМИ В КАЧЕСТВЕ РАЗВЕТВЛЯЮЩИХ ЦЕНТРОВ

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН).

Научный руководитель: **Музафаров Азиз Мансурович**

доктор химических наук, академик РАН, главный научный сотрудник Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН

Официальные оппоненты: **Бермешев Максим Владимирович**

доктор химических наук, доцент, заведующий Лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

Лахтин Валентин Георгиевич

доктор химических наук, начальник Лаборатории германийорганических соединений Государственного научно-исследовательского института химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва**

Защита состоится « 9 » июня 2022 года в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01) в Институте Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.116.01 (Д 002.085.01)

доктор химических наук

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Основные задачи, которые решает современная полимерная химия – создание макромолекулярных систем с комплексом заданных полезных свойств. Это связано с возросшими потребностями в получении материалов нового поколения. Хорошо известно, что структурная архитектура макромолекулы определяет свойства полимера. Среди огромного разнообразия макромолекулярных структур выделяют большой класс разветвлённых высокомолекулярных соединений, таких как дендримеры, звездообразные полимеры (**ЗП**), сверхразветвлённые полимеры и полимерные щетки. В силу своих структурных особенностей разветвленные полимеры имеют совершенно другие характеристики, отличные от их линейных аналогов. В результате средний размер таких макромолекул значительно меньше, чем размер линейных полимеров с тем же самым количеством сегментов

В свою очередь **ЗП** - это пример разветвленных полимерных структур четко контролируемой молекулярной архитектуры. Макромолекулы таких полимеров представляют собой совокупность линейных фрагментов – «лучей», исходящих из центральной точки ветвления, называемой «ядром». Ядром может быть атом, молекула или макромолекула. Это обширный класс полимеров в силу особенностей своего строения характеризуются рядом уникальных свойств, делающих их весьма перспективными для использования в различных областях науки и техники. **ЗП** уже зарекомендовали себя в качестве смазок и поверхностно-активных веществ, добавок к маслам и топливным материалам, модификаторов вязкости; они также могут использоваться для транспортировки лекарственных веществ и др.

Макромолекулы таких полимеров в дальнейшем могут быть классифицированы в зависимости от природы и структуры мономера, от порядка распределения полимерных лучей, а также от химической структуры и природы ядра.

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию подобных структур, существует лишь считанное количество статей, в которых описывается синтез и свойства **ЗП**, в которых все составные части – «лучи» и «ядро» – силоксановой природы. В литературе описаны в основном **ЗП**, молекулы которых содержат силоксановый фрагмент только в качестве одной из составляющих. Интерес к таким системам обуславливается комплексом их уникальных свойств: высокой тепло- и морозостойкостью, гидрофобностью, биоинертностью и малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур. Сейчас в промышленности имеют широкое применение разветвленные полидиметилсилоксаны (**ПДМС**). Эти соединения используются в приборах и механизмах как охлаждающие и

демпфирующие жидкости, в качестве дисперсионных сред и в составе низкотемпературных масел и смазок. Однако, разветвленные силоксаны, полученные классическими методами синтеза, могут содержать наряду с молекулами различной степени разветвленности и молекулы чисто линейного строения. Сложность состава таких полимеров, а также трудности, связанные с воспроизводимостью их синтеза – это основные причины того, что молекулярные характеристики и свойства, разветвленных ПДМС исследованы менее полно по сравнению с их линейными аналогами. В этой связи, получение звездообразных ПДМС с узким молекулярно-массовым распределением, как моделей, и изучение их свойств представляется актуальной задачей химии силиконов.

Цель работы заключается в синтезе и исследовании новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами в качестве разветвляющих центров

Для достижения поставленной цели необходимо было **решить** следующие задачи:

- Разработать единую схему синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами
- Исследовать влияние таких параметров как:
 - размер и стереорегулярность ядра,
 - природа органического заместителя при атоме кремния в ядре,
 - длина ПДМС-луча на свойства звездообразных полимеров на реологические и термические свойства
- Провести оценку перспектив практического применения новых звездообразных силоксанов

Научная новизна полученных результатов. Впервые были синтезированы и описаны звездообразные ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами. Исследованы термические и реологические свойства полученных ЗП.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке подхода к синтезу модельного ряда звездообразных ПДМС с целью установления взаимосвязи структура-свойства и сравнении их свойств с классическими линейными аналогами.

Практическая значимость работы. Разработан способ синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами различного строения с высоким выходом. Были проварьированы различные структурные параметры ЗП, определены реологические и термические свойства. Проведена оценка перспектив практического применения.

Методология и методы исследования заключалась в синтезе ряда **ЗП**, отличающихся размером, стереорегулярностью и органическим заместителем при атоме кремния в ядре, а также длиной и количеством лучей. Последующий анализ полученных **ЗП** методами: ДСК, ТГА, реометрией и вискозиметрией в растворе позволили выявить влияние структуры макромолекулы звездообразного ПДМС на его свойства.

На защиту выносятся:

- Разработка условий синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами.
- Совокупность данных о взаимосвязи структуры и физико-химических свойств, синтезированных **ЗП** со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами.
- Оценка перспектив практического применения новых звездообразных ПДМС.

Достоверность результатов исследования обеспечивалась использованием синтетических методов, хорошо контролируемых на каждой из стадий предложенной синтетической схемы с использованием приборов и измерительных средств необходимой точности и многократным воспроизведением (повторением) всех представленных в работе экспериментов. **Высокая степень достоверности** полученных результатов была подтверждена комплексным применением физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ТГА, ДСК, реометрии и вискозиметрии в растворе, также опубликованием результатов работы в профильных высокорейтинговых журналах. Основные результаты работы прошли рецензирование международными экспертами.

Апробация работы. Основные результаты доложены на школе-конференции для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (с международным участием) (Москва, 2021); XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Moscow, 2018); IV Всероссийской конференции с международным участием «IV Российский день редких земель» (Москва, 2018); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and supramolecular architectures and materials: multifunctional materials and structures» (МАН-17) (Сочи, 2017); X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» II школы-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017); VI Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2016).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях, включенных в перечень ВАК и в 6 тезисах докладов.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе научной литературы, постановке задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, анализе, структурировании и обобщении полученных результатов, написании статей, подготовки докладов и выступления на конференциях. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2016-2022 гг.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка используемой литературы. Материал изложен на 168 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 7 таблиц, список цитируемой литературы включает 174 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Литературный обзор

В литературном обзоре изложены основные сведения по звездообразным полимерам, основным методам их сборки и синтетическим подходам. Проанализированы публикации, посвященные синтезу **ЗП**, имеющие в своей структуре силоксановые составляющие – ядро или лучи, а также **ЗП**, имеющие как ядро, так и лучи силоксановую природу. В заключении обзора были поставлены задачи для диссертационного исследования.

Экспериментальная часть

В экспериментальной части описаны условия синтеза исходных компонентов – ядра и лучей, а также **ЗП**. Описаны методы и оборудование, использованные для исследования физико-химических свойств **ЗП**.

Обсуждение результатов

1. Синтез разветвляющих органосилсесквиоксанных центров

Как следует из литературного обзора, при большом разнообразии **ЗП**, использование стереорегулярных разветвляющих центров в литературе в настоящее время не описано. С этой точки зрения в качестве нового разветвляющего центра ветвления могут выступать стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны, которые сочетают в себе стереоспецифичность и гибкость силоксанового остова. Уникальность таких соединений заключается в том, что их можно получать с высоким выходом различного размера и различной функциональности, а также в возможности регулировать их строение (как выбор органического заместителя, так и пространственной изомерии).

1.1. Синтез стереорегулярных органоцикლოსилесквиоксанов с гидридными функциональными группами

Для синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксанов в качестве ядер были использованы уникальные стереорегулярные органоцикლოსилесквиоксаны, которые были получены (Рисунок 1) из соответствующих металлосилоксановых прекурсоров.

