

*На правах рукописи*



**Городов Вадим Валерьевич**

**Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва

2018 г.

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:**

доктор химических наук,  
академик РАН

**Музафаров Азиз Мансурович**

**Официальные оппоненты:**

**Лахтин Валентин Георгиевич**

Доктор химических наук, начальник лаборатории германийорганических соединений, ГНЦ РФ АО Государственный Орден Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений (ГНИИХТЭОС), г. Москва

**Бермешев Максим Владимирович**

Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, ФГБУН Орден Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), г. Москва

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), г. Москва

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г. на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, г. Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт синтетических полимерных им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <http://www.ispm.ru/>

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 002.085.01



кандидат химических наук  
Бешенко М.А.

# 1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Полиорганосилоксаны представляют широкий класс соединений, применяемых в авиационной, космической и военной технике, медицине, парфюмерии, косметике, строительстве, машиностроении, электроприборостроении, оргтехнике, микроэлектронике, автомобильной, бумажной и текстильной промышленности.

Полиорганосилоксаны обладают одними из самых низких температур стеклования (для ПДМС составляет  $-123^{\circ}\text{C}$ ). Такая низкая температура стеклования обусловлена слабым межмолекулярным взаимодействием цепей полимера и высокой подвижностью цепей и заместителей у атома кремния. В то же время слабое межмолекулярное взаимодействие цепей ПДМС в свою очередь приводит к невысоким механическим характеристикам эластомеров на их основе, по сравнению с традиционными органическими каучуками. Это является причиной ограниченной области их применения, исключительно в качестве каучуков специального назначения, несмотря на наличие уникального комплекса свойств. Для того, чтобы максимально реализовать потенциал материалов на основе кремнийорганических полимеров, необходимо улучшить их физико-механические характеристики. Это может быть достигнуто введением в состав ПДМС полярных заместителей, способных образовывать водородные связи, что должно привести к увеличению межмолекулярного взаимодействия между цепями ПДМС и улучшению механических свойств вулканизатов на их основе. В качестве таких полярных заместителей перспективным представляется использование фрагментов карбоновых кислот, которые способны к образованию сильных водородных связей. Ранее уже было показано, что карбоксилсодержащие силоксаны обладают рядом интересных свойств, таких как повышенная энергия активации вязкого течения по сравнению с немодифицированным ПДМС, гелеобразование при повышенных температурах, улучшенные газоразделительные свойства, способность к образованию иономерных соединений. Силоксаны подобно органическим полимерам, содержащим карбоксильные группы, перспективно могли бы использоваться и в полиэлектролитах. Однако систематических исследований по влиянию концентрации карбоксильных групп в модифицированных ПДМС, молекулярной массы полимера, природы спейсера между силоксановой цепью и карбоксильной группой на свойства карбоксилсодержащих ПДМС не проводилось. Эта задача является актуальной, поскольку ее решение позволит расширить область применения силоксановых полимеров.

**Цель и выбор объектов исследования.** Цель работы заключалась в разработке синтетических путей получения карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов и исследовании взаимосвязи состава полимеров и их термических, реологических и других свойств. Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд следующих задач:

1. Синтезировать ряд олигомерных ПДМС, содержащих кремнийгидридные группы в различных положениях силоксановой цепи.
2. Синтезировать модификаторы различного строения, содержащие в своем составе как карбоксильные, так и непредельные группы.
3. Синтезировать ряд ПДМС, содержащих карбоксильные группы, взаимодействием ПДМС с кремнийгидридными группами и модификаторов по реакции гидросилилирования.
4. Синтезировать ряд ПДМС, содержащих карбоксильные группы по реакции между аминоалкилсилоксанами и итаконовой кислотой
5. Исследовать термические и реологические свойства модифицированных ПДМС, изучить влияние типа и природы спейсера между карбоксильной группой и атомом кремния на свойства сополимеров.

**Научная новизна.** Впервые синтезированы ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты в своем составе. Оценено влияние введения карбоксильной группы на молекулярные и физико-химические характеристики широкого сравнительного ряда полидиметилсилоксанов. Показано, что независимо от типа спейсера, все карбоксилсодержащие ПДМС образуют физические гели при нагревании. Показано, что природа спейсера влияет на уровень межмолекулярного взаимодействия и наибольшее влияние на величину энергии активации вязкого течения оказывает 4-карбоксихирролидоновый фрагмент по сравнению с 10-карбокситецильным или фрагментом бензойной кислоты. Проведена оценка способности полученных объектов к созданию структур ядро-оболочка с частицами карбонильного железа и возможности создания магнитных жидкостей и магнитных эластомеров с использованием таких структур.

**Практическая значимость работы.** Исследование синтезированного сравнительного ряда объектов позволило проследить влияние количества, положения и типа карбоксилсодержащего модифицирующего фрагмента на температуру стеклования, способность к кристаллизации и температуру кристаллизации, термическую и термоокислительную стабильность и межмолекулярное взаимодействие цепей полидиметилсилоксанов на основании наблюдения за изменением энергии активации вязкого течения. Установлено, что полученные карбоксилсодержащие полисилоксаны способны к созданию структур ядро-оболочка с частицами карбонильного железа и могут быть использованы в получении магнитных жидкостей и магнитных эластомеров.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертации принимал непосредственное участие во всех этапах диссертационной работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения, оформления и публикации полученных результатов. Автором лично выполнены все работы по синтезу полимерных материалов и их модификаторов и описаны их свойства по результатам физико-химических исследований.

**Апробация работы.** Отдельные материалы работы представлены на: 17-ом Международном симпозиуме по кремнийорганической химии совместно с 7-м Европейскими днями кремния (ISOS XVII The 17th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7th European Silicon Days) (Берлин, 3-8 августа 2014 г.), V Всероссийской с международным участием конференции и школе для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», (Московская область, HELIOPARK Lesnoy 4—9 октября 2015), XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва 28 июня – 1 июля, 2015), VI Бакеевской всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (09-14 октября 2016 г. Москва), 11-й Международный семинар по кремниевым полимерам (ISPO 2017 11th International workshop on Silicon-based Polymers) (2-6 июля 2017 года, Снеккерстен, Дания).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 5 тезисов докладов на научных конференциях.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 157 страницах печатного текста включает 73 рисунков, 9 схем, 20 таблиц, и список цитируемой литературы из 179 наименований.

## 2 ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** содержится обоснование актуальности проблемы исследования и выбор объектов исследования. Сформулированы основные цели и задачи исследования.

В **литературном обзоре** диссертации, включающем семь разделов, представлен анализ литературных данных по основным методам синтеза линейных силоксановых полимеров, в т.ч.

содержащих карбоксильные группы, ключевые свойства карбоксилсодержащих ПДМС, а также области их применения.

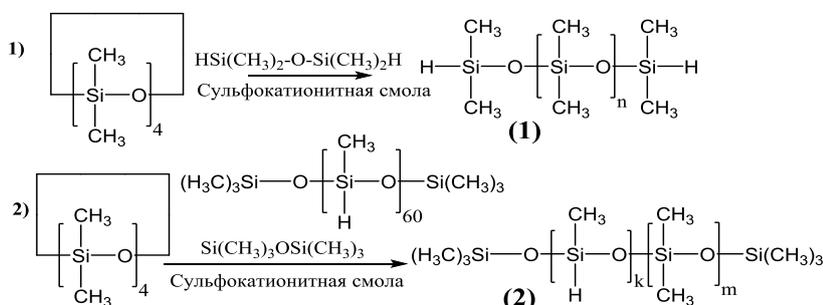
В экспериментальной части описаны исходные реагенты и методы их подготовки, методики синтеза гидридсодержащих ПДМС, модификаторов и карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов, а также процедуры обработки частиц карбонильного железа. Кроме того, приведены описания использованных методов исследования полимеров – спектроскопии ЯМР, ГПХ, ДСК, ДМА, методы рентгеновского рассеяния.

Основные результаты диссертации изложены в главе «Обсуждение результатов», которая включает пять разделов. Первый раздел посвящен синтезу гидридсодержащих полисилоксанов и их модификации путем введения по реакции гидросилилирования фрагментов ундеценовой и бензойной кислот, а также альтернативному методу их получения по реакции кремнийорганических аминов с итаконовой кислотой. Второй раздел содержит результаты исследований термических свойств полученных полимеров. В третьем разделе приведены результаты реологических измерений свойств ПДМС, содержащих фрагменты карбоновых кислот. В четвертом разделе описываются рентгеновские исследования ПДМС, содержащих фрагменты 4-карбоксипирролидона. В пятом разделе обсуждаются результаты реологических исследований магнитных жидкостей и магнитных эластомеров, полученных на основе карбонильного железа, обработанного ПДМС, содержащими фрагменты карбоновых кислот.

## 2.1 Синтез ПДМС, содержащих фрагменты карбоновых кислот

В качестве матриц для получения модифицированных ПДМС были выбраны гидридсодержащие ПДМС с различным характером распределения метилгидридсилоксановых звеньев по цепи. Для проведения реакции гидросилилирования необходимо также было синтезировать модификаторы в виде эфиров карбоновых кислот, затем провести их взаимодействие с гидридсодержащими ПДМС и потом удалить защитную эфирную группу.

### 2.1.1 Синтез гидридсодержащих полидиметилсилоксанов



В качестве матриц для синтеза модифицированных ПДМС были выбраны гидридсодержащие ПДМС с различным содержанием и расположением в цепи функциональных Si-H групп. На первом этапе работы катионной полимеризацией (Схема 1)

Схема 1. Синтез гидридсодержащих ПДМС

[SiMe <sub>2</sub> H], мол. %*	M <sub>n</sub> **	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Выход, %
5,5	2500	1,6	84
3,5	4200	1,9	87
1,1	8300	1,7	85
0,6	9300	2,1	79

[MeHSiO], мол. %*	M <sub>n</sub> **	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Выход, %
46,2	3200	2,6	83
20,7	3000	2,6	84
8,6	4300	2,0	75
3,3	4400	2,0	88
0,9	4600	1,9	82
0,5	10500	1,8	80
0,2	18500	2,3	81
0,7	24000	2,3	85

\* определено с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H;  
\*\* определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов.

октаметилциклотетrasilоксана с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном или с полиметилгидросилоксаном и гексаметилдисилоксаном был синтезирован ряд сополимеров, содержащих SiH группы на концах (1) или в основной полисилоксановой цепи (2). Процесс вели при различном соотношении реагентов в присутствии сульфокатионитной смолы при 70 °С в течение 8-10 ч. Низкомолекулярные продукты реакции отгоняли в вакууме. Характеристики синтезированных сополимеров приведены в Таблицах 1 и 2.

### 2.1.2 Синтез эфиров ундеценовой кислоты

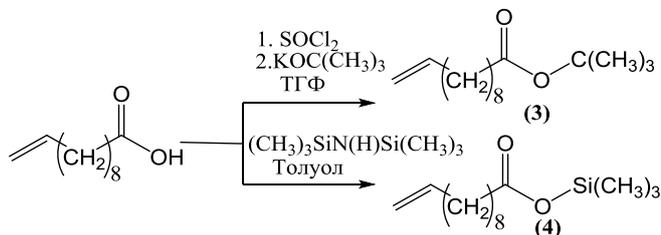


Схема 2. Синтез эфиров ундеценовой кислоты

Собой прозрачную маслянистую жидкость с резким запахом, не растворимую в воде, но растворимую в органических растворителях.

Триметилсилильный эфир ундеценовой кислоты (соединение 4) был получен по методике, описанной в работе<sup>1</sup>, взаимодействием гексаметилдисилазана с раствором ундеценовой кислоты в толуоле по схеме 2 (уравнение 2). Соединение (4) представляет собой прозрачную маслянистую жидкость не растворимую в воде с резким запахом, при длительном хранении приобретающую желтоватую окраску.

### 2.1.3 Синтез кремнийорганического производного бензойной кислоты

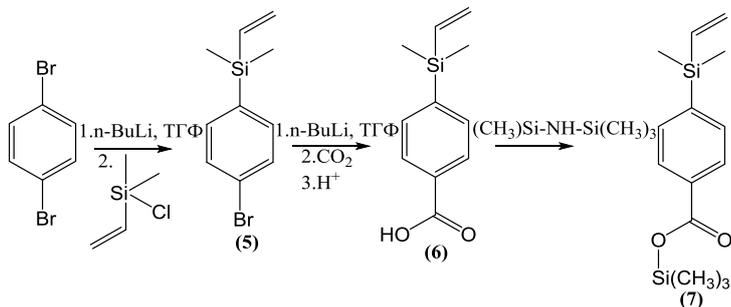


Схема 3. Синтез кремнийорганического производного бензойной кислоты и его эфира

диметилвинилхлорсиланом. Соединение (5) представляет собой прозрачную жидкость не растворимую в воде, растворимую в органических растворителях. Дальнейшим окислением полученного продукта в условиях первичного литирования бутиллитием с последующей обработкой углекислым газом и затем кислотой была получена 4-(диметилвинилселил)бензойная кислота, обработка которой ГМДСз приводила к получению целевого продукта – (7).

