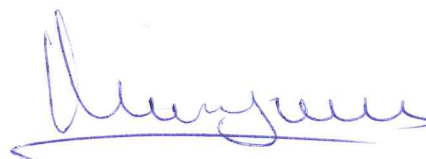


*На правах рукописи*

Мигулин Дмитрий Алексеевич



**ПОЛИАЛКИЛ- И ПОЛИАМИНОПРОПИЛСИЛОКСАНЫ  
СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННОГО СТРОЕНИЯ И СИСТЕМЫ  
“ЯДРО-ОБОЛОЧКА” НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 2017

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров  
Института синтетических полимерных материалов  
им. Н.С. Ениколопова РАН

**Научный руководитель:**

**Музафаров Азиз Мансурович**

доктор химических наук, академик РАН, директор  
Института элементоорганических соединений  
имени А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

**Официальные оппоненты:**

**Кирилин Алексей Дмитриевич**

доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой  
«Химии и технологии элементоорганических  
соединений» имени К.А. Андрианова, Московский  
технологический университет, г. Москва

**Светличный Валентин Михайлович**

доктор химических наук, заведующий лабораторией  
синтеза новых высокотермостойких полимеров,  
Институт высокомолекулярных соединений РАН, г.  
Санкт-Петербург

**Ведущая организация:**

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
РАН, г. Москва

Защита состоится « » июня 2017 года в 13.00 на заседании диссертационного совета 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; с текстом автореферата – на сайте  
института: <http://www.ispm.ru/diss-council.html>

Автореферат разослан « » апреля 2017 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук

Бешенко М.А.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Полимеры сверхразветвленного строения привлекают особое внимание благодаря комплексу уникальных свойств, обусловленных их молекулярной архитектурой - глобулярной структурой макромолекулы и большим количеством функциональных групп. Физико-химические свойства этого класса соединений, являющихся нерегулярными аналогами дендримеров, вызывают и научно-фундаментальный интерес, и определяют их широкое использование в самых различных отраслях промышленности,

К особому классу сверхразветвлённых полимеров относятся элементоорганические полимеры, среди которых, возможно, наиболее важными представителями являются кремнийорганические полимеры сверхразветвлённого строения, что обусловлено рядом уникальных свойств, включающих термическую стабильность в широком интервале температур, хорошие диэлектрические свойства, физиологическую инертность, влагостойкость и пр.

В сравнении со своими линейными или сшитыми аналогами, не имеющими сверхразветвлённой молекулярной архитектуры, сверхразветвленные полиорганосилоксаны обладают значительно более высокой совместимостью со многими полимерными материалами и могут быть использованы в качестве эффективных наполнителей и модификаторов различных полимерных матриц, способных значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов. Также благодаря своей уникальной молекулярной архитектуре сверхразветвлённые полимеры в общем, и функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны в частности, обладающие способностью к инкапсулированию, могут быть использованы в качестве стабилизирующих матриц для получения различного рода наноразмерных частиц.

Разработанный в представленной работе метод создания силсесквиоксановых наногелей с молекулярной структурой "ядро-оболочка" на основе сверхразветвленных полиорганосилоксанов является перспективным способом получения новых органо-неорганических наночастиц с рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств и возможностью регулирования размеров, плотности молекулярного ядра и химической природы ядра и оболочки.

Такие системы, объединяющие характеристики и свойства как оболочки, так и ядра, являются перспективными и практически значимыми, и обладают огромным потенциалом в области создания новых функциональных материалов.

**Целью работы** является разработка способов синтеза и исследование свойств новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого сверхразветвлённого строения

и наногелевых частиц со структурой типа «ядро-оболочка» на их основе, а также изучение возможности регулирования молекулярной структуры и соответственно физико-химических свойств получаемых полиорганосилсесквиоксановых частиц.

**Научная новизна полученных результатов.** Впервые на основе мононатрийоксоорганосилоксанов – кремнийорганических мономеров АВ<sub>2</sub>-типа были синтезированы сверхразветвлённые полиметил-, поливинил-, полиамин- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксаны с узкими молекулярно-массовыми распределениями и степенями ветвления  $\approx 0,5$

Впервые было показано, что реакция ряда промышленно доступных аминопропилтриалкоксисилоксанов и NaOH является простым и эффективным способом синтеза кремнийорганических мономеров с двумя типами химически независимых функциональных -ONa и -OAlk групп и латентной функциональной аминогруппой. Полученные соединения представляют собой перспективные мономеры для создания новых силоксановых структур с контролируемой молекулярной архитектурой и функциональностью.

Показано, что разработанный метод поликонденсации синтезированных сверхразветвлённых органосилоксанов в среде безводной уксусной кислоты с последующим блокированием растущих частиц позволяет получать структурированные полиорганосилсесквиоксановые системы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка». Разработанный таким образом подход позволяет регулировать физико-химические параметры и свойства синтезируемых наногелей: степень циклизации, то есть жесткость ядра, относительные размеры и химическую природу ядра и оболочки.