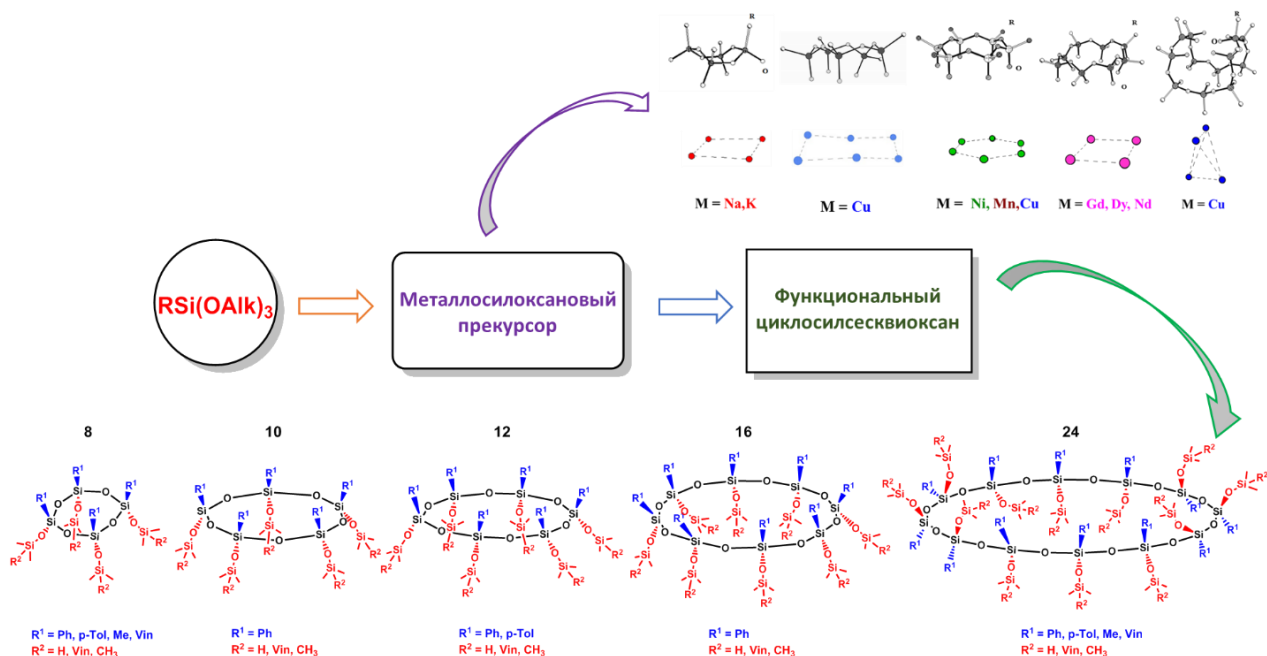


Рисунок 1 - Общая схема синтеза стереорегулярных органоцикლოსилесквиоксанов различного размера

Молекулы, которых имеют четкую пространственную структуру и содержат один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических фрагмента, связанных с ионной матрицей, содержащей от 3 до 10 ионов металлов. В зависимости от используемого катиона металла можно получать циклы различного размера (Рисунок 2).

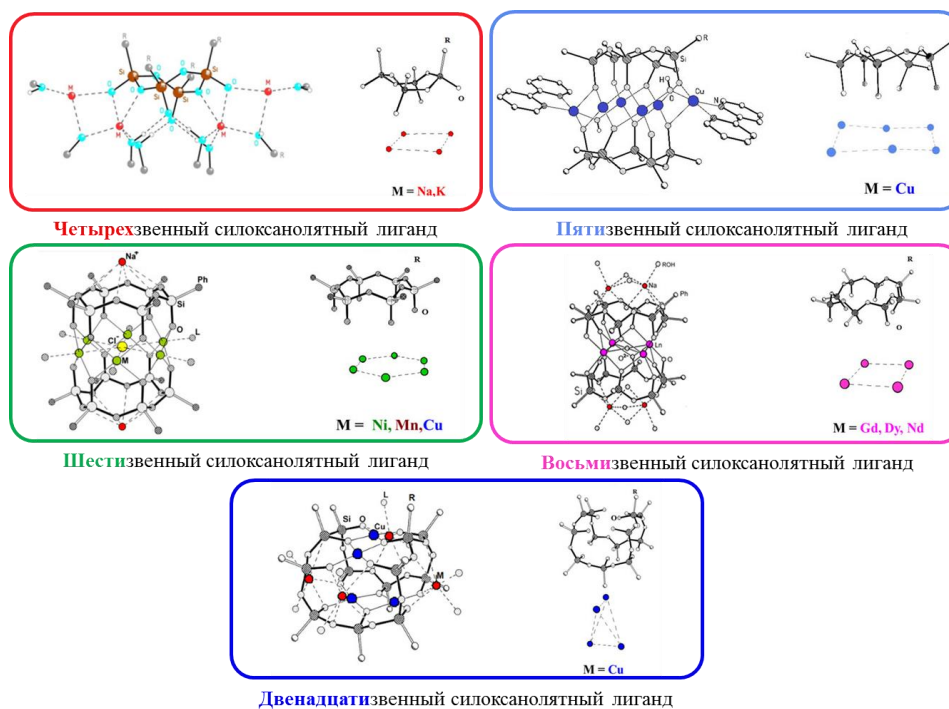


Рисунок 2 - Структуры полиэдрических органометаллосилоксанов, типы силоксанолятных лигандов и матрица из ионов металлов в полиэдрических металлосилоксанах

По известным и ранее отработанным методикам были получены стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны различного строения с высокими выходами (Таблица 1).

Таблица 1 - Общая таблица выходов, синтезированных органометаллосилоксанов, органоциклосилоксанполиолов и органоциклосилсесквиоксанов

Название соединений	Выход, %
1	2
Органометаллосилоксаны	
<i>цис</i> -тетраметилциклотетрасилоксанолят калия	73
<i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия	90
<i>цис</i> -тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия	79
<i>цис</i> -тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия	92
полиэдрический <i>цис</i> -никель/натрий-фенилсилоксан	69
полиэдрический <i>цис</i> -диспрозий/натрий-фенилсилоксан	59
полиэдрического трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -медь/натрий-фенилсилоксан	69
Органоциклосилоксанполиолы	
<i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксантетраол	77
<i>цис</i> -тетратолилциклотетрасилоксантетраол	81*
<i>цис</i> -гексафенилциклогексасилоксангексаол	78
трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -додекафенилциклододекасилосанододекаол	62
Органоциклосилсесквиоксаны	
<i>цис</i> -тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	87
<i>цис</i> -тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	63

1	2
смесь изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана	90*
<i>цис</i> -тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	53*
<i>цис</i> -пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан	97*
<i>цис</i> -гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан	73
<i>цис</i> -окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан	82*
трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -додека[фенил(диметилсилокси)]циклододекасилоксан	75
октакис(диметилсилокси)октасилсескквиоксанный кубан	60

* Впервые получено в рамках диссертационного исследования.

1.2 Реакция изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

Для исследования влияния стереорегулярности ядра на свойства ЗП, нами была изучена реакция изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана с получением смеси изомеров. Реакцию вели в блоке в присутствии сульфокатионной смолы (Amberlyst 15) при 70°C в течение 4 часов (Рисунок 3).