В качестве одного из модификаторов, содержащих карбоксильную группу, алкильный радикал и неопределенную связь была использована ундеценовая кислота.

Синтез *трет*-бутильного эфира ундеценовой кислоты (соединение 3) проводили по схеме 2 (уравнение 1). Соединение (3) представляет

Методом литийорганического синтеза из 1,4-дибромбензола в три стадии был получен триметилсилильный эфир 4-(диметилвинилселил)бензойной кислоты (7) (Схема 3).

4-(диметилвинилселил)бромбензол получали литированием 1,4-дибромбензола в среде ТГФ с последующей обработкой смеси

<sup>1</sup>Larson G. L., Ortiz M., de Roca M. R. The Reaction of Trimethylsilyl Esters with Metal Hydride Reducing Agents. Protection of Carboxylic Acids as Their Trimethylsilyl Ester During Hydroboration //Synthetic Communications. – 1981. – Т. 11. – №. 7. – С. 583-590.

## 2.1.4 Синтез ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфиров

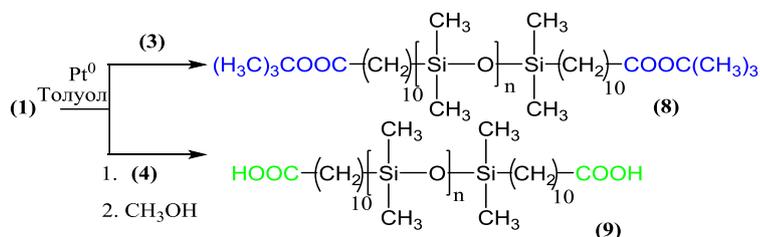


Схема 4. Гидросилилирование гидридсодержащих телехеликов эфирами ундеценовой кислоты

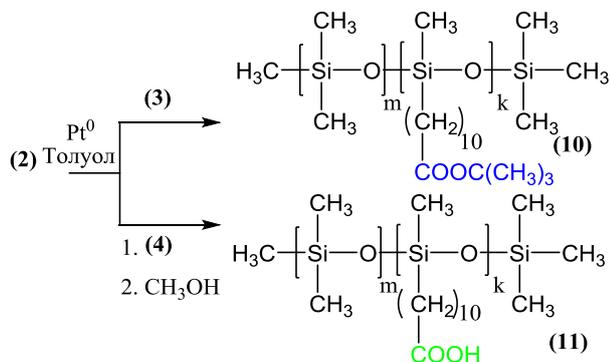


Схема 5. Гидросилилирование полидиметил(метилгидро)силоксанов эфирами ундеценовой кислоты

Таблица 3. Характеристики модифицированных ПДМС содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфира

Полимер*	$M_n^{**}$	$M_w/M_n$	Содержание модифицирующих звеньев, мол. % ( $^1H$ ЯМР)
ПДМС-Э-3	2900	2,1	5,0
ПДМС-Э-5	5200	2,3	2,4
ПДМС-Э-17	17300	2,5	1,0
ПДМС-Э-19	19100	3,7	0,6
ПДМС-К-2	2100	3,5	4,4
ПДМС-К-5	5200	3,5	2,4
ПДМС-К-13	13000	3,5	1,1
ПДМС-К-16	16400	3,5	0,6
ПДМС-Э-4-7,7	4800	2,4	7,7
ПДМС-Э-5-0,9	5400	1,5	0,9
ПДМС-Э-6-1,7	6100	1,7	1,7
ПДМС-Э-10-0,5	10600	2,1	0,5
ПДМС-Э-11-0,2	11600	2,9	0,2
ПДМС-К-3-40	3200	***	40
ПДМС-К-3-16,6	3000	***	16,6
ПДМС-К-2-6,5	2400	2,8	6,5
ПДМС-К-5-2,5	5700	2,1	2,5
ПДМС-К-6-0,9	6400	1,6	0,9
ПДМС-К-10-0,5	10100	2,7	0,5
ПДМС-К-14-0,2	14400	3,3	0,2
ПДМС-К-30-0,6	30000	3,1	0,6
ПДМС-К-14-2,6	14000	2,2	2,6

Синтез силоксановых сополимеров, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфиров, проводили присоединением (3) или (4) к кремнийгидридным группам полидиметил(метилгидро)силоксанов по реакции гидросилилирования (Схема 4 и 5).

Удаление триметилсилильных защитных групп проводили взаимодействием полученных сополимеров с метанолом. Характеристики полученных полимеров представлены в табл. 3.

Увеличение молекулярной массы, уширение молекулярно-массового распределения и снижение содержания модифицирующих звеньев относительно исходных прекурсоров вероятно вызвано протеканием побочных реакций дегидроконденсации и диспропорционирования кремнийгидридных групп в присутствии

платинового катализатора.

\* здесь и далее название полимера - ПДМС - вид модифицирующей группы (Э-трет-бутиловый эфир ундеценовой кислоты, К-ундеценовая кислота) – молекулярная масса  $\cdot 10^{-3}$  - содержание модифицирующих звеньев в мол.% (для телехеликов не указывается)

\*\* определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов.

\*\*\* Полимер не растворяется в толуоле, в названии указана молекулярная масса исходного гидридсодержащего ПДМС.

## 2.1.5 Синтез ПДМС, содержащих фрагменты бензойной кислоты

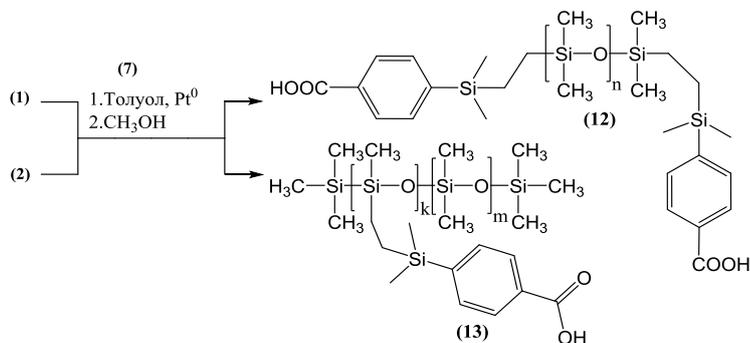


Схема 6. Гидросилилирование ПДМС эфиром бензойной кислоты.

Шифр полимера*	$M_n^{**}$	$M_w/M_n$	Содержание модифицирующих звеньев, мол. % ( $^1\text{H ЯМР}$ )
ПДМС-Т-2,6	2800	2,4	2,6
ПДМС-Т-2,3	4600	2,6	2,3
ПДМС-С-36	3200	***	36,0
ПДМС-С-19	3000	***	19,0
ПДМС-С-8	4300	***	8,0
ПДМС-С-2,3	2800	2,9	2,3
ПДМС-С-0,8	3500	2,3	0,8

\* - здесь и далее название полимера – ПДМС – положение модифицирующей звеньев (Т – телехелик, С – в составе основной цепи сополимера) – содержание модифицирующих звеньев в мол. %, \*\* - определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов, \*\*\* - сополимер не растворяется в толуоле, приведена масса исходных полидиметилметилгидросилоксанов.

ПДМС<sup>2,3,4,5,6,7,8</sup>. С увеличением содержания модифицирующих звеньев растворимость сополимеров в толуоле падает, а в спиртах (метаноле, этаноле) возрастает, и, начиная с ПДМС-С-8, сополимеры перестают растворяться в толуоле, но растворяются в спиртах.

## 2.1.6 Синтез ПДМС, содержащих 4-карбокспирролидоновый фрагмент

### 2.1.6.1 Синтез телехеликовых аминосилоксанов

В качестве альтернативной стратегии синтеза ПДМС, содержащих карбоксильные группы, была использована реакция взаимодействия аминогрупп с итаконовой кислотой. Синтез

Присоединение (7) к гидридсодержащим ПДМС проводили по реакции гидросилилирования в среде толуола и в атмосфере аргона (Схема 6). Процесс вели в течение 8-10 ч, после чего удаляли триметилсилильную защитную группу кипячением в смеси толуола и метанола.

Полученные впервые модифицированные ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты, представляют собой вязкие жидкости от прозрачного (при малом содержании бензойной кислоты) до белого цвета (при большом содержании бензойной кислоты), за исключением сополимера ПДМС-С-19, представляющего собой резиноподобный материал, и сополимера ПДМС-С-36, являющегося твердым хрупким веществом. Синтезированные полимеры, являющиеся при комнатной температуре жидкостями, при нагревании выше 80°C обратимо желируют, т.е. ведут себя также, как и описанные ранее карбоксилсодержащие

<sup>2</sup> А.А. Жданов, Э.А. Кашутина, О.И. Щеголихина, «Линейные полидиметилкарбосилоксаны, содержащие в боковых радикалах карбоксильные группы», Высокомолекулярные соединения, 1980, Том (А) XXII, №7, с. 1551-1557.

<sup>3</sup> О.И. Щеголихина, В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, В.Ю. Левин, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, «Особенности структурообразования в карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанах», Высокомолекулярные соединения, Том (А) 33, 1991, №11, с. 2370-2377.

<sup>4</sup> В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков, Развитие новых принципов технологии получения силоксановых эластомеров, Каучук и резина, 1994, №5, с.4-8.

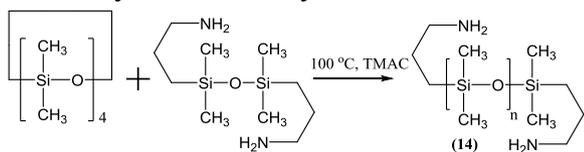
<sup>5</sup> В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов, Реологическое поведение карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанов и природа образования обратимой физической сетки, Высокомолекулярные соединения, Серия А, 1995, том 37, №2, с. 242-247

<sup>6</sup> Rogovina L. Z., Vasil'Ev V. G. Comparison of the association process in physical gels and in polymers with small amounts of stickers //Macromolecular Symposia. – Hüthig & Wepf Verlag, 1996. – Т. 106. – №. 1. – С. 299-309.

<sup>7</sup> Klok H. A. et al. Reversible gelation of poly (dimethylsiloxane) with ionic and hydrogen-bonding substituents //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1999. – Т. 37. – №. 6. – С. 485-495.

<sup>8</sup> Batra A., Cohen C., Duncan T. M. Synthesis and rheology of tailored poly(dimethylsiloxane) zinc and sodium ionomers //Macromolecules. – 2006. – Т. 39. – №. 1. – С. 426-438.

карбоксилсодержащих производных на основе итаконовой кислоты и алкиламинов широко используется для получения ПАВ<sup>9</sup>.



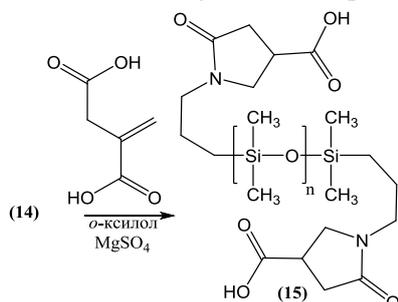
**Схема 7. Синтез  $\alpha,\omega$ -бис-(3-аминопропил)терминированных ПДМС цепи в присутствии каталитических количеств  $\alpha,\omega$ -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксана и был получен ряд полимеров с молекулярной массой  $M_n$  от 600 до 3500.**

Для синтеза телехеликовых аminosилоксанов была проведена анионная сополимеризация (Схема 7) 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана с 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-

тетраметилдисилоксаном как ограничителем роста

### 2.1.6.2 Взаимодействие телехеликовых аminosилоксанов с итаконовой кислотой

Из синтезированных олигомерных аminosилоксанов посредством взаимодействия с итаконовой кислотой в среде *o*-ксилола в присутствии безводного сульфата магния как водоотнимающего агента были получены 4-карбоксипиридинон-производные ПДМС (Схема 8).



**Схема 8. Синтез ПДМС, содержащих 4-карбоксипиридиноновые фрагменты**

Полученные сополимеры являются вязкими жидкостями, растворимыми в толуоле, характеристики которых представлены в таблице 5.