**Практическая значимость работы.** Разработка способов синтеза полиорганосилоксанов сверхразветвлённого строения является перспективной с точки зрения возможности получения новых высокотехнологичных наноматериалов различных назначений. Функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны благодаря наличию в их структуре у каждого атома кремния органических групп обладают высокой совместимостью со многими органическими полимерными материалами, могут быть использованы для создания органо-неорганических гибридных материалов с уникальными свойствами, получения эффективных нанонаполнителей и модификаторов органических полимерных матриц и таким образом способны значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов.

В работе показано, что полученные функциональные полиорганосилсесквиоксановые матрицы с молекулярной архитектурой «ядро-оболочка» обладают способностью к стабилизации металлических наночастиц Ag и Fe и образованию широко востребованных неорганических нанообъектов, широко использующихся в каталитических, магнитных,

радиопоглощающих системах, а так же в различных биологических и био-медицинских приложениях.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены на The 17<sup>th</sup> International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS), Berlin (Germany), 3-8 August, 2014; Химия Элементоорганических Соединений и Полимеров, Москва, 08 – 10 сентября 2014; 10<sup>th</sup> International Workshop on Silicon-Based Polymers, Centre Paul Langevin, Aussois (France), 26-30 April 2015; XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», Москва, ИНЭОС РАН, 28 июня – 1 июля 2015 г; 11<sup>th</sup> International Saint-Petersburg Conference of Young Scientists «Modern problems of polymer science», Saint-Petersburg, 9-12 November, 2015; VI Бакеевская всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные наноконпозиты», Московская область, 09-14 октября 2016 г; Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века», МОСКВА, ИОХ РАН, 20-24 ноября 2016

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи в реферируемых отечественных и зарубежных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, получено 2 патента и представлены тезисы 8 докладов на российских и международных научных конференциях.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы. Работа изложена на 118 страницах печатного текста, включает 30 рисунков, 18 схем, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 206 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Итоги работы последовательно отражены в тексте диссертации.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель исследования.

В литературном обзоре диссертации, включающем два раздела, представлен анализ литературных данных по способам синтеза и свойствам органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров. Во втором разделе с точки зрения феноменологической модели перехода “макромолекула-частица” рассмотрен процесс трансформации сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в полиорганосилсесквиоксанные наногели со структурой типа “ядро-оболочка” и приведён обзор по типам, свойствам и областям применения нанобъектов со структурой типа “ядро-оболочка”.

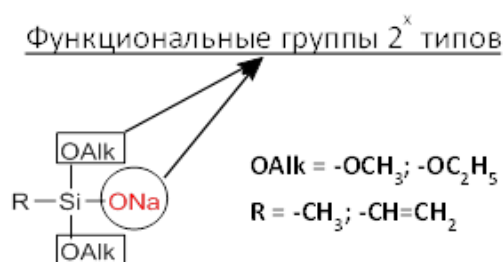
В экспериментальной части представлены методики синтеза кремнезёмов, а также описание методов исследования полученных образцов.

Глава обсуждение результатов состоит из пяти разделов, посвященных последовательному описанию схем синтеза, характеристике молекулярных структур моноватровых солей органоалкоксисиланов, сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов и полиорганосилсесквиоксановых наногелей с молекулярной структурой типа “ядро-оболочка”. В четвёртом разделе приведены результаты исследования взаимосвязи структуры и физико-химических свойств синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наногелей: зависимости характеристической вязкости, плотности, температуры стеклования от молекулярной массы и условий реакции. Определены температурные пределы устойчивости полиорганосилсесквиоксанов в инертной среде и на воздухе.

В пятом разделе приведены примеры использования синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наногелей в качестве функциональных матриц, способных к стабилизации металлических наночастиц.

### 1. Синтез моноватрийоксоорганалкоксисиланов – мономеров АВ<sub>2</sub>-типа

Для синтеза сверхразветвлённого полимера было необходимо получить исходный мономер, содержащий в своём составе 2 типа функциональных групп, не взаимодействующих друг с другом. С этой точки зрения моноватровые соли органоалкоксисиланов, обладающие 2<sup>мя</sup> типами независимых функциональных групп (рис. 1) являются перспективными реагентами для синтеза сверхразветвлённых полиорганалкоксисиланов.