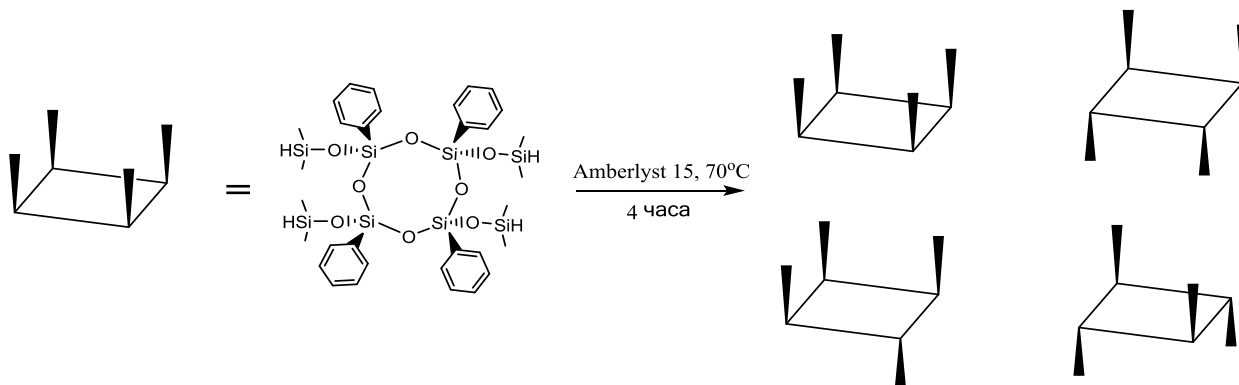


Рисунок 3 - Общая схема изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана

Строение состава смеси изомеров были установлены с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В качестве подтверждения структуры приведен ^1H ЯМР-спектр (Рисунок 4).

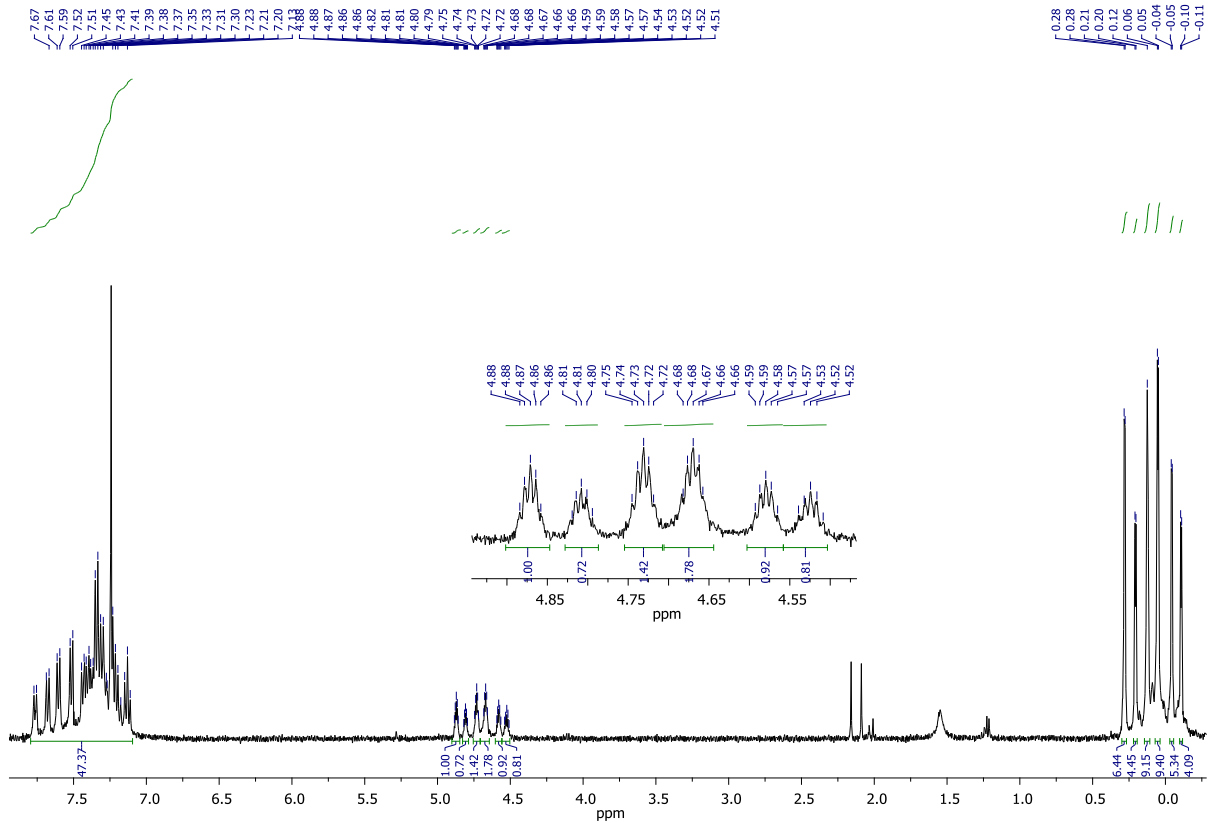


Рисунок 4 - ^1H ЯМР - спектр смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана

На ^1H ЯМР-спектре смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана представлены сигналы протонов фенильной группы в области 7.67-7.13 ppm, сигналы протонов диметилсилокси группы в области 4.88-4.52 ppm, и сигналы протонов диметильных фрагментов диметилсилокси группы в области 0.28- -0.11 ppm.

1.3 Синтез октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана

В качестве известного, «классического», центра ветвления для ЗП был использован октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксан. Синтез проводили в две стадии по известной методике (Рисунок 5). Структура полученного соединения была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

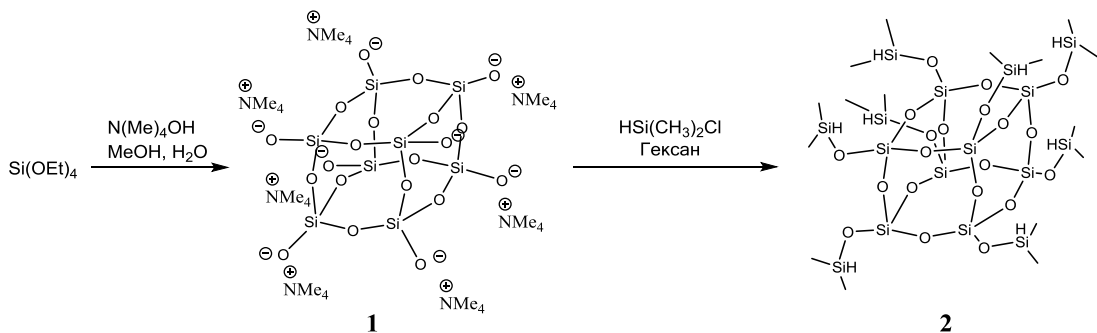


Рисунок 5 - Схема синтеза октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана

Таким образом нами был получен ряд различных разветвляющих центров для синтеза новых **ЗП**, а именно органоциклосилсесквиоксаны различного строения и полициклический кубан (Рисунок 6).