**Таблица 5. Телехеликовые ПДМС с карбоксипиридиноновым фрагментом**

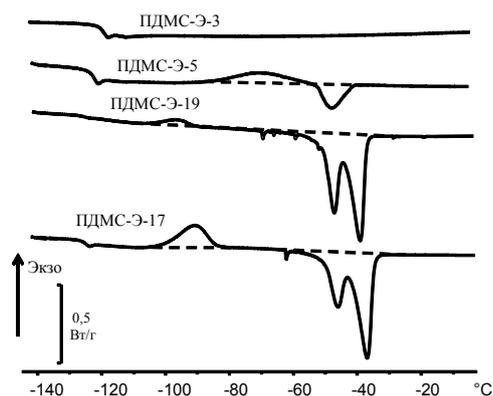
Название	$M_n^*$	$M_w/M_n$	Выход, %
ПДМС-П-0,5	500	2,4	95
ПДМС-П-1	1300	1,8	90
ПДМС-П-2	2300	2,4	92
ПДМС-П-4	3800	1,9	93

\* - определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов

## 2.2 Термические свойства

### 2.2.1 ПДМС, содержащие фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфира.

#### 2.2.1.1 ПДМС *трет*-бутилдеcanoатные телехелики



**Рисунок 1. ДСК ПДМС *трет*-бутилдеcanoатных телехеликов**

Для него наблюдается лишь скачок теплоемкости при температуре стеклования, то на кривой ДСК полимера ПДМС-Э-5 кроме скачка теплоемкости присутствует еще и экзотермический эффект ( $T_{хк} = -71$  °С), отвечающий холодной кристаллизации и эндо-эффект плавления

Таблица 6. Свойства ПДМС <i>трет</i> -бутилдеcanoатные телехелики				
Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{хк}, ^\circ\text{C}/\Delta H_{хк}, \text{Дж/г}$	$T_{пл1}/T_{пл2}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$
ПДМС-Э-3	-120	-	-	-
ПДМС-Э-5	-123	-71/7.0	-48	7.0
ПДМС-Э-17	-125	-113/9	-49/-37	32
ПДМС-Э-19	-127	-97/1,65	-45/-39	33

Исследование ПДМС *трет*-бутилдеcanoатных телехеликов методом ДСК показало (Рисунок 1), что в данном ряду полимеров возрастание молекулярной массы с 2900 до 19000 сказывается на способности ПДМС к кристаллизации.

Так, если образец ПДМС-Э-3 аморфный и на кривой ДСК для него наблюдается лишь скачок теплоемкости при температуре стеклования, то на кривой ДСК полимера ПДМС-Э-5 кроме скачка теплоемкости присутствует еще и экзотермический эффект ( $T_{хк} = -71$  °С), отвечающий холодной кристаллизации и эндо-эффект плавления

<sup>9</sup> Malferrari D. et al. Surfactants from Itaconic Acid: Physicochemical Properties and Assessment of the Synthetic Strategies //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Т. 3. – №. 7. – С. 1579-1588.

кристаллической фазы ПДМС ( $T_{пл} = -48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Следует отметить, что величины тепловых эффектов холодной кристаллизации и плавления в этом случае одинаковы ( $\Delta H_{хк} = \Delta H_{пл} = 7,0\text{ Дж/г}$ ) (Таблица 6).

Увеличение массы ПДМС (образцы ПДМС-Э-17 и ПДМС-Э-19) приводит к значительному возрастанию величины теплоты плавления ПДМС, которая существенно превышает теплоту холодной кристаллизации (Таблица 6). Введение в структуру ПДМС объемных *трет*-бутилдеcanoатных концевых групп преимущественно сказывается на величине температуры стеклования, которая понижается в ряду образцов ПДМС-Э-3 – ПДМС-Э-19 симбатно с возрастанием их молекулярной массы. Отметим, что для олигомеров ПДМС наблюдается обратная зависимость температуры стеклования от молекулярного веса. Также не исключено, что объемные концевые группы являются причиной аномально высокой температуры холодной кристаллизации в случае образца ПДМС-Э-5 ( $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

### 2.2.1.2 ПДМС, содержащие 10-карбокситецильные заместители на концах силоксановых цепей

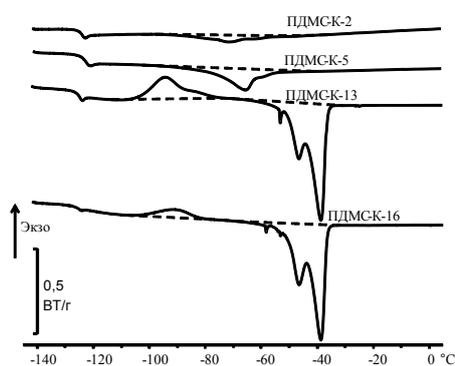


Рисунок 2. ДСК ПДМС 10-карбокситецильные телехелики

Введение 10-карбокситецильных заместителей в ПДМС при низких значениях молекулярных масс синтезированных полимеров имеет ряд особенностей по сравнению с *трет*-бутилдеcanoатными производными (Рисунок 2).

На кривых ДСК полимеров ПДМС-К-2 и ПДМС-К-5, что близки по значениям  $M_n$  к полимерам ПДМС-Э-3 и ПДМС-Э-5 присутствует скачок стеклования и эндотермический пик плавления. Причем, как температура стеклования, так и температура и теплота плавления понижаются с увеличением  $M_n$  (Таблица 7).

Температура плавления кристаллической фазы в образцах ПДМС-К-2 и ПДМС-К-5 равна  $-67$  и  $-72\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно, что

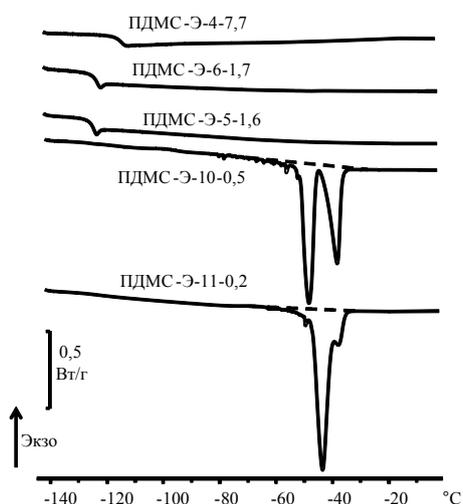
существенно ниже температуры плавления ПДМС. Это указывает на то, что 10-карбокситецильные концевые группы выделяются в отдельную кристаллическую фазу, т.е. происходит фазовое разделение, и наблюдаемые эндотермические пики

Полимер	$T_c, ^{\circ}\text{C}$	$T_{хк}, ^{\circ}\text{C}/\Delta H_{хк}, \text{Дж/г}$	$T_{пл1}/T_{пл2}, ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$
ПДМС-К-2	-124	-	-67	11
ПДМС-К-5	-125	-	-72	8
ПДМС-К-13	-126	-95/78	-48/-39	32
ПДМС-К-16	-126	-91/4	-39/-46	32

плавления относятся именно к плавлению такой фазы.

Вероятно, это связано с усилением межмолекулярных взаимодействий при наличии в структуре концевых заместителей полярных карбоксильных групп. Увеличение  $M_n$  до 13000 и 16400 (образцы ПДМС-К-13 и ПДМС-К-16, соответственно) приводит к смещению эндотермических пиков в область  $-40\text{...}-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , характерную для плавления кристаллической фазы ПДМС. Температура стеклования  $T_c$  образцов с 10-карбокситецильными заместителями понижается с возрастанием молекулярной массы, аналогично тому, как это наблюдается для *трет*-бутилдеcanoатных производных. Таким образом, при увеличении молекулярных масс ПДМС влияние объемных концевых заместителей становится менее заметным.

### 2.2.1.3 ПДМС с *трет*-бутилдеcanoатными заместителями распределенными по цепи



**Рисунок 3.** ДСК сополимеров, содержащих фрагменты *трет*-бутилового эфира ундеценовой кислоты, распределенные по силоксановой цепи

Следует отметить более высокую склонность к кристаллизации полидиметилсилоксановой компоненты в таких сополимерах по сравнению с сополимерами, содержащими *трет*-бутилдеcanoатные группы на концах цепей. Для полимеров ПДМС-Э-10-0,5 и ПДМС-Э-11-0,2 температуру стеклования определить удалось только после закалки в жидком азоте (Таблица 8)

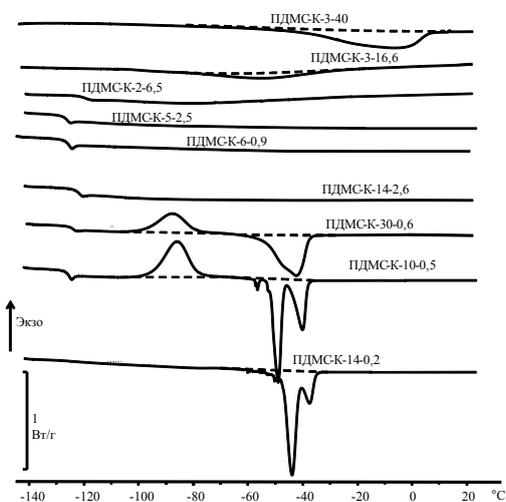
Закономерности термического поведения сополимеров содержащих *трет*-бутилдеcanoатные группы, распределенные по силоксановой цепи, близки к закономерностям для *трет*-бутилдеcanoатных телехеликовых ПДМС (Рисунок 3).

Температура стеклования для таких сополимеров понижается с увеличением их молекулярной массы, т.е. влияние объемных боковых групп становится менее явным.

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{хк}}, ^\circ\text{C}/$ $\Delta H_{\text{хк}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл1}},$ $T_{\text{пл2}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}},$ $\text{Дж/г}$
ПДМС-Э-4-7,7	-115	-	-	-
ПДМС-Э-5-1,6	-125	-	-	-
ПДМС-Э-6-1,7	-124	-	-	-
ПДМС-Э-10-0,5	$-(126)^*$	$-$ $(-77/30)^*$	$-48/-3$ $(-47/-36)^*$	$38$ $(33)^*$
ПДМС-Э-11-0,2	$-$ $(-125)^*$	$-$ $(-92/22)^*$	$-43/-36$ $(-44/-36)^*$	$35$ $(33)^*$

\*после закалки в жидком азоте

### 2.2.1.4 ПДМС с 10-карбокситецильными заместителями, распределенными по цепи



**Рисунок 4.** ДСК сополимеров, содержащих 10-карбокситецильные группы, распределенные по силоксановой цепи.

Замена *трет*-бутаноатной сложноэфирной группы на карбокситецильную оказывает существенное влияние на термическое поведение модифицированных ПДМС (Рисунок 4).

Кривая ДСК для образца ПДМС-К-3-40 с 10-карбокситецильными группами распределенными по цепи, содержащего 40 мол.% модифицирующих звеньев характеризуется широким эндо-пиком с максимумом при  $-6^\circ\text{C}$ , который отвечает, по-видимому, плавлению 10-карбокситецильных групп, выделившимся в отдельную фазу.

Уменьшение их содержания до 16,6 мол. % в образце ПДМС-К-3-16,6 приводит к резкому понижению температуры и теплоты плавления (Таблица 9). Кроме того, появляется слабый скачок теплоемкости при  $-96^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее уменьшение содержания 10-карбокситецильных групп сказывается в смещении температуры стеклования полимеров в область, характерную для ПДМС (ПДМС-К-2-6,5 - ПДМС-К-6-0,9, Таблица 9) и формированию кристаллической фазы ПДМС в образцах ПДМС-К-10-0,5 и ПДМС-К-14-0,2. Для последнего полимера температура стеклования была определена только после закалки в жидком азоте (Таблица 9).

Следует отметить, что увеличение молекулярной массы полимеров приводит к возрастанию температуры стеклования при сохранении основных закономерностей термического поведения

(можно сравнить полимер ПДМС-К-5-2,5 и ПДМС-К-30-0,6, ПДМС-К-10-0,5 и ПДМС-К-14-2,6, Таблица 9, Рисунок 4), что хорошо согласуется с известной зависимостью  $T_c$  ПДМС от молекулярного веса<sup>10</sup>.