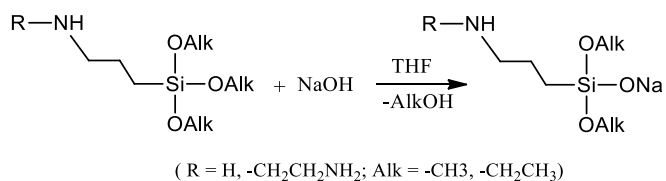
**Рис. 1** Типы ранее синтезированных моноватрийоксоорганалкоксисиланы

Синтез моноватровых солей органоалкоксисиланов осуществлялся путём проведения реакции между соответствующими органотриалкоксисиланами и гидроксидом натрия

#### 1.1 Синтез моноватровых солей аминопропилтриалкоксисиланов

В то время как синтез и характеристика моноватровых солей полиметил- и поливинилалкоксисиланов ранее в научной литературе были описаны, примеры описания синтеза моноватровых солей на основе промышленно доступных аминопропилалкоксисиланов и их характеристика в научной литературе отсутствует. В связи с чем, синтезированные моноватрийоксоаминопропилалкоксисиланы были подробно

исследованы и охарактеризованы рядом физических методов. В отличие от реакций NaOH с рядом органотриалкоксисиланов (где органический радикал R = -CH<sub>3</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), проходящих при комнатной температуре со значительным экзотермическим эффектом и требующих для оптимизации реакционного процесса и предотвращения прохождения возможных побочных реакций термического контроля, реакции NaOH с аминопропилалкоксисиланами (рис. 2) в стандартных условиях протекают медленно и требуют для их прохождения повышенных температур.

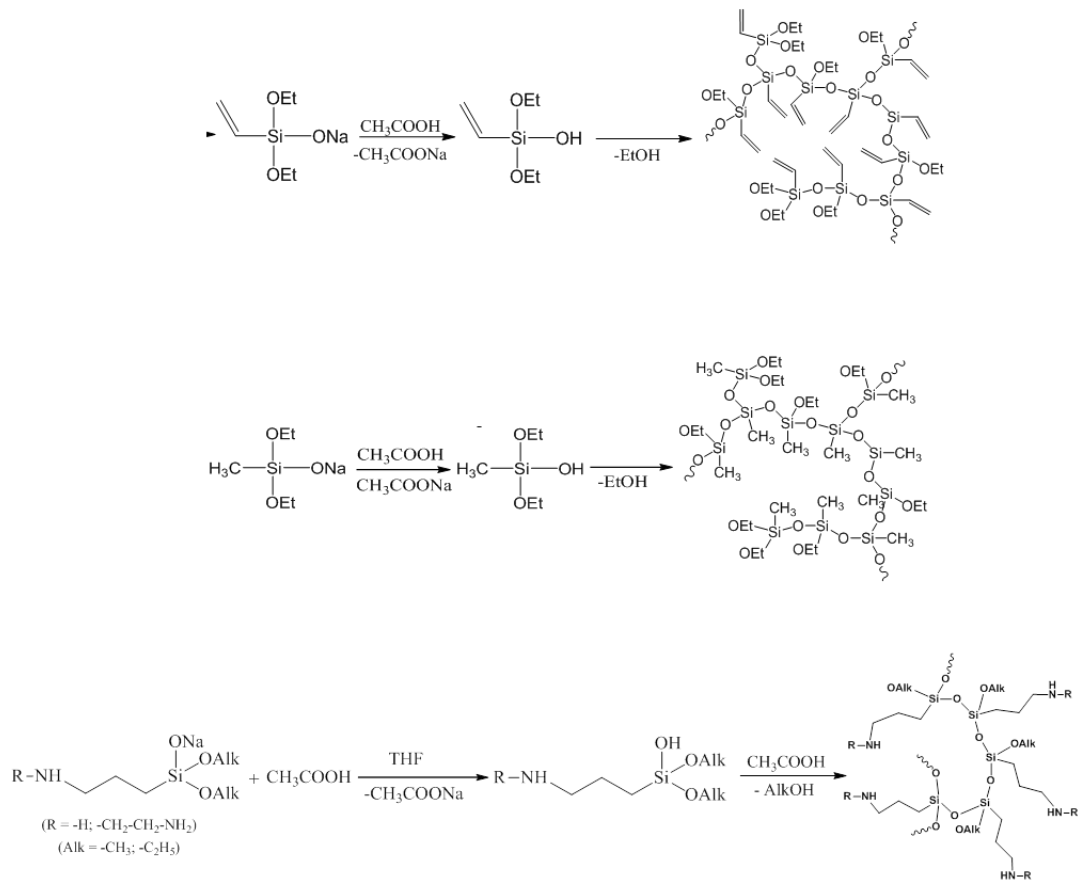


**Рис.2** Схема синтеза моноватрийоксоаминопропилдиалкоксисиланов

Выход и чистота полученных моноватрийоксоаминопропилдиалкоксисиланов были установлены методами <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N-, <sup>29</sup>Si-ЯМР и масс-спектропии непосредственно синтезированных моноватрийоксоаминопропилалкоксисиланов, а так же косвенно - путём аналогичных методов анализа продуктов блокирования полученных моноватриевых солей триметилхлорсиланами.