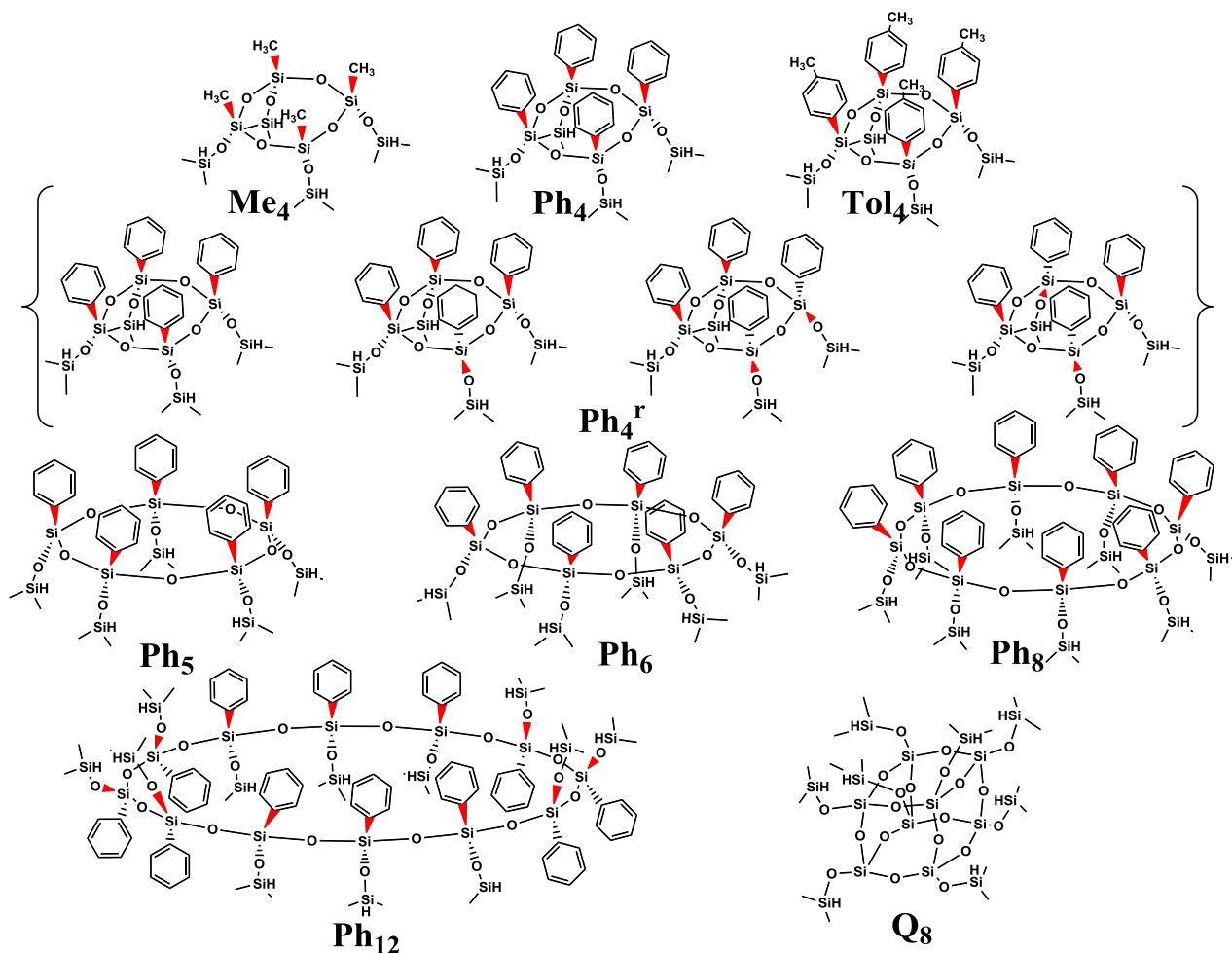


Рисунок 6 - Все виды циклических разветвляющих центров, использованных для синтеза звездообразных полидиметилсилоксанов

2. Синтез монофункциональных ПДМС-лучей.

Полидиметилсилоксановые лучи были синтезированы методом живой анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в присутствии инициатора *n*-BuLi, с последующим блокированием винилдиметилхлорсиланом (Рисунок 7).

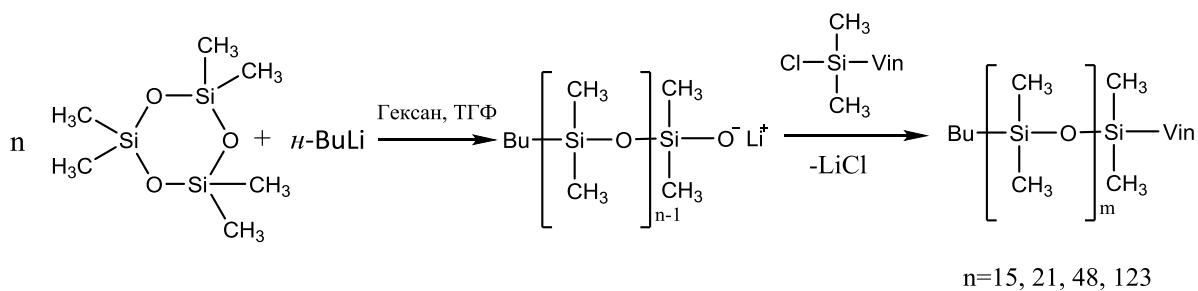


Рисунок 7 - Общая схема синтеза ПДМС-лучей методом живой анионной полимеризацией

Так были получены с высоким выходом (80-95%) монофункциональные ПДМС-лучи с $n = 15, 21, 48$ и 123 и узким ММР (Таблица 2, Рисунок 8).

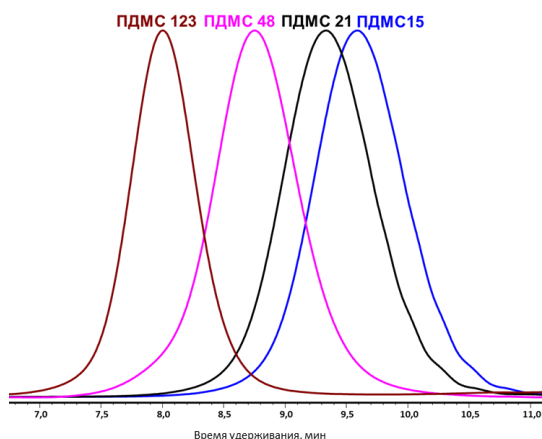


Рисунок 8 - ГПХ кривые ПДМС-лучей

Таблица 2 - Молекулярно-массовые характеристики ПДМС-лучей

Образец	$M_n^{\text{ЯМР}}$, кДа	$M_n^{\text{ГПХ}}$, кДа	$M_w^{\text{ГПХ}}$, кДа	PDI	Выход, %
ПДМС-15	1.3	2.4	2.7	1.13	95
ПДМС-21	1.7	3	3.4	1.13	80
ПДМС-48	3.7	4.9	5.6	1.16	90
ПДМС-123	9.3	11	12	1.08	92

Таким образом для исследования влияния длины луча был синтезирован ряд монофункциональных линейных ПДМС с узким ММР и высоким выходом.

3. Синтез звездообразных ПДМС полимеров

Для получения новых звездообразных ПДМС нами был выбран метод «grafting-onto» (Рисунок 9).

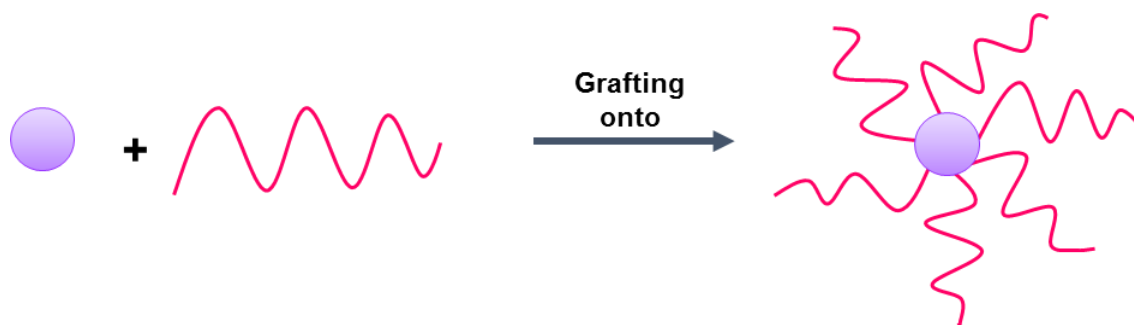


Рисунок 9 - Общая схема синтеза звездообразных полимеров методом "grafting-onto"

Данный подход позволяет получать высокомолекулярные соединения, которые обладают самым высоким уровнем структурного контроля, поскольку ядро и лучи **ЗП** могут быть синтезированы и охарактеризованы отдельно, еще до получения целевого продукта. В данном подходе была использована реакция гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда в толуоле (Рисунок 10).