Таблица 9. Свойства ПДМС с 10-карбоксидецильными заместителями статистически распределенными по цепи				
Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{HK}}, ^\circ\text{C}/\Delta H_{\text{HK}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл1}}, T_{\text{пл2}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
ПДМС-К-3-40	-	-	-6	31
ПДМС-К-3-16,6	-96	-	-52	9
ПДМС-К-2-6,5	-117			
ПДМС-К-5-2,5	-125			
ПДМС-К-6-0,9	-126			
ПДМС-К-10-0,5	-126	-86/24	-49/-37	34
ПДМС-К-14-0,2	- (-126)*	- (-90/23)*	-44/-37 (-49/37)*	36 (34)
ПДМС-К-30-0,6	-125	-88/14	-43	29
ПДМС-К-14-2,6	-123			

\*после закалки в жидком азоте

Таким образом, при введении небольшого количества заместителей (до 0,5 моль.%) температура стеклования полимеров понижается, однако при дальнейшем увеличении их содержания температура стеклования увеличивается. Причем при высоком содержании модифицирующих звеньев наблюдается кристаллизация модификатора в виде отдельной фазы. Следует также отметить, что

наибольшее влияние на термическое поведение модифицированных ПДМС оказывает введение в их состав, как в основную цепь, так и в качестве концевых заместителей, 10-карбоксидецильных групп по сравнению с *трет*-бутилдеканатными группами. Очевидно, это связано с их большей полярностью и как следствие, с увеличением межмолекулярного взаимодействия.

## 2.2.2 ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты

### 2.2.2.1 ПДМС телехелики с бензойной кислотой

На кривых ДСК (Рисунок 5) модифицированных ПДМС, содержащих фрагменты бензойной кислоты на концах силоксановых цепей, наблюдается перегиб, отвечающий скачку теплоемкости, что соответствует процессу стеклования полимера.

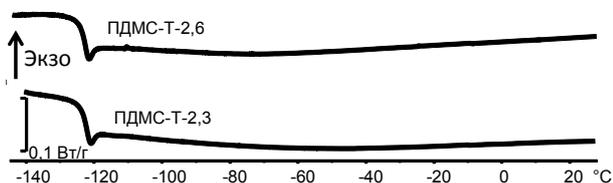


Рисунок 5. ДСК сополимеров ПДМС-Т

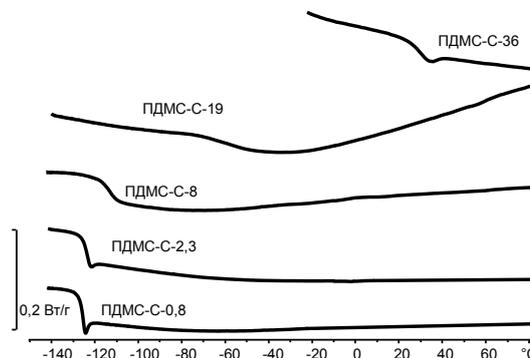


Рисунок 6. ДСК сополимеров ПДМС-С

Положение этого перегиба не изменяется при увеличении молекулярной массы модифицированных ПДМС с 2800 до 4600 и соответствует температуре стеклования равной  $T_c = -123 ^\circ\text{C}$ , что близко к  $T_c$  немодифицированного ПДМС и указывает на то, что при таких значениях молекулярных масс влияния фрагмента бензойной кислоты на  $T_c$  модифицированных ПДМС не наблюдается.

### 2.2.2.2 ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты распределенные по цепи

Температура стеклования образцов ПДМС с находящимися в основной силоксановой цепи модифицирующими звеньями изменяется в широких пределах и при их содержании равном 36 мол.% величина этого показателя находится в области комнатных температур ( $28 ^\circ\text{C}$ ).

<sup>10</sup> Clarson S. J., Dodgson K., Semlyen J. A. Studies of cyclic and linear poly (dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour //Polymer. – 1985. – Т. 26. – №. 6. – С. 930-934.

При уменьшении содержания модифицирующих звеньев до 1-2 мол. %  $T_c$  стремится к температуре стеклования немодифицированного ПДМС (рис.6, таблица 10).

Общей особенностью термического поведения синтезированных модифицированных ПДМС обоих типов (ПДМС-Т и ПДМС-С) является то, что такие модифицированные ПДМС не кристаллизуются, хотя в работе<sup>11</sup> была показана способность к кристаллизации ПДМС с близкими

Шифр полимера	$M_n$	$T_c, ^\circ C$
ПДМС-Т-2,6	2800	-123
ПДМС-Т-2,3	4600	-123
ПДМС-С-36	3200	28
ПДМС-С-19	3000	-56
ПДМС-С-8	4300	-112
ПДМС-С-2,3	2800	-122
ПДМС-С-0,8	3500	-125

значениями молекулярных масс, но с концевыми триметилсилоксигруппами. Отсутствие кристалличности, вероятно, вызвано присутствием фенильного фрагмента, как в силоксановых каучуках СКТФ<sup>12</sup>.

### 2.2.3 ПДМС, содержащие фрагменты 4-карбокспирролидона

Синтезированные карбоксилсодержащие ПДМС были изучены методом ДСК. На кривой ДСК для образца ПДМС-П-4, содержащего наиболее длинные полидиметилсилоксановые последовательности, присутствует лишь скачок теплоемкости при температуре стеклования при -124 °С (рис. 7 (а), кривые 1, 2).

Т.е., в этом случае можно заключить, что объемные и полярные карбокспирролидоновые группы не оказывают влияния на основную цепь. Это влияние становится существенно более ощутимым в образцах с молекулярными массами 2300÷500. Во-первых, температура стеклования таких ПДМС заметно возрастает по мере уменьшения молекулярной массы, и меняется в пределах от -123 до -110 °С. При более высоких температурах при нагревании на кривых ДСК образцов ПДМС-П-20 ÷ ПДМС-П-0,5, появляется обратимый эндотермический пик (рис. 7 (б-г)), теплофизические характеристики которого приведены в таблице 11. На кривых ДСК при охлаждении он отображается широким экзотермическим эффектом, проявляющимся с незначительным переохлаждением (рис. 7 (б-г)) с энтальпией перехода, близкой к наблюдавшейся при первом и повторном нагревании (Таблица 11). Заметной корреляции между химическим строением образцов, температурной областью его отображения на кривых ДСК в процессе цикла нагрев/охлаждение/нагрев и его энергетическими характеристиками не обнаружено. Очевидно, его существование можно связать с плавлением частично-кристаллической фазы, образовавшейся в синтезированных олигомерах ПДМС с концевыми карбокспирролидоновыми фрагментами.

В области 60-70 °С на кривых ДСК образцов ПДМС-П-2 ÷ ПДМС-П-0,5 присутствует еще один эндотермический пик плавления высокотемпературной фазы, кинетика образования которой зависит от предыстории получения образца.

Так, в образце с минимальным значением молекулярной массы (КП-500), данная высокотемпературная фаза появляется через несколько дней после выделения образца из раствора (рис. 7 (а,б), Таблица 11). На кривой ДСК для охлаждения и повторного нагревания присутствуют лишь описанные выше скачок теплоемкости при  $T_c$  и обратимый переход -30 ÷ -20 °С (рис. 7 (б,в), кривые 2, 3). Выдержка образца в чашечке ДСК после проведенного опыта в течение 5 месяцев при комнатной температуре привела к частичному восстановлению этого высокотемпературного эффекта, но с заметно меньшей температурой и энтальпией перехода (рис. 7, кривая 3, Таблица 11).

<sup>11</sup> Clarson S. J., Dodgson K., Semlyen J. A. Studies of cyclic and linear poly (dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour //Polymer. – 1985. – Т. 26. – №. 6. – С. 930-934.

<sup>12</sup> М.В. Соболевский. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. –Москва: Химия.– 1975 г.– С. 296.

В образцах ПДМС-П-2 и ПДМС-П-1 высокотемпературная фаза была зафиксирована методом ДСК через ~10 месяцев после выделения их из раствора в *o*-ксилоле, аналогично образцу ПДМС-П-0,5 (рис. 7 (в,г), Таблица 11). Кривые ДСК для этих образцов, полученных непосредственно из синтеза аналогичны кривым, записанным после повторного нагревания после разрушения высокотемпературной фазы.

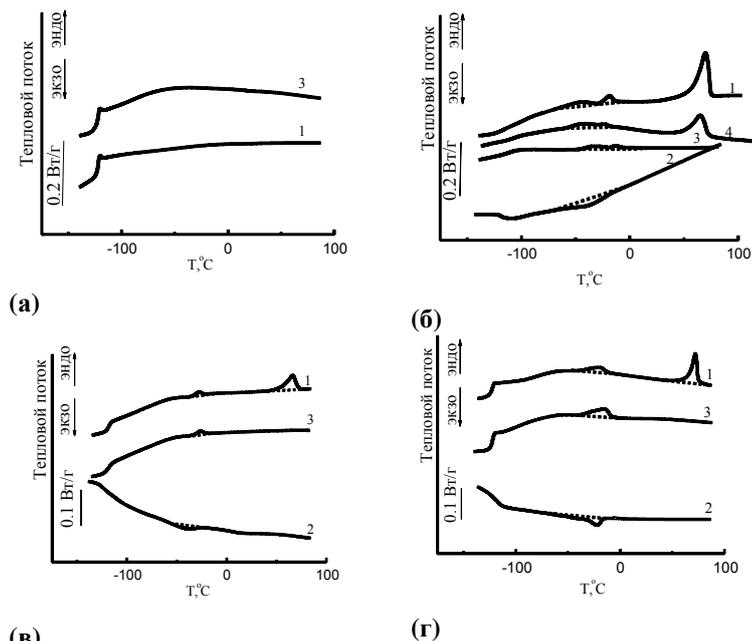


Рисунок 7. Кривые ДСК при первом (1), втором (3) нагревании и охлаждении (2), и при нагревании образца, сформировавшегося в чашечке ДСК после выдержки в течение 5 месяцев при комнатной температуре (4) полимеров: а) ПДМС-П-4 б) ПДМС-П-0,5 в) ПДМС-П-1 г) ПДМС-П-2 (скорости нагревания/охлаждения 10 °С/мин в аргоне во всех случаях)

в целом, варьируются в достаточно узких пределах.

Таблица 11. Термические свойства ПДМС, содержащих фрагменты 4-карбокспирролидона

Название	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{m1}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}, \text{Дж/г}$	$T_{c1}, ^\circ\text{C} / \Delta H_{c1}, \text{Дж/г}$	$T_{m2}, ^\circ\text{C} / \Delta H_{m2}, \text{Дж/г}$
				1 скан/2. скан	
ПДМС-П-0,5	-110	18/-16 (-22)*	3.7/2.9 (2.8)*	-18/3.0	71(65)/12.3 (6.3)*
ПДМС-П-1	-118	-25/-24	1.9/2.0	-38/17	66/3.1
ПДМС-П-2	-123	-19/-15	1.8/2.5	-22/2.5	72/4.0
ПДМС-П-4	-124	-	-	-	-

\* Для образца, сформировавшегося в чашечке ДСК после выдержки в течение 5 месяцев при комнатной температуре (в скобках).

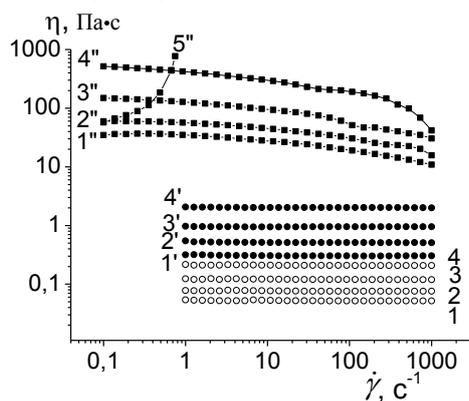
Отметим, что равновесные теплофизические характеристики высокотемпературной фазы, проявляющейся в олигомерах ПДМС-П-2 ÷ ПДМС-П-0,5 определить затруднительно, ввиду ее неравновесности замедленной кинетики формирования и отмеченной выше зависимости ее образования от предыстории получения образцов. Вероятно, следствием этого является отсутствие однозначной корреляции между химическим строением карбоксилсодержащих ПДМС и наблюдаемыми значениями теплофизических характеристик высокотемпературных переходов (Таблица 11). Также свой вклад во все указанное выше могут вносить и незначительные различия в молекулярно-массовых характеристиках, которые, в

## 2.3 Реологические свойства

### 2.3.1 ПДМС, содержащие фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфира, распределенными по цепи сополимера

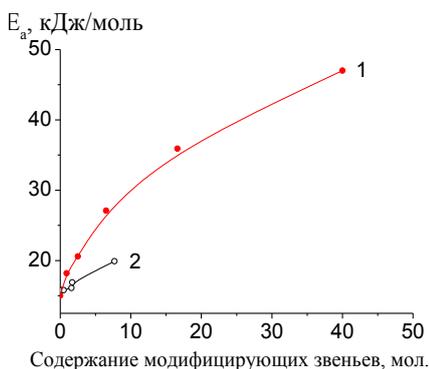
Для большинства полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение этих полимеров является ньютоновским, а вязкость полимеров с одинаковым содержанием модифицирующих звеньев всегда выше у ПДМС-К, чем у ПДМС-Э, отклонение от ньютоновского

поведения наблюдается для полимеров с высокой молекулярной массой, при которой, даже немодифицированный ПДМС является псевдопластической жидкостью<sup>13</sup>.