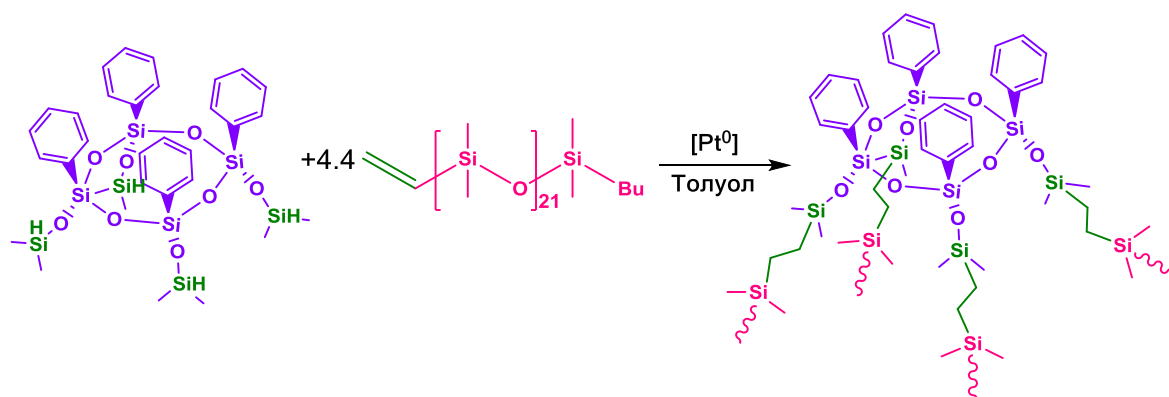


Рисунок 10 - Схема синтеза звездообразного полимера **Ph4-21**

Основное преимущество данной реакции заключается в том, что при этом удается избежать протекания побочных реакций. Процесс очистки полимера заключается только в удалении избытка исходного ПДМС-луча. Выделение **3П** проводили методом препаративной гель-проникающей хроматографии, в качестве элюента был использован толуол.

Для изучения влияния размера ядра нами был получен ряд полимеров **Ph4-21**, **Ph5-21**, **Ph6-21**, **Ph8-21**, **Q8-21** и **Ph12-21**, отличающихся, как размером ядра (циклической составляющей), так и количеством лучей (при одинаковой длине луча). Полимеры **Ph8-21** и **Q8-21** содержат в своей молекуле одинаковое количество лучей, но отличаются структурой ядра - в случае **Ph8-21** в качестве центра ветвления был использован *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан, а в случае **Q8-21** октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксан (Таблица 3, Рисунок 11).

Влияние длины ПДМС-луча нами изучалось на ряде полимеров **Ph4-15**, **Ph4-21**, **Ph4-48** и **Ph4-123**, молекулы которых имеют один и тот же разветвляющий центр - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан, но отличаются по длине ПДМС-луча ($n = 15, 21, 48$ и 123) (Таблица 3, Рисунок 11).

Для изучения влияния стереорегулярности и органического заместителя у атома кремния в цикле был получен ряд полимеров **Phr4-15**, **Me4-15**, **Ph4-15** и **Tol4-15**, отличающиеся органическим заместителем при атоме кремния и стереорегулярностью циклического составляющего, ядра, (полимеры **Ph^r4-15** и **Ph4-15**) (Таблица 3, Рисунок 11).

Таблица 3 - Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимеров

Образец	$M_n^{ЯМР}$, кДа	$M_n^{ГПХ}$, кДа	$M_w^{ГПХ}$, кДа	PDI	Выход, %
1	2	3	4	5	6
Tol₄-15	5.9	7.9	8.9	1.13	98
Ph₄-15	5.9	6.7	7.6	1.14	96

1	2	3	4	5	6
Me ₄ -15	5.5	6.6	7.1	1.08	91
Ph ^r ₄ -15	5.9	6	6.7	1.11	91
Ph ₄ -21	7.6	11.3	12.7	1.12	72
Ph ₅ -21	9.5	11.5	13.3	1.16	73
Ph ₆ -21	11.4	15.8	17.5	1.11	96
Ph ₈ -21	15.2	15.9	17.1	1.09	67
Q ₈ -21	14.6	17	19.2	1.13	86
Ph ₁₂ -21	22.8	21.3	22.9	1.07	81
Ph ₄ -48	15.6	16.8	18	1.07	83
Ph ₄ -123	37.8	33.2	35.4	1.07	98

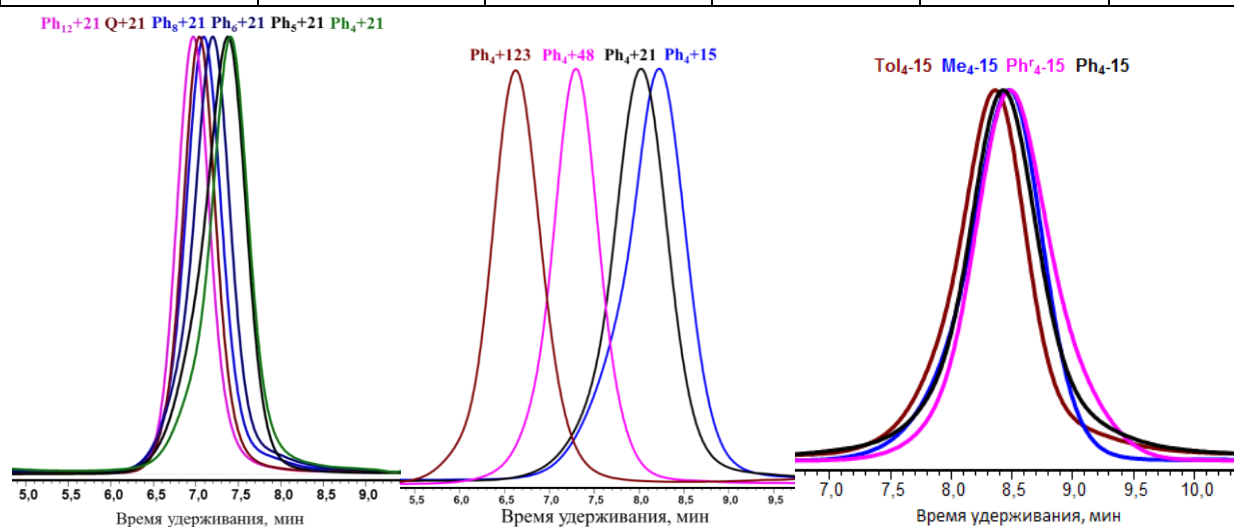


Рисунок 11 - ГПХ-кривые звездообразных полимеров

В результате нами был синтезирован и полностью охарактеризован представительный ряд новых силоксановых ЗП с узким ММР и высокими выходами (67-98%) для установления взаимосвязи структура-свойства для этой группы звездообразных объектов.

4. Термические свойства звездообразных полимеров

Основные результаты исследования ДСК и ТГА представлены таблице 4.

Таблица 4 - Термические свойства линейных и звездообразных полимеров

Образец	T _{ст} , °C	T _{хк} , °C	T _{пл} , °C	T _д ^{5%} , °C		M, мас. %	
				воздух	аргон	воздух	аргон
1	2	3	4	5	6	7	8
ПДМС-15	-133	-83	-60	234	281	43	4
ПДМС-21	-132	-88	-55	281	280	49	4
ПДМС-48	-129	-91	-51(-39)*	353	353	38	7

1	2	3	4	5	6	7	8
ПДМС-123	-127	-87	-45(-33)*	410	491	24	28
Tol₄-15	-124	-	-	357	439	20	16
Ph₄-15	-123	-	-	331	410	43	11
Me₄-15	-123	-	-	322	413	46	9
Ph₄^r-15	-122	-	-	337	420	50	13
Ph₄-21	-123	-	-	328	391	36	27
Ph₅-21	-124	-	-	349	327	40	23
Ph₆-21	-124	-	-	335	413	32	10
Ph₈-21	-124	-	-	328	424	10	9
Q₈-21	-125	-	-	342	394	45	23
Ph₁₂-21	-124	-	-	364	410	29	52
Ph₄-48	-125	-	-	348	401	43	9
Ph₄-123	-125	-85	-48(-40)*	366	433	53	11

*Бимодальный пик плавления.

На рисунке 12 представлены кривые ДСК для ряда полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, согласно полученным данным во всех ЗП наблюдается полное подавление процесса кристаллизации луча ПДМС-21 (Таблица 4, Рисунок 12).

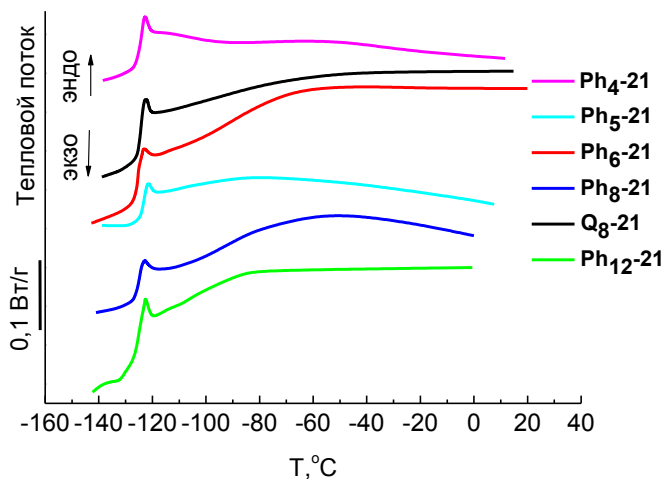


Рисунок 12 - Кривые ДСК для полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** при скорости нагревания 10°C/мин

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123°C, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 12).

На рисунке 13 представлены кривые ДСК для ряда полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**, согласно полученным данным в полимерах **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** наблюдается

полное подавление процесса кристаллизации лучей **ПДМС-15**, **ПДМС-21** и **ПДМС-48**. И лишь в полимере **Ph₄-123** кристаллизация ПДМС-луча с $n = 123$ сохраняется. Так на кривой ДСК полимера **Ph₄-123** присутствует скачок теплоемкости при температуре стеклования (-125°C), экзотермический пик холодной кристаллизации (-85°C) и бимодальный эндотермический пик плавления ($-48/-40^{\circ}\text{C}$).

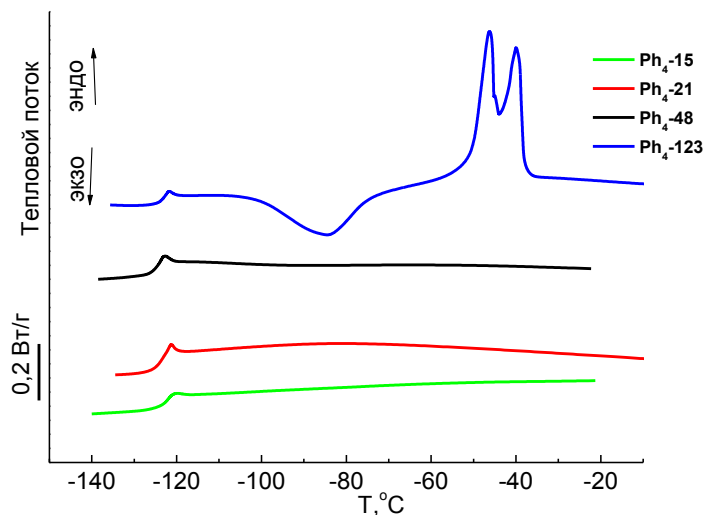


Рисунок 13 - Кривые ДСК для полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123** при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123°C , что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 13).

На рисунке 14 представлены кривые ДСК для ряда полимеров **Me₄-15**, **Ph₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄-15**, согласно полученным данным во всех **ЗП** наблюдается полное подавление процесса кристаллизации луча **ПДМС-15**.

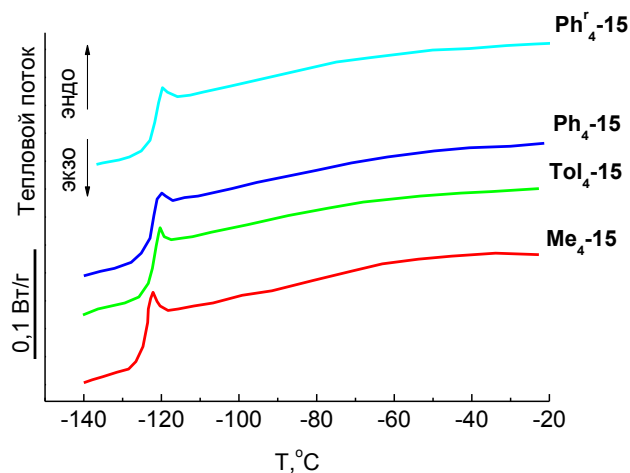


Рисунок 14 - Кривые ДСК для полимеров **Me₄-15**, **Ph₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄^r-15** при скорости нагревания 10 °С/мин

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -124 до -122°С, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 14).

Данные ТГА полученные для всех **ЗП** представлены в таблице 4 и говорят о повышении термической и термоокислительной стабильности **ЗП** по сравнению с исходными лучами, температуры начала деструкции в аргоне и на воздухе лежат в температурных пределах характерных для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы.

Таким образом, термическая и термоокислительная стабильность **ЗП** сопоставима с линейными аналогами той же молекулярной массы. По данным ДСК для всех полученных **ЗП** наблюдается подавление процесса кристаллизации вплоть до образца **Ph₄-123** с длиной луча в 123 диметилсилоксановых звеньев для которого явление кристаллизации наблюдалось в полной аналогии с линейным аналогом. Учитывая тот факт, что для подавления кристаллизации в линейных ПДМС вводится 8-15 мол.% сополимерных звеньев, подавление кристаллизации за счет введения циклических фрагментов эффективнее более чем в четыре раза.

5. Реологические свойства звездообразных полимеров

В растворе

Полученные значения характеристической вязкости **ЗП** и их линейных аналогов, а также рассчитанные величины степени ветвления представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Реологические свойства звездообразных полимеров в растворе

Образец	$[\eta]$, зв/лин	Степень ветвления, g
Tol ₄ -15	0.047 / 0.1	0.47
Ph ₄ -15	0.049 / 0.091	0.54
Me ₄ -15	0.054 / 0.086	0.63
Ph ₄ ^r -15	0.044 / 0.083	0.53
Ph ₄ -21	0.054 / 0.091	0.6
Ph ₅ -21	0.057 / 0.107	0.53
Ph ₆ -21	0.067 / 0.122	0.55
Ph ₈ -21	0.063 / 0.16	0.42
Q ₈ -21	0.064 / 0.17	0.44
Ph ₁₂ -21	0.066 / 0.2	0.32
Ph ₄ -48	0.095 / 0.163	0.58
Ph ₄ -123	0.255 / 0.27	0.94

На рисунке 15 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

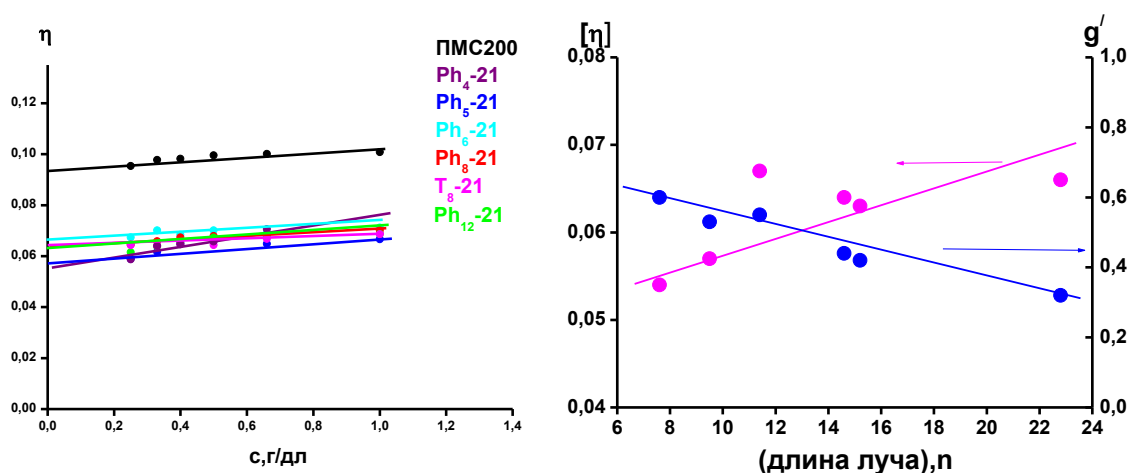


Рисунок 15 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** в гептане

Как видно из представленных данных (Таблица 5, Рисунок 15), полимеры **Ph4-21**, **Ph5-21**, **Ph6-21**, **Ph8-21**, **Q8-21** и **Ph12-21** имеют небольшие значения характеристической вязкости (лежат в интервале 0.054-0.067) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что может свидетельствовать о достаточно плотной упаковке макромолекулы **ЗП** в растворе.