**Рисунок 8.** Кривые течения ПДМС-Э-4-7,7 (1-4), ПДМС-К-2-6,5 (1'-4') и ПДМС-К-3-40 (1''-5'') при 20 -1, 1', 40 - 2, 2', 60- 3, 3', 80 - 4, 4' и 5' - 100 °С

Как видно из рисунка 8 для ПДМС-Э и ПДМС-К, содержащих 7,7 и 6,5 моль.% модифицирующих звеньев соответственно, течение при всех температурах является ньютоновским. В ПДМС-К-40, в котором содержится 40 моль % модифицирующих звеньев, вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига, но при температуре 100 °С в ПДМС-К не удается достичь установившегося течения, вследствие постепенного нарастания вязкости. Вероятно, при температурах выше 80 °С в полимере происходит структурообразование, аналогичное тому, как это наблюдалось ранее в модифицированных ПДМС<sup>14,15,16</sup>.



**Рисунок 9.** Зависимость  $E_a$  от содержания модифицирующих звеньев в полимерах ПДМС-К и (1) и ПДМС-Э (2)

модифицированных ПДМС характерно ньютоновское течение и лишь при большом содержании модифицирующих звеньев или высокой молекулярной массе, течение становится неньютоновским.

С увеличением содержания модифицирующих звеньев вязкость полимеров возрастает, а для полимера ПДМС-К, содержащего 40 моль. % таких звеньев, течение становится неньютоновским и соответствует поведению псевдопластической жидкости.

Наличие в макромолекуле ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы, предполагает различный уровень межмолекулярного взаимодействия, характеризуемого энергией активации вязкого течения  $E_a$ . Величина  $E_a$  определяется из температурной зависимости  $\eta$  согласно уравнению Аррениуса.

Для расчета  $E_a$  были получены кривые течения полимеров в температурном интервале 20-80 °С.

Как видно из рисунка 9, с ростом содержания модифицирующих звеньев в макромолекуле наблюдается повышение  $E_a$ , что свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия. Из рис. 9 также следует, что  $E_a$  ПДМС с модифицирующими звеньями, содержащими сложноэфирные группы ниже, чем у аналогичных полимеров с карбоксильными группами в модифицирующем звене.

Таким образом, введение в основную цепь макромолекул ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы, усиливает межмолекулярное взаимодействие, что проявляется в увеличении  $E_a$  при возрастании содержания таких звеньев. Для большинства

<sup>13</sup> М.В. Соболевский. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневич. – Москва: Химия.– 1985.– С. 264.

<sup>14</sup> О.И. Щеголихина и др. Особенности структурообразования в карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанах/ О.И. Щеголихина, В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, В.Ю. Левин, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский // Высокомолекулярные соединения.– Том (А) 33.– 1991.– №11.– С. 2370-2377.

<sup>15</sup> В.Г. Васильев и др. Развитие новых принципов технологии получения силоксановых эластомеров / В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков // Каучук и резина.– 1994.– №5.– С.4-8.

<sup>16</sup> В.Г. Васильев и др. Реологическое поведение карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанов и природа образования обратимой физической сетки / В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов // Высокомолекулярные соединения.– Серия А.– 1995.– том 37.– №2.– С. 242-247.

### 2.3.2 Телехеликовые ПДМС с 10-карбоксидецильными и *трет*-бутилдеcanoатными группами

Течение 10-карбоксидецильных и *трет*-бутилдеcanoатных телехеликовых производных ПДМС, также как и ПДМС с расположенными в основной цепи модифицирующими звеньями, носит ньютоновский характер.

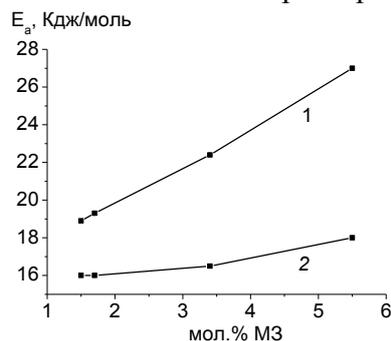


Рисунок 10. а) Кривые течения ПДМС-Э-3 (1-4) и ПДМС-К-2 (1'-4') при 20 -1, 1', 40 - 2, 2', 60- 3, 3' и 80 °С -4, 4' б) Зависимость  $E_a$  от содержания модифицирующих звеньев, (1) – ПДМС-К, (2) - ПДМС-Э

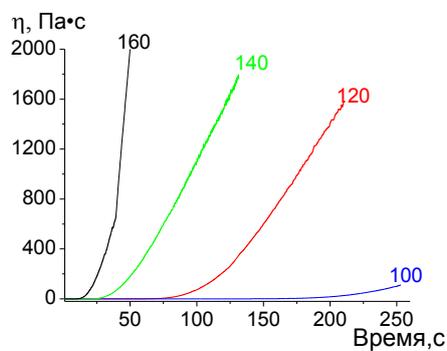
Из рисунка 10, на котором представлена зависимость  $E_a$  от содержания модифицирующих звеньев видно, что для ПДМС-Э  $E_a$  слабо меняется с увеличением доли модифицирующих звеньев, в то время как для ПДМС-К это влияние выражено гораздо сильнее.

В целом введение полярных концевых групп в полимерную цепь ПДМС увеличивает размеры сегмента и вызывает повышение величины  $E_a$ , характеризующей силу межмолекулярного взаимодействия. Следует отметить, что, хотя вязкость ПДМС-Э-17 и ПДМС-К-16, имеющих близкие значения содержания модифицирующих звеньев, практически одинакова,  $E_a$  у этих полимеров различна.

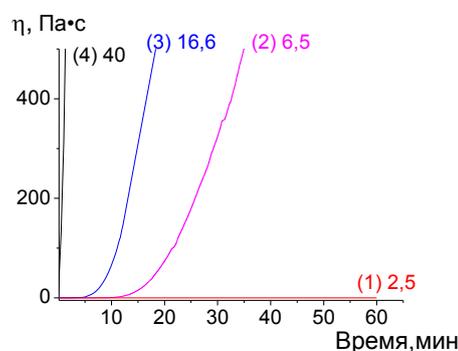
Таким образом, введение в макромолекулу ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы в децильном заместителе у атома кремния, усиливает межмолекулярное взаимодействие, что проявляется в увеличении  $E_a$  с увеличением доли таких звеньев. Показано что, для большинства модифицированных ПДМС характерно ньютоновское течение, т.е. небольшое количество полярных заместителей слабо влияет на специфику силоксановой цепи и лишь при большом их содержании (в случае карбоксилсодержащих ПДМС), течение становится неньютоновским. Наличие концевых модифицирующих звеньев в макромолекуле ПДМС приводит к возрастанию  $E_a$ , а величина вязкости в большей степени определяется молекулярной массой полимера, чем присутствием полярных фрагментов. Специфической особенностью модифицированных ПДМС, содержащих 10-карбоксидецильные и *трет*-бутилдеcanoатные заместители, распределенные по цепи, является структурообразование, проявляющееся в нарастании вязкости при температурах выше 80 °С, выяснение особенностей этого процесса, требует дальнейших исследований.

### 2.3.3 Структурообразование в ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты

Влияние температуры на процесс формирования пространственной сетчатой структуры детально было изучено для полимера ПДМС-К-2-6,5. Как видно из рис.11а, с увеличением температура прогрева, возрастание  $\eta_{эф}$  тем раньше, и более интенсивно, свидетельствующее о происходящем в полимере структурообразовании. Наиболее медленно рост  $\eta_{эф}$  происходит при 100 °С, а полимер даже после 6 часов прогрева остается в вязко-текучем состоянии.



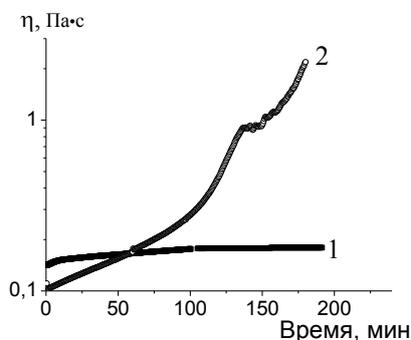
(а)



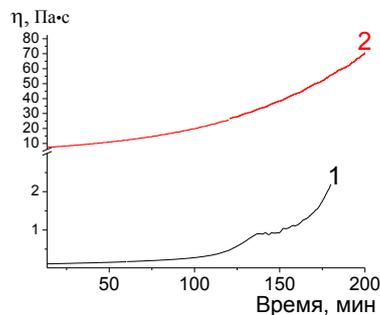
(б)

**Рисунок 11 а) Нарастание  $\eta_{эф}$  в процессе прогрева ПДМС-К-2-6,5 при 100, 120, 140 и 160 °С,  $\tau=10$  Па б) Нарастание  $\eta_{эф}$  в процессе прогрева при 160 °С ПДМС-К-5-2,5 (1), ПДМС-К-2-6,5 (2), ПДМС-К-3-16 (3) и ПДМС-К-3-40 (4)**

На рис.11б показано, влияние содержания модифицирующих звеньев, на рост вязкости при 160 °С. Как видно из рисунка в ПДМС-К-3-40 вязкость возрастает сразу после достижения заданной температуры и уже через несколько минут течение становится невозможным. В ПДМС-К-3-16 и ПДМС-К-2-6,5 вязкость начинает увеличиваться через 5 и 10 мин соответственно, а в ПДМС-К-5-2,5 вязкость меняется незначительно.



(а)



(б)

**Рисунок 12 а) Изменение  $\eta_{эф}$  в процессе прогрева телехелеликового ПДМС-К-5 при 120 (1), и 160 (2) °С. б) Изменение  $\eta_{эф}$  в процессе прогрева телехелеликовых ПДМС-К-5 (1) и ПДМС-16 (2) при 160 °С**

В телехелеликовых ПДМС с увеличением молекулярной массы, содержание модифицирующих звеньев закономерно уменьшается и, соответственно, их влияние на вязкость полимера также снижается. Для сравнения рассмотрим реологическое поведение полимеров ПДМС-К-5 и ПДМС-К-16. Для полимера ПДМС-К-5 рост вязкости во времени становится заметным начиная со 120 °С (рис.12а), однако при этой температуре процесс идет очень медленно и после небольшого увеличения в первые 2 ч прогрева, дальнейший рост  $\eta_{эф}$  практически прекращается. Повышение температуры прогрева до 160 °С существенным образом ускоряет процесс нарастания эффективной вязкости (Рис.12 а и б). При этом независимо от молекулярной массы полимера, т.е. как для ПДМС-К-5 так и для ПДМС-К-16, процесс нарастания вязкости начинается практически сразу же после достижения образцом температуры 160 °С. Следует заметить, что за время проведения эксперимента (3 ч), вязкость обоих полимеров непрерывно росла. Спустя сутки после эксперимента вязкость возвращалась к первоначальным значениям.

На рис.12б показано изменение  $\eta_{эф}$  в процессе прогрева полимеров при 160 °С, как видно из рисунка, независимо от молекулярной массы полимера наблюдается рост вязкости.

Наблюдаемый рост вязкости свидетельствует о происходящих в модифицированных телехеликовых ПДМС процессах структурообразования, однако в этих полимерах не наблюдается образования пространственной сетчатой структуры и полимер всегда остается в вязко-текущем состоянии.

### 2.3.4 ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты

У полимеров ПДМС-Т-2,6, ПДМС-Т-2,3 вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение этих полимеров является ньютоновским. Увеличение молекулярной массы с 2800 до 4600 приводит к двукратному возрастанию вязкости. В полимерах ПДМС-С-2,3 и ПДМС-С-0,8, содержащих фрагменты бензойной кислоты, распределенные по цепи полимера, характер течения также является ньютоновским.

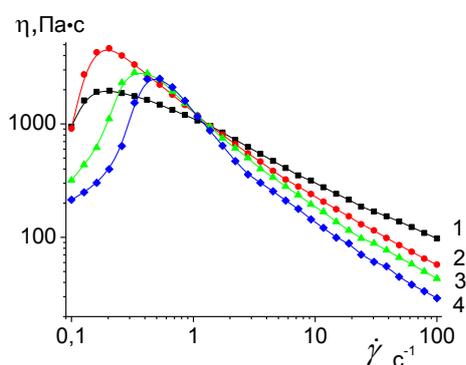


Рисунок 13. Кривые течения ПДМС-С-8 при 20-1, 40-2, 60-3 и 4 80°C

С увеличением содержания модифицирующих звеньев вязкость ПДМС-С-8 возрастает на несколько порядков (рис.13), а зависимость вязкости от  $\dot{\gamma}$ , имеет экстремальный характер, что свидетельствует о неньютоновском характере течения этого полимера. При низких значениях  $\dot{\gamma}$ , вязкость возрастает с ростом  $\dot{\gamma}$ , а при дальнейшем увеличении  $\dot{\gamma}$ , после достижения максимума происходит падение  $\eta$ , аналогичный характер течения наблюдается и при других температурах. Следует отметить, что положение максимума вязкости с ростом температуры смещается в сторону больших  $\dot{\gamma}$ .

Рост  $\eta$  с увеличением  $\dot{\gamma}$  типичен для дилатантных жидкостей. Явление дилатансии (shear thickening) наиболее часто встречается у дисперсных систем и связано с объемными эффектами, вызванными сдвиговым деформированием<sup>17</sup>.

Для полимеров в блочном состоянии теоретически предсказана возможность дилатантного поведения, например, в иономерах, за счет растяжения цепей в процессе течения и перераспределения баланса между внутри и межмолекулярными связями<sup>18</sup>. Экспериментально дилатантное поведение было обнаружено в иономерах на основе карбоксилсодержащих ПДМС<sup>19</sup>. Проявление дилатансии в модифицированных неиономерных ПДМС обнаружено нами впервые и, вероятно, связано с растяжением полимерных цепей под действием механического поля. В процессе ориентации цепей происходит перераспределение внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные, что способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, сопровождающегося возрастанием вязкости. После достижения максимума  $\eta$  дальнейшее увеличение  $\dot{\gamma}$  приводит к разрушению образовавшейся системы межмолекулярных связей и постепенному падению  $\eta$ . С ростом температуры эффект дилатансии проявляется значительно сильнее, о чем свидетельствуют возрастание  $\eta$  в максимуме и большее значение  $\dot{\gamma}$ , начиная с которого  $\eta$  начинает падать.

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров была рассчитана энергия активации вязкого течения ( $E_a$ ), согласно уравнению Аррениуса, которая характеризует силу межмолекулярного взаимодействия.

Таблица 12. Значение энергии активации вязкого течения		
Полимер	$E_a$ , кДж/моль	Вязкость при 20°C, (Па·с)
ПДМС-Т-2,6	25,5	0,540
ПДМС-Т-2,3	26,6	1,127
ПДМС-С-2,3	23,9	0,785
ПДМС-С-0,8	20,0	0,267

Из таблицы 12, в которой приведены величины  $E_a$  для исследуемых полимеров, видно, что введение в ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих фрагменты бензойной кислоты, приводит к

возрастанию  $E_a$ , по сравнению с немодифицированным ПДМС ( $E_a=15$  кДж/моль), что связано с увеличением размера сегмента Куна вследствие введения объемных боковых групп. Причем с увеличением содержания модифицирующих звеньев величина  $E_a$  также возрастает.

<sup>17</sup> Malkin A. Y., Isayev A. I. Rheology: concepts, methods, and applications. – Elsevier, 2017.

<sup>18</sup> Witten Jr T. A., Cohen M. H. Crosslinking in shear-thickening ionomers //Macromolecules. – 1985. – Т. 18. – №. 10. – С. 1915-1918.

<sup>19</sup> Васильев В.Г., Щеголихина О.И., Мягков Р.Ф., Роговина Л.З., Жданов А.А., Папков В.С. Иономеры на основе карбоксилсодержащего полидиметилсилоксана // Высокомол. соед., сер. А. – 1997.- Т.39.- №.4.- С. 699-707.

Сравнивая два ряда карбоксилсодержащих ПДМС (с фрагментами ундеценовой кислоты и бензойной кислоты) между собой можно сказать, что при близких значениях молекулярных масс и одинаковом содержании модифицирующих звеньев, полимеры, содержащие фрагменты бензойной кислоты имеют более высокие значения энергии активации вязкого течения. Это свидетельствует о более сильном влиянии фрагментов бензойной кислоты на уровень межмолекулярных взаимодействий в модифицированных ПДМС по сравнению с фрагментами ундеценовой кислоты.

Синтезированные полидиметилфенилкарбоксилосилоксановые олигомеры представляют интерес как компоненты полимерных композиций, способных к дальнейшим химическим превращениям (формирование физических и химических сеток с различными молекулярными параметрами) с широким спектром практических применений.

### 2.3.5 Реологические свойства ПДМС с карбоксипирролидоновым фрагментом

Полимеры ПДМС-П-0,5, ПДМС-П-1, ПДМС-П-2, ПДМС-П-4 также представляют собой ньютоновские жидкости.



Рисунок 14. а) Зависимость вязкости от  $M_n$  полимеров б) Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярной массы полимера

Вязкость полимеров, как следует из рис.14, сначала уменьшается с ростом их молекулярной массы, а затем при  $M_n = 3800$  слегка возрастает. Такой характер изменения вязкости связан с присутствием в олигомере концевых карбоксильных групп, которые способны образовывать друг с другом внутри- и межмолекулярные водородные связи. В телехеликовых полимерах, имеющих меньшую молекулярную массу, мольный процент карбоксильных групп существенно выше, чем в полимерах с большей молекулярной массой, что и объясняет резкое падение их вязкости (рис. 14а), однако с дальнейшим увеличением молекулярной массы влияние концевых групп на вязкость уменьшается, и наблюдается её возрастание, обусловленное ростом молекулярной массы полимера.

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров была рассчитана энергия активации вязкого течения ( $E_a$ ), согласно уравнению Аррениуса (Таблице 13). Из таблицы видно, что с ростом молекулярной массы, наблюдается уменьшение  $E_a$ , это обусловлено уменьшением содержания карбоксильных групп в макромолекуле (Рисунок 14б).

Исследование реологических свойств телехеликовых полидиметилсилоксанов содержащих фрагменты пирролидона с карбоксильной группой показало, что эта модифицирующая система наиболее эффективна по сравнению с ранее полученными нами гомологами ПДМС содержащими трет-бутилдеканатные, 10-карбоксидецильные, а также содержащих фрагменты бензойной кислоты (Таблица 13).

Таблица 13. Характеристики сополимеров с различными функциональными группами

Образец	Модификатор	$E_a$ , кДж/моль	$T_c$ , °С	$M_n$	$M_w/M_n$	Вязкость при 20°С, (Па·с)
ПДМС-П-2	Карбоксипирролидон	42,0	-123	2300	2,4	5,943
ПДМС-П-4	Карбоксипирролидон	37,0	-124	3800	1,9	6,254
ПДМС-Т-2,6	Бензойная к-та	25,5	-123	2800	2,4	0,540
ПДМС-Т-2,3	Бензойная к-та	26,6	-123	4600	2,6	1,127

ПДМС-Э-3	Трет-бутиловый эфир ундеценовой к-ты	17,0	-120	2900	2,1	0,088
ПДМС-Э-5	Трет-бутиловый эфир ундеценовой к-ты	16,6	-123	5200	2,3	0,165
ПДМС-К-2	Ундеценовая кислота	20,0	-124	2100	3,5	0,335
ПДМС-К-5	Ундеценовая кислота	20,5	-125	5200	3,5	1,118

## 2.4 Структурные свойства

Для исследования структурных свойств карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов были выполнены рентгеноструктурные исследования в мало- и широкоугловом диапазоне при различных температурах. При комнатной температуре для всех исследованных образцов, кроме ПДМС-П-4, наблюдаются рефлексы в малоугловой области, что свидетельствует о наличии упорядоченных структур с характерным размером 47,6; 53,9 и 64А (Рис. 15а). Для образца ПДМС-П-0,5 также явно различим малоугловой пик, соответствующий межплоскостному расстоянию  $d = 18\text{А}$ , являющийся, по-видимому, третьим порядком от первого рефлекса. Кроме того, для всех образцов, кроме ПДМС-П-4, наблюдаются два слабовыраженных максимума в большеугловой области  $q = 1,53$  и  $1,62 \text{ А}^{-1}$ . Так как наблюдаемые малоугловые рефлексы достаточно узкие, то, вероятно, наблюдается смектические мезофазы с упорядочением вдоль направления слоя.

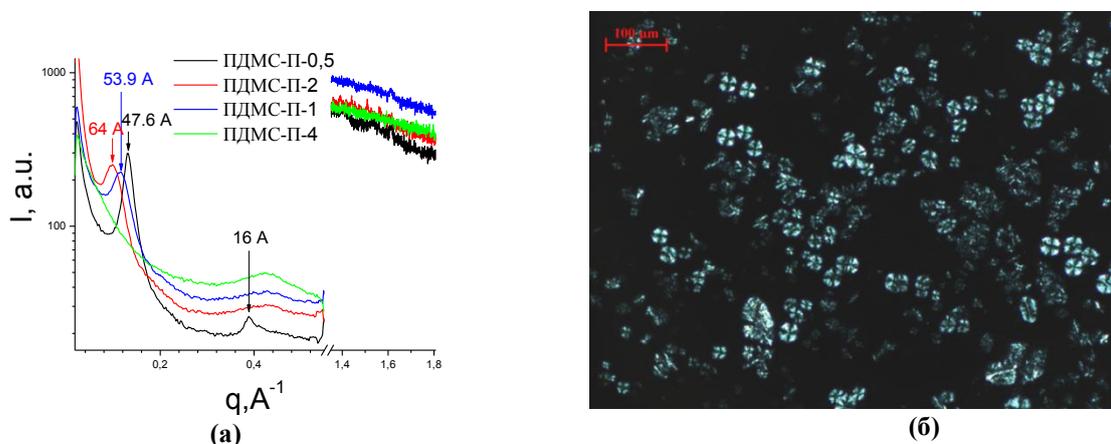


Рисунок 15. (а) Мало-и широкоугловые дифрактограммы исследованных образцов при комнатной температуре в логарифмическом масштабе интенсивности. (б) Оптическая микрофотография в скрещенных поляроидах при комнатной температуре для ПДМС-П-1

Нагревание образцов в процессе измерения мало- и широкоугловых дифрактограмм приводило к исчезновению структурных пиков при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  для ПДМС-П-1 и при  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  для ПДМС-П-2 и ПДМС-П-0,5. Последующее охлаждение приводило к постепенному восстановлению малоуглового рефлекса, однако в больших углах восстановления структуры не наблюдалось. Сравнивая результаты рентгеноструктурного анализа с данными калориметрических исследований можно сделать вывод, что общая картина фазовых переходов совпадает; небольшие отклонения в значениях температур переходов можно отнести к различной скорости нагревания/охлаждения образцов.

Для подтверждения смектического типа упорядочения были выполнены температурные эксперименты в поляризационном оптическом микроскопе. На Рис. 15б приведена микрофотография для соединения ПДМС-П-1 в скрещенных поляроидах при комнатной температуре. Наблюдаемые крестообразные структуры характерны для частично-кристаллических полимеров и пропадают при нагревании выше  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.5 Обработка частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими ПДМС

В качестве карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов использовали 3 типа ПДМС: содержащие фрагменты ундеценовой кислоты статистически распределенные по цепи, фрагменты ундеценовой кислоты в телехеликовом положении и содержащие статистически распределенные

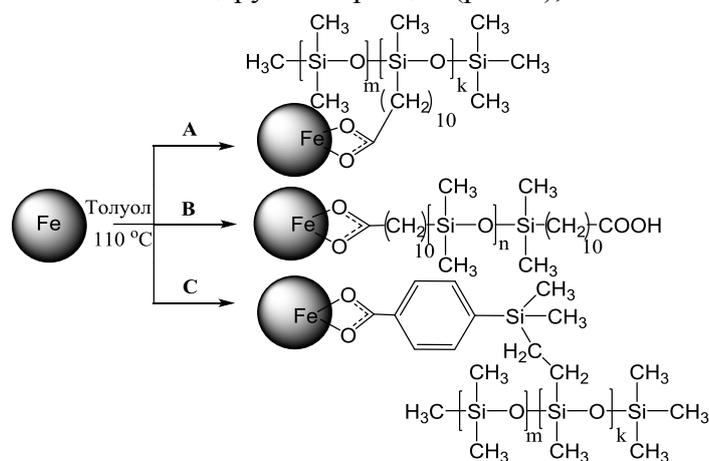
по цепи фрагменты бензойной кислоты (Схема 9). Характеристики карбоксилсодержащих ПДМС представлены в таблице 14.