Для количественного описания влияния структуры **ЗП** на его поведение в растворе используется «коэффициент ветвления» $g' = [\eta]_{зв} / [\eta]_{лин}$. Из рисунка 15 видно, что с увеличением ММ **ЗП** наблюдается возрастание характеристической вязкости (от 0.054 до 0.066), и уменьшение коэффициента ветвления (с 0.6 до 0.32).

На рисунке 16 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов **Ph4-15**, **Ph4-21**, **Ph4-48** и **Ph4-123**, в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

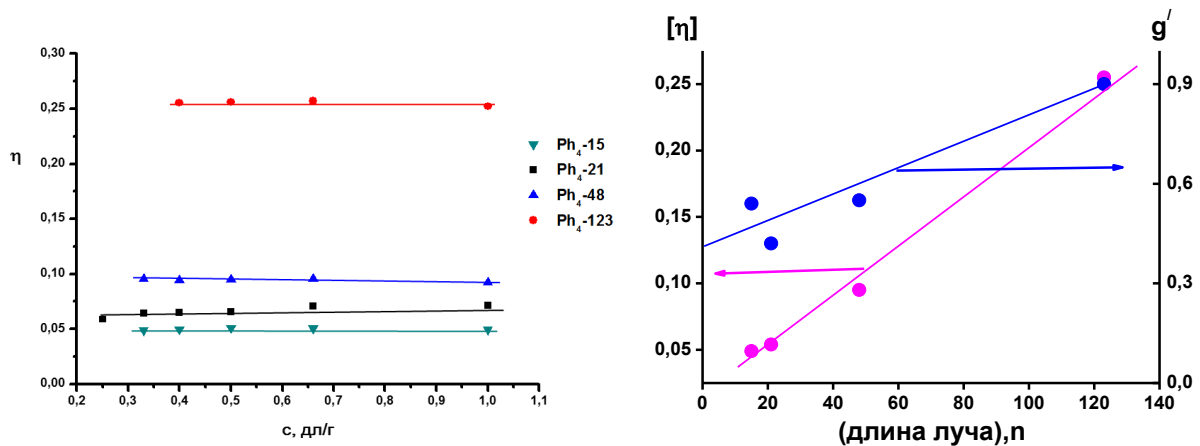


Рисунок 16 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph4-15**, **Ph4-21**, **Ph4-48** и **Ph4-123** в гептане

Из рисунка 16 видно, что с увеличением длины ПДМС-луча **ЗП** наблюдается возрастание как характеристической вязкости (от 0.044 до 0.255), так и коэффициента ветвления (0.42 до 0.49), т.е. наблюдается приближение к свойствам линейных аналогов.

На рисунке 17 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов полимеров **Ph4-15**, **Me4-15**, **Ph4-15** и **Tol4-15**, в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

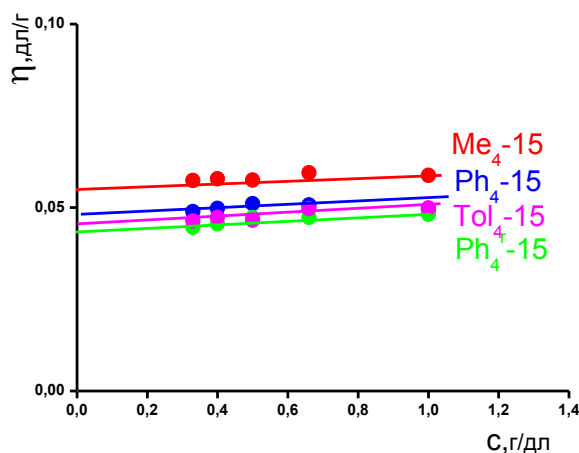


Рисунок 17 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15** в гептане

Как видно из представленных данных (Таблица 5, Рисунок 17), полимеры **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15** имеют небольшие значения характеристической вязкости (лежат в интервале 0.044-0.054) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что может свидетельствовать о достаточно плотной упаковке макромолекулы **ЗП** в растворе.

В расплаве

Результаты реологического исследования **ЗП** в расплаве представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Реологические свойства звездообразных полимеров в расплаве

Образец	η, Па*с	E _a , кДж/моль
Tol ₄ -15	0.080	16
Ph ₄ -15	0.081*	16
Me ₄ -15	0.073	16
Ph ₄ ^r -15	0.080	17
Ph ₄ -21	0.14	17
Ph ₅ -21	0.11	16
Ph ₆ -21	0.15	16
Ph ₈ -21	0.2	17
Q ₈ -21	0.14	16
Ph ₁₂ -21	0.22	19
Ph ₄ -48	0.18	16
Ph ₄ -123	2.5**	15

*Для линейного аналога η = 0.78 Па*с **Для линейного аналога η = 4.57 Па*с

На рисунке 18 показаны кривые течения для **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, как видно вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом размера ядра, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП. Однако для полимера **Q₈-21** мы видим уменьшение вязкости по сравнению с полимером **Ph₈-21**. По-видимому, это связано с отсутствием в своей структуре полимера **Q₈-21** фенильных групп, которые способны к π - π стэкингу, увеличивающему межмолекулярное взаимодействие ЗП при использовании стереорегулярного циклического разветвляющего центра *цис*-структуры.

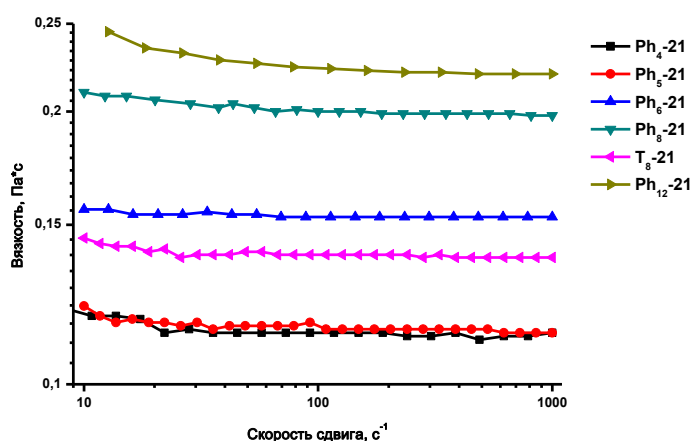


Рисунок 18 - Кривые течения для **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль, и лишь для полимера **Ph₁₂-21** поднимается до значения в 19 кДж/моль, это можно объяснить тем, что ядро имеет пространственную трис-*цис*-трис-*транс*-изомерию и большое число фенильных заместителей у атомов кремния.

На рисунке 19 показаны кривые течения для **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**, как видно вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом длины ПДМС-луча, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП.

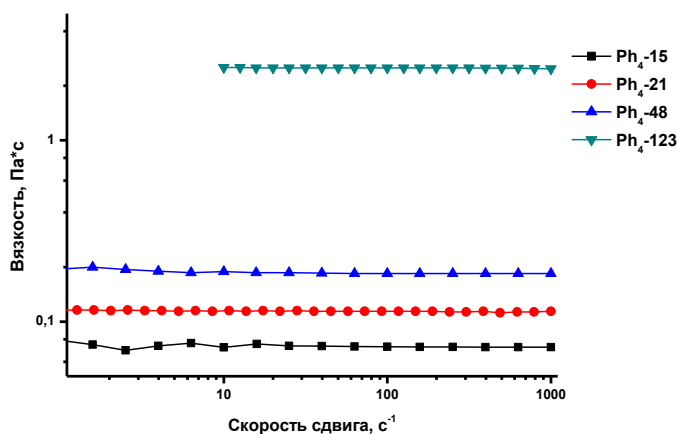


Рисунок 19 - Кривые течения для **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль.

На рисунке 20 показаны кривые течения для **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄-15**, как видно вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Для полимеров **Tol₄-15**, **Ph₄-15** и **Ph^r₄-15** наблюдается близкие значения вязкости независимо как от стереорегулярности ядра (**Ph₄-15** и **Ph^r₄-15**), так и от органического заместителя при атоме кремния в ядре (**Tol₄-15** и **Ph₄-15**), однако для полимера **Me₄-15** наблюдается меньшее значение вязкости, что, по-видимому, связано с метильным заместителем у атома кремния в ядре.