**Таблица 14. Характеристики карбоксилсодержащих ПДМС**

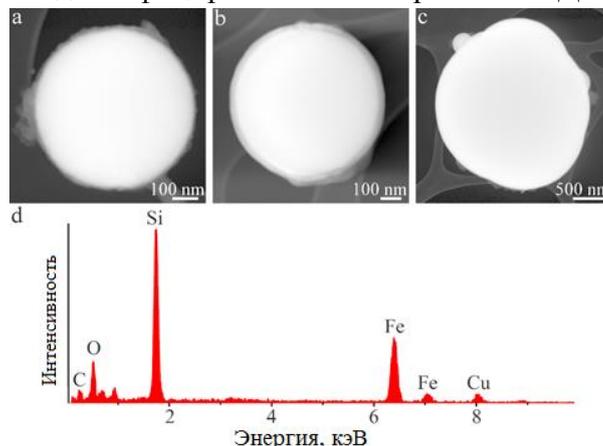
	Шифр полимер*	$M_n^*$	$M_w/M_n$	Содержание модифицирующих звеньев (мол. %) ( $^1H$ ЯМР)
A	ПДМС-С-У-4	4300	2,8	5,3
B	ПДМС-Т-У-5	5500	3,3	3,3
C	ПДМС-С-Б-4	4300	***	8,0

\* - здесь и далее название полимера – ПДМС – положение модифицирующей звеньев (Т- телехелик, С – в составе основной цепи сополимера), –фрагмент какой кислоты содержит (У-ундеценовая, Б-бензойная), – молекулярная масса  $\cdot 10^{-3}$ , \*\* - определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов, \*\*\* - сополимер малорастворим в толуоле, молекулярная масса исходного ПДМС с кремнийгидридными группами

Образец железа 1 - это результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС, содержащим фрагменты ундеценовой кислоты статистически распределенные по цепи. Данные электронной микроскопии демонстрируют присутствие неоднородной пленки на поверхности частиц железа (Рисунок 16а), результаты ЭРМ показывают присутствие кремния и углерода в пленке этого и других образцов (рис. d), что позволяет идентифицировать ее как привитой ПДМС.



**Схема 9. Образование оболочки на поверхности частиц карбонильного железа**



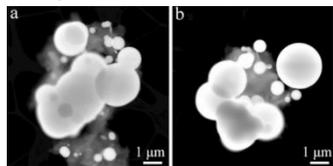
**Рисунок 16. ПРЭМ изображения образцов 1 (а), 2 (б) и 3 (с); ЭРМ спектр пленки ПДМС (d)**

Образец железа 2 - результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС содержащим фрагменты ундеценовой кислоты в телехеликовом положении. На рисунке 16б продемонстрировано неравномерное распределение пленки ПДМС на поверхности сферической частицы.

Образец железа 3 - результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС, содержащим фрагменты бензойной кислоты, статистически распределенные по цепи (рис. 16с).

Для исследования влияния предварительной обработки (травления) поверхности частиц железа на степень прививки оболочки был взят полидиметилсилоксановый олигомер с высоким содержанием карбоксилсодержащих звеньев распределенных по цепи олигомера (ПДМС-С-У-4).

В образце 4 частицы железа были предварительно обработаны раствором гидроксида натрия в этаноле, затем частицы с протравленной поверхностью были обработаны ПДМС-С-У-4. Полученные изображения частиц и их агломератов представлены на рисунке 17а. Вероятно, травление поверхности увеличивает активность поверхностного слоя, и сразу несколько частиц могут взаимодействовать с макромолекулой полимера, что приводит к их агломерации.



**Рисунок 17. Микрофотографии образца 4 и 5**

В образце 5 железо предварительно обработано раствором перекиси водорода, затем ПДМС-С-У-4. На рисунке 17б представлены изображения полученных после обработки частиц. Аналогично образцу 4 присутствует много агломератов частиц. То есть, химическая активация

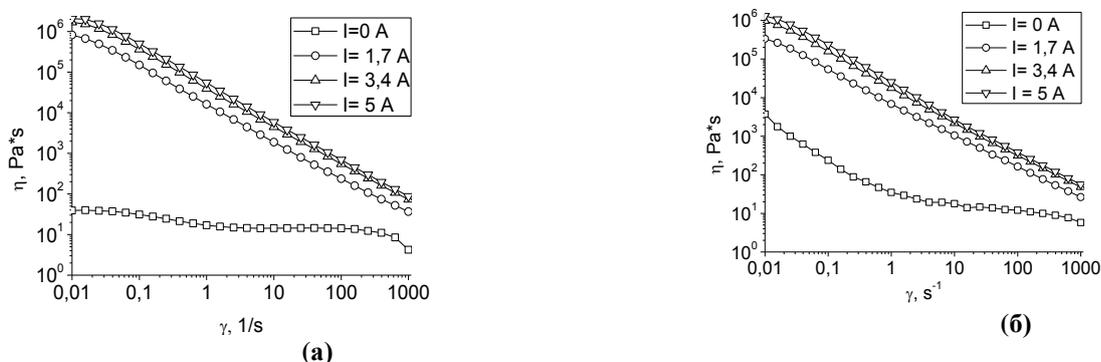
поверхности, в комбинации с олигомером с высоким содержанием карбоксильных групп приводит к агрегации частиц, за счет взаимодействия функциональных оболочек соседних частиц.

Таким образом, активация поверхности требует подбора условий для того, чтобы избежать агломерации частиц. Для дальнейшего исследования использовали образец 1, полученный обработкой железа полимером ПДМС-С-У-4 без предварительной активации (травления) поверхности.

### 2.5.1 Реология магнитных жидкостей

Для изучения влияния модификации поверхности магнитных частиц на свойства полимерных композитов на их основе были приготовлены две магнитные жидкости (МЖ), содержащие 80% карбонильного железа и 20% силоксанового каучука марки ДВК-5. В первой композиции было использовано исходное необработанное железо, во второй – частицы железа, модифицированные ПДМС-С-У-4 без предварительного травления поверхности железа.

Зависимости вязкости от скорости сдвига для полученных МЖ представлены на рисунке 18. Измерение вязкости проводилось после тщательного перемешивания композиций в разных магнитных полях, величина которых варьировалась путем изменения величины тока катушки электромагнита.



**Рисунок 18. Зависимости вязкости от скорости сдвига МЖ (а) на основе исходных частиц железа и (б) частиц железа, модифицированных ПДМС-С-У-4, измеренные в разных магнитных полях (при разной величине тока электромагнита).**

Из рисунков 18 а и б видно, что в отсутствие поля вязкость МЖ с обработанным железом сильно отличается от вязкости МЖ с обычным железом. Магнитная жидкость на основе необработанного железа демонстрирует поведение, близкое к ньютоновскому – вязкость этой композиции слабо зависит от скорости сдвига. Напротив, МЖ на основе обработанного железа демонстрирует неньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига. Отклонение от ньютоновского характера течения ранее наблюдалось в работах<sup>20,21</sup> для МЖ на основе сверхразветвленных поликарбосиланов и необработанных частиц железа с массовым содержанием от 72%, что объяснялось высоким содержанием магнитного наполнителя, при котором магнитные частицы сильно взаимодействуют, образуя трехмерную сетку. Возможно более ярко выраженное неньютоновское течение МЖ на основе обработанного железа связано с эффективным увеличением размера частиц за счет появления дополнительного слоя полимера на поверхности или слипания нескольких частиц в большие агрегаты. При больших скоростях сдвига следует ожидать структурирования частиц вдоль направления сдвига, в этом режиме основной вклад в вязкость вносит жидкость, а не частицы, поэтому в этой области скоростей сдвига вязкости различных магнитных жидкостей примерно равны.

<sup>20</sup> Tarasenkov A. N. et al. Rheological properties of sulfur-containing hyperbranched polycarbosilanes and related magnetic compositions //Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Т. 65. – №. 4. – С. 1086-1096.

<sup>21</sup> Vasiliev V. G. et al. Magnetorheological fluids based on a hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles //Smart Materials and Structures. – 2016. – Т. 25. – №. 5. – С. 055016.

Приложение магнитного поля приводит к резкому росту вязкости МЖ, при этом не только характер зависимостей вязкости от скорости сдвига оказывается одинаковым для обеих МЖ, но и сами значения вязкости МЖ в максимальном магнитном поле близки. В результате, МЖ на основе необработанного железа демонстрирует гораздо более высокий рост вязкости в магнитном поле: магнито-реологический эффект – относительное увеличение вязкости – в области малых скоростей сдвига более 4.5 порядка величины. Модификация частиц железа ПДМС-С-У-4 приводит к снижению относительного роста вязкости из-за высоких значений вязкости соответствующей МЖ в отсутствие магнитного поля.

## 2.5.2 Реология магнитных эластомеров

Также была изучена относительная эффективность использования магнитных частиц с различной обработкой поверхности в эластомерных композитах. Для получения магнитных эластомеров (МЭ) была приготовлена композиция для матрицы (КДМ) в составе: 4,98 г ДВК-5, 0,1405 г  $\alpha,\omega$ -дигидридоолигодиметилсилоксана; 0,0536г полидиметилсилоксана, содержащего метилгидросилоксановые звенья, распределенные по цепи (10% мол.).

Были приготовлены два типа образцов МЭ: на основе обработанного и необработанного карбонильного железа, наполнение в обоих случаях составляло 80% по массе. Результаты исследования реологических свойств полученных МЭ представлены на рисунках 19,20,21: рисунок 19 демонстрирует поведение действительной части динамического модуля образцов (модуля накопления  $G'$ ) от частоты сдвиговой деформации при фиксированной амплитуде сдвига 0,1%, рисунок 20 показывает зависимость  $G'$  от амплитуды сдвига при фиксированной частоте механического воздействия. Видно, что значения модулей обоих образцов растут при увеличении магнитного поля, что характерно для МЭ<sup>22,23,24,25,26</sup>.

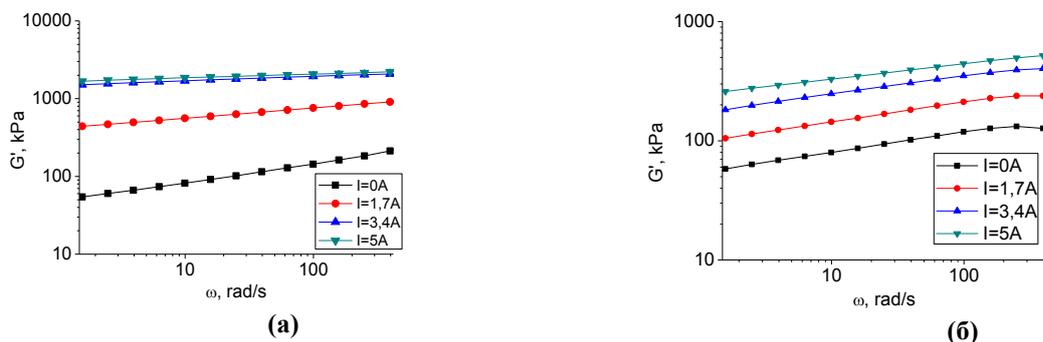


Рисунок 19. Зависимости от угловой частоты сдвиговых осцилляций модуля накопления (а,б) образцов МЭ на основе необработанных (а) и обработанных (б) частиц железа.

Величину магнито-реологического (МР) эффекта можно оценить как относительное изменение модуля накопления  $\Delta G' = \frac{G'(I_{max}) - G'(I=0)}{G'(I=0)}$  материала в области линейной вязкоупругости, в которой модуль накопления не зависит от величины деформации. МР эффект для матрицы с необработанным железом оказывается  $\sim 20$  при частоте сдвиговых осцилляций равной 10 рад/с,

<sup>22</sup> Chertovich A. V. et al. New composite elastomers with giant magnetic response //Macromolecular materials and engineering. – 2010. – Т. 295. – №. 4. – С. 336-341.

<sup>23</sup> Molchanov V. S. et al. Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers for damping applications //Macromolecular Materials and Engineering. – 2014. – Т. 299. – №. 9. – С. 1116-1125.

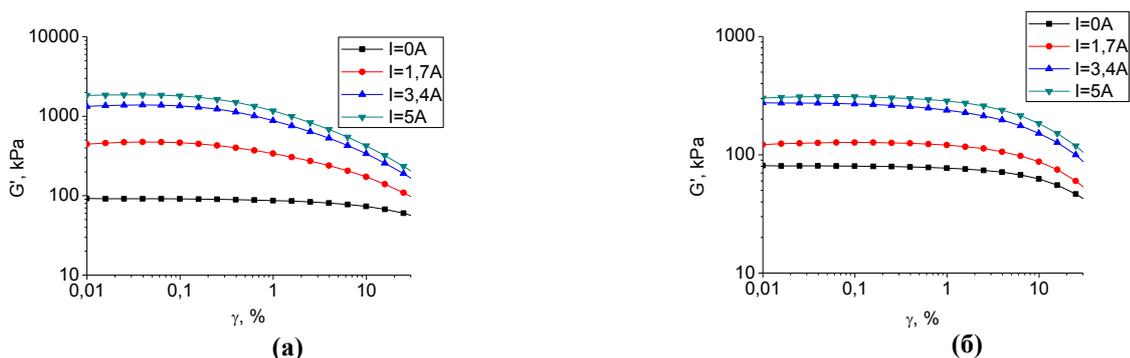
<sup>24</sup> Sorokin V. V. et al. Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers //Soft Matter. – 2014. – Т. 10. – №. 43. – С. 8765-8776.

<sup>25</sup> Sorokin V. V. et al. Magnetorheological behavior of magnetoactive elastomers filled with bimodal iron and magnetite particles //Smart Materials and Structures. – 2017. – Т. 26. – №. 3. – С. 035019.

<sup>26</sup> Sorokin V. V. et al. Magnetorheological response of highly filled magnetoactive elastomers from perspective of mechanical energy density: Fractal aggregates above the nanometer scale? //Physical Review E. – 2017. – Т. 95. – №. 6. – С. 062501.

магнитный отклик композита, полученного на основе обработанного железа, несколько меньше и составляет 4. Скорее всего, МР эффект образца с обработанным железом уменьшается из-за уменьшения эффективной магнитной проницаемости частиц. Магнитные эластомеры в работе<sup>27</sup>, полученные из частиц железа покрытых, фторированным стиролом в силиконовой матрице, проявляли схожую тенденцию.

Амплитудные зависимости компонент динамического модуля, представленные на рис.20 показывают, что для полученного материала характерен ярко выраженный эффект Пейна – уменьшение модуля накопления с ростом амплитуды деформации и наличие максимума модуля потерь в области деформаций, соответствующей падению  $G'$ . Известно, что эффект Пейна является особенностью поведения зависимостей напряжения от деформации наполненных резин<sup>28</sup>, его связывают, в частности, с разрушением агрегатов частиц при больших деформациях. В МЭ эффект Пейна проявляется гораздо ярче при приложении магнитного поля, когда магнитные частицы начинают сильно взаимодействовать друг с другом<sup>24,26,29</sup>.



**Рисунок 20.** Зависимости от амплитуды деформаций модуля накопления (а,б) образцов МЭ на основе необработанных (а) и обработанных (б) частиц железа.

Поведение МЭ на основе обработанного и необработанного наполнителя качественно одинаково, однако наблюдаются количественные отличия. Действительно, на рис.20 мы видим, что в полученных МЭ эффект Пейна усиливается при приложении магнитного поля. Однако, его величина, которую можно оценить как  $\frac{G'(\gamma_{max}) - G'(\gamma_0)}{G'(\gamma_0)}$ , различна для двух образцов. В максимальном магнитном поле для матриц с необработанным и обработанным железом она составляет 23 и 8, соответственно. Следует также отметить, что область линейной вязкоупругости, в которой модуль накопления примерно постоянный, шире для образца, содержащего железные частицы с модифицированной поверхностью. Можно предполагать, что связь полимер-полимер сильнее, чем связь железо-полимер, поэтому обработанное железо имеет лучшую совместимость с полимерной матрицей. В соответствии с этим эффект Пейна в магнитном поле проявляется меньше, а область линейного поведения становится шире. Это может помочь создавать более стабильные по отношению к деформации устройства на основе магнитных эластомеров. В работе<sup>30</sup> наблюдаются похожие результаты при исследовании магнито-реологических эластомеров основанных на частицах карбонильного железа с оболочкой из ПММА.

Существенные количественные различия проявляются в зависимости коэффициента потерь, который определяется как отношение модуля потерь к модулю накопления, от магнитного поля.

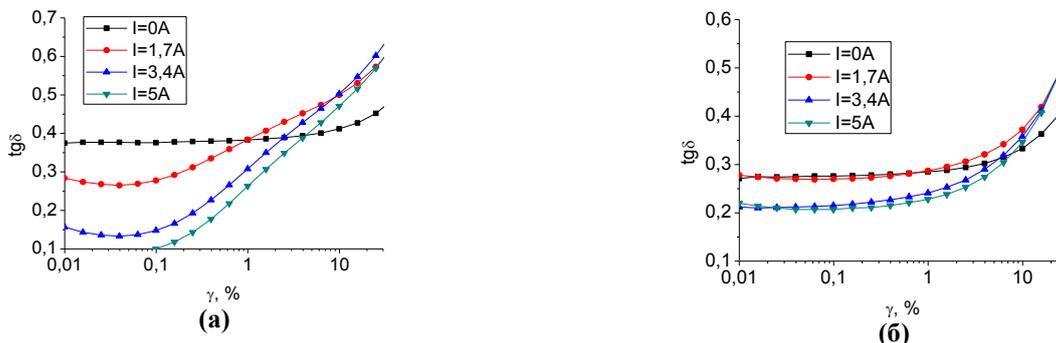
<sup>27</sup> Fuchs A. et al. Surface polymerization of iron particles for magnetorheological elastomers //Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Т. 117. – №. 2. – С. 934-942.

<sup>28</sup> Payne A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I //Journal of applied polymer science. – 1962. – Т. 6. – №. 19. – С. 57-63.

<sup>29</sup> An H., Picken S. J., Mendes E. Nonlinear rheological study of magneto responsive soft gels //Polymer. – 2012. – Т. 53. – №. 19. – С. 4164-4170.

<sup>30</sup> Li J. et al. Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers //Polymer Testing. – 2009. – Т. 28. – №. 3. – С. 331-337.

Из рис.21 видно, что значение  $\operatorname{tg}(\delta)$  в отсутствие поля меньше для образца с обработанным железом, при этом его значение в максимальном поле больше. Таким образом, несмотря на значительные изменения самих модулей с магнитным полем, их отношение изменяется слабо от 0.28 до 0.21. Интервал изменения  $\operatorname{tg}(\delta)$  для образца с немодифицированным железом шире, от 0.38 в отсутствие поля до 0.09 в максимальном поле.



**Рисунок 21. Зависимость коэффициента потерь от амплитуды деформации для МЭ на основе необработанного (а) и обработанного (б) железа**

Для магнитного эластомера наполненного частицами карбонильного железа обработанного ПДМС-С-У-4 были исследованы краевые углы смачивания капли воды без приложения магнитного поля и в магнитном поле трех магнитов. Без приложения поля угол составлял в среднем за все время измерения  $120 \pm 2^\circ$ , при приложении поля  $116 \pm 2^\circ$ . Таким образом, полученные углы с учетом погрешности измерений прибора практически совпадают в пределах ошибки.

В заключение можно сказать, что обработка частиц олигомерами с карбоксилсодержащими звеньями – эффективный метод модификации магнитных частиц с целью придания им большого сродства к основе композиции. При этом, система является чувствительной к активации поверхности и выбору модифицирующего агента, что требует дальнейшей оптимизации во избежание агрегации частиц. Таким образом, предложенный подход имеет перспективу к получению магнитных частиц с регулируемой оболочкой.

### 3 ВЫВОДЫ

1. Синтезирован представительный ряд карбоксилсодержащих полидиметилсилоксановых олигомеров с различными молекулярными параметрами. Исследованы методы введения карбоксилсодержащих группировок: *трет*-бутилдеcanoатных, 10-карбокситецильных, 4-[этенил(диметил)силлил]-фенилкарбоксии, N-пропил-4-карбоксиипирролидоновых, в качестве заместителя к атомам кремния в составе линейных полидиметилсилоксановых олигомеров, распределенными по цепи или занимающих терминальное положение.
2. Определены концентрационные пределы карбоксилсодержащих модифицирующих звеньев, оказывающих влияние на свойства полидиметилсилоксановых олигомеров. Найдено, что введение менее 0,8 мол. % не вносит изменений в поведение макромолекулы, а введение более 30 мол. % превращает олигомер в хрупкую субстанцию.
3. Показано, что среди телехеликовых полидиметилсилоксанов – олигомеры, содержащие диметил(N-пропил-4-карбоксиипирролидон)силлильные группировки, наиболее перспективны с точки зрения простоты синтеза, доступности реагентов и модифицирующего эффекта. Благодаря наличию двух полярных группировок в составе терминальных звеньев в полидиметилсилоксановых олигомерах наблюдается эффект слоевого упорядочения, причем толщина силоксанового слоя коррелирует с длиной используемого олигомера.
4. Составлен ряд: *трет*-бутилдеcanoат < 10-карбокситецил < 4-[этенил(диметил)силлил]-фенилкарбоксии < N-пропил-4-карбоксиипирролидон, отражающий повышение уровня влияния модифицирующих групп на свойства ПДМС на основе сравнения величин энергии активации

вязкого течения для всех синтезированных олигомеров при сопоставимых концентрациях и величинах молекулярных масс.

5. Карбоксилсодержащие ПДМС-олигомеры обладают широкими перспективами практического применения, в составе композиций различного назначения на основе ПДМС-матриц, благодаря хорошей совместимости с полидиметилсилоксановыми полимерами. Показано, в частности, возможность образования ковалентных и координационных связей с металлами позволяет использовать новые модификаторы для обработки частиц карбонильного железа с последующим их применением в составе эластомерных магнитных композиций с повышенной суспензионной устойчивостью.

## 4 ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

### Статьи в журналах рекомендованных ВАК:

1. Городов, В.В. Модификация частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими полидиметилсилоксанами / В.В. Городов, С.А. Костров, Р.А. Камышинский, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2018. – № 9. – С. 1639-1647.
2. Городов, В.В. Синтез, термические и реологические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных фрагментами бензойной кислот / В.В. Городов, П.А. Тихонов, М.И. Бузин, В.Г., Васильев, С.А. Миленин, Д.И. Шрагин, В.С. Папков, А.М. Музафаров // Высокомолекуляр. Соед. Сер. Б. – 2018. – т. 60. – №3. – С. 201-210.
3. Городов, В.В. Синтез, термические и реологические свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов / В.В. Городов, Н.В. Демченко, М.И. Бузин, В.Г. Васильев, Д.И. Шрагин, В.С. Папков, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2017. – № 7. – С. 1290-1299.

### Тезисы докладов (основные):

4. Comparison of the properties of polydimethylsiloxanes containing fragments of carboxylic acids of different structures / Gorodov V.V., Tikhonov P.A., Milenin S.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Bakirov A.V., Shragin D.I., Muzafarov A.M. // XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. synthesis, properties, applications» Book of abstracts, June 3-6, 2018, Moscow, Russia
5. Polydimethylsiloxanes containing carboxyl / V.V. Gorodov, N.V. Demchenko, M.I. Buzin, V.G. Vasil'ev, D.I. Shragin, V.S. Papkov, A.M. Muzafarov // ISPO 2017 11th International workshop on silicon-based polymers: Book of abstracts, 2-6 July 2017, Snekkersten, Denmark.
6. Полидиметилсилоксаны, содержащие полярные группы / Городов В.В., Игнатъева Г.М., Радугина Е.К., Бузин М.И., Васильев В.Г., Шрагин Д.И., Музафаров А.М. // VI Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: материалы shk.-конф., 09-14 октября 2016, г. Москва.
7. Синтез и свойства полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы / В.В. Городов, Д.И. Шрагин, А.М. Музафаров // XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение»: материалы конф., Москва 28 июня – 1 июля, 2015.
8. Синтез и свойства полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы / В. В. Городов, Д. И. Шрагин, А. М. Музафаров // V Всероссийская с международным участием конференция и школа для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»: материалы shk.-конф., Московская область, HELIOPARK Lesnoy 4—9 октября 2015.
9. The synthesis of poly(dimethylsiloxanes) modified with carboxylic containing substituents / Vadim Gorodov, Denis Shragin, Aziz Muzafarov, // ISOS XVII BERLIN 2014, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7th European Silicon Days: Book of abstracts, Berlin, August 3 – 8, 2014.

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Городов Вадим Валерьевич

Синтез и свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов

Отпечатано в типографии ООО «»

г. Москва, ул.

Подписано в печать

Формат А5. Тираж 120 экз.