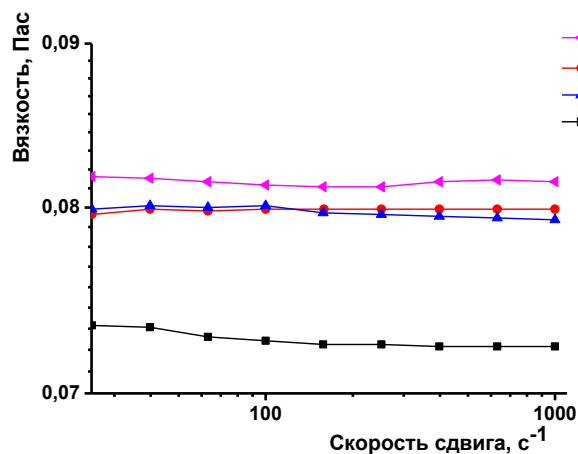


Рисунок 20 - Кривые течения **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄-15**

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль.

Таким образом значения величин вязкости **ЗП** в растворе указывает на более плотную упаковку макромолекулы по сравнению с линейным аналогом, при этом влияние заместителей у атомов кремния в составе разветвляющего центра не проявляется. В блоке

все обстоит несколько по-другому. Сравнение величин вязкости у **ЗП** отличающихся только типом заместителя в разветвляющем центре показывает, что **ЗП** «чувствует» ароматический заместитель.

6. Перспективы практического применения звездообразных ПДМС

В результате проведенного комплексного исследования свойств полученных полимеров, были определены, два основных фактора, которые предполагают возможные области их практического применения.

Первый фактор – это направленная, строго заданная архитектура макромолекулы полимера, которая контролируется (задается) центром ветвления. В результате такого контроля (в случае *цис*-структуры ядра) строение звездообразного полимера напоминает «Янус» - структуру, где по одну сторону цикла располагаются ПДМС-лучи (кремнийорганическая составляющая), по другую Me, Ph или Tol – заместители (органическая составляющая). Такая особенность макромолекулы может быть удобной для использования их в качестве модифицирующей добавки в покрытиях для придания гидрофобности и уменьшению коэффициента трения для эпоксидных покрытий.

Для исследования сегрегации звездообразного ПДМС на поверхности эпоксидного покрытия была получена серия пленок методом спинингования на кремниевые пластины, как без, так и с модификатором. Затем проводили холодное отверждение с последующей выдержкой в течение 5 суток. Для установления процесса сегрегации ПДМС на поверхности пленки, был проведен анализ методом РФЭС (Таблица 7).

Таблица 7 - Результаты количественного анализа методом РФЭС по спектрам высокого разрешения

Образец	Угол регистрации	Толщина покр., нм	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	Si, ат.%
Эпоксидная смола (ЭС)	90°	10	58.6	23.4	6.8	11.1
ЭС + H ₂ O	90°	10	59.8	22.8	6.5	11.0
ЭС + силоксан	90°	10	71.5	19.6	0.2	8.7
ЭС + силоксан	60°	5	70.9	18.4	0.2	10.6
ЭС + силоксан + H ₂ O	90°	10	73.2	19.4	0.7	6.8
ЭС + силоксан + H ₂ O	60°	5	72.6	18.2	0.7	8.5

В результате исследования было подтверждено, что внешний слой покрытия “эпоксидная смола-силоксан” в основном состоит из модификатора (ПДМС), доля

эпоксидной смолы при этом крайне мала (об этом говорит существенное уменьшение концентрации азота (в ~ 34 раза) в системе эпоксидная смола-силоксан по сравнению с чистой эпоксидной смолой).

Второй фактор – подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении значения $T_{ст}$ характерной для линейного аналога (Таблица 4). Таким образом, разветвленная структура и введение фенильных – фрагментов приводит к существенному увеличению температурного интервала эксплуатации ПДМС жидкостей. Следует подчеркнуть уникальность наблюдаемого эффекта на фоне стандартного приема подавления кристаллизации путем введения сополимерных звеньев в линейные ПДМС. В тех случаях подавление кристаллизации сопровождается ростом T_c , при этом концентрация модифицирующих звеньев для достижения эффекта превышает наблюдаемую в данной работе более чем в четыре раза. В виду данной особенности, одним из направлений, где звездообразные ПДМС могут найти свое применение – это демпфирующие жидкости и компоненты смазочных композиций с широким температурным диапазоном эксплуатации.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы ранее не описанные *цис*-тетра-*п*-толилциклотетрасилоксантетраол и три гидрид-содержащих арилсилесквиоксановых макроцикла: *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан, *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан и *цис*-тетра[*п*-толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан.
2. Разработана единая схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силесквиоксановыми ядрами. По этой схеме синтезировано и полностью охарактеризовано 12 звездообразных ПДМС с выходами 67-98%.
3. Изучено влияние размера фенилциклосилесквиоксанового цикла на свойства образующихся **ЗП**. Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** с ростом числа лучей увеличивается, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-19 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что во всех случаях наблюдается полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей, значения температур стеклования во всех случаях составляет ~ -124°C. Циклический разветвляющий центр подавляет процесс кристаллизации ПДМС-лучей при концентрациях в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами и не влияет на температуру стеклования.
4. Изучено влияние длины ПДМС-луча на свойства образующихся **ЗП** на примере *цис*-тетрафенилциклотетрасилесквиоксанового разветвляющего ядра и ПДСМ-лучей, где $n = 15, 21, 48$ и 123. Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** увеличивается пропорционально молекулярной массе, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что при длине луча $n = 15, 21$ и 48 происходит полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении температуры стеклования на уровне ~ -124°C и только при выходе за эти границы звездообразные ПДМС проявляют склонность к кристаллизации ($n=123$).
5. Изучено влияние органического заместителя в циклической составляющей на свойства образующихся **ЗП** на основе *цис*-тетрасилесквиоксанового ядра с различными органическими заместителями (Tol, Ph, Me) у атома кремния в цикле, имеющих ПДМС-лучи одинаковой длины ($n = 15$). Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** в случае ароматического заместителя выше, чем для полимера с

метильным заместителем у атома кремния в цикле 0.81 Па*с и 0.73 Па*с соответственно, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что происходит полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении температуры стеклования на уровне $\sim -123^{\circ}\text{C}$

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. **Dyuzhikova Yu.S.**, Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasilyev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. Star-shaped polydimethylsiloxanes with organocyclotetrasilsesquioxane branching-out centers: synthesis and properties // *Polymers*. –2021. V.14. – №2. –P. 285.
2. **Vysochinskaya (Dyuzhikova) Yu.S.**, Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Grinberg V.Y., Orlov V.N., Malakhova Yu.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New star-like PDMS with various cyclic cores: synthesis and properties // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. –2019. –V.57. – №11. – P.1233–1246.
3. **Vysochinskaya (Dyuzhikova) Yu.S.**, Anisimov A.A., Milenin S.A., Korlyukov A.A., Dolgushin F.M., Kononova E.G., Peregudov A.S., Buzin M.I., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New all-*cis*-tetra(*p*-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization // *Mendeleev Communications*. – 2018. –V.8. –P. 418–420.
4. **Высочинская (Дюжикова) Ю.С.**, Краснов А.П., Наумкин А.В., Щеголихина О.И., Паршина М.С., Горошков М.В., Маслаков К.И., Гаврюшенко Н.С., Фомин Л.В., Локшин Б.В., Анисимов А.А., Волков И.О. Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий // *Трение и износ*. -2017. –V.38. – №60. –P.532–539.
5. **Vysochinskaya (Dyuzhikova) Yu.S.**, Gorodov V.V., Anisimov A.A., Boldyrev K.L., Buzin M.I., Naumkin A.V., Maslakov K.I., Peregudov A.S., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M. New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties, and application // *Chemical Bulletin*. – 2017. –V.66. – № 6. –P.1094–1098.