## 2. Сверхразветвлённые полиорганалкоксисилоксаны, полученные из соответствующих моноватрийоксоорганалкоксисиланов – мономеров АВ<sub>2</sub>-типа.

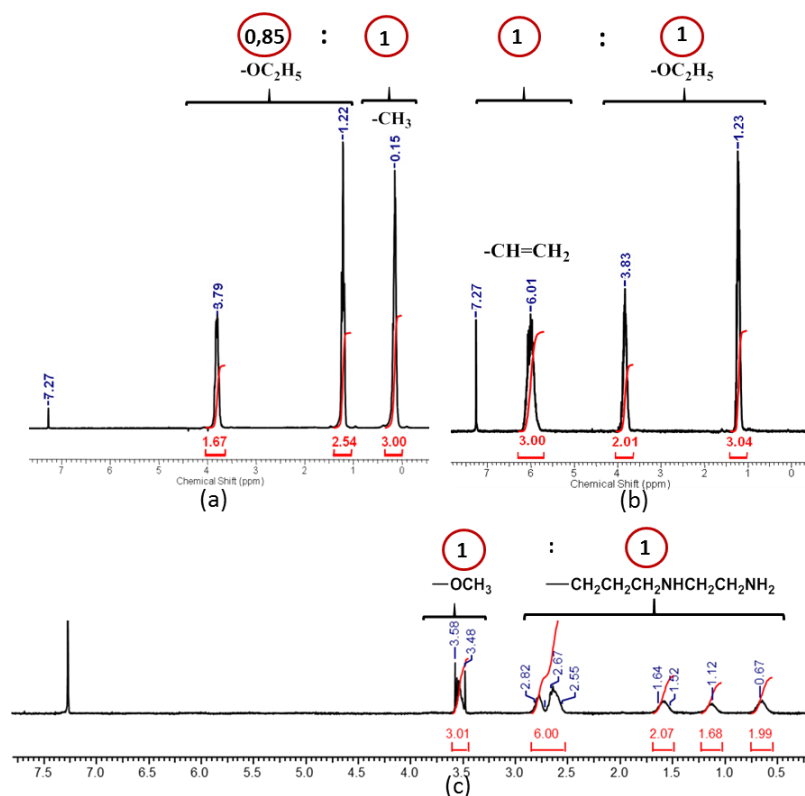
В соответствии с условием Флори из синтезированных мономеров АВ<sub>2</sub> – типа были получены соответствующие сверхразветвлённые полимеры. В основе данного способа получения полиорганалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения лежит процесс гетерофункциональной конденсации силанолов – промежуточных мономеров АВ<sub>2</sub> – типа, образующихся при нейтрализации моноватриевых солей органалкоксисиланов эквимолярным количеством уксусной кислоты и *in situ* конденсирующихся с образованием сверхразветвленной структуры (рис. 3).



**Рис. 3** Синтез сверхразветвлённых полиорганосилоксанов из соответствующих мононитрийоксоорганодиэтоксисиланов

Практическим подтверждением гетерофункционального механизма реакции и её протекания в соответствии с условием Флори исключительно за счёт реакции между этоксильными и генерируемыми в ходе нейтрализации натриевых солей гидроксильными группами, является соотношение интегральных интенсивностей протонных <sup>1</sup>H-ЯМР сигналов (рис.4) целевых полиорганосилоксанов.

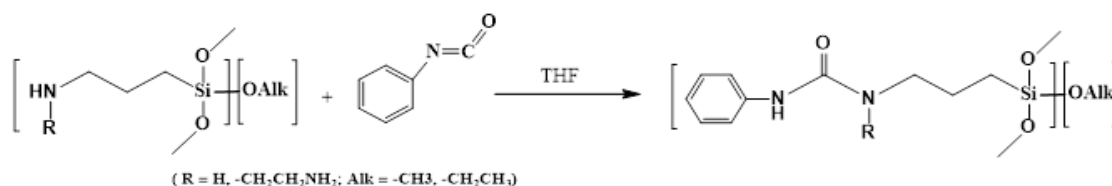




**Рис. 4** Спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР сверхразветвлённых полиметилэтоксисилоксана (а) и поливинилэтоксисилоксана (b) и полиэтилендиаминопропилметоксисилана (с)

Данные ГПХ показывают достаточно узкие молекулярно-массовые распределения полученных полимеров, с  $M_w=800$  и  $700$  а.е.м. и коэффициентами полидисперсности 1,5 и 1,2 для полиметил- и поливинилалкоксисилоксанов соответственно.

В случае синтезированных аминоксодержащих полиалкоксисилоксанов, значения их молекулярных масс и ММР были установлены косвенно методом ГПХ путём анализа продуктов их блокирования фенилизоцианатом (рис. 5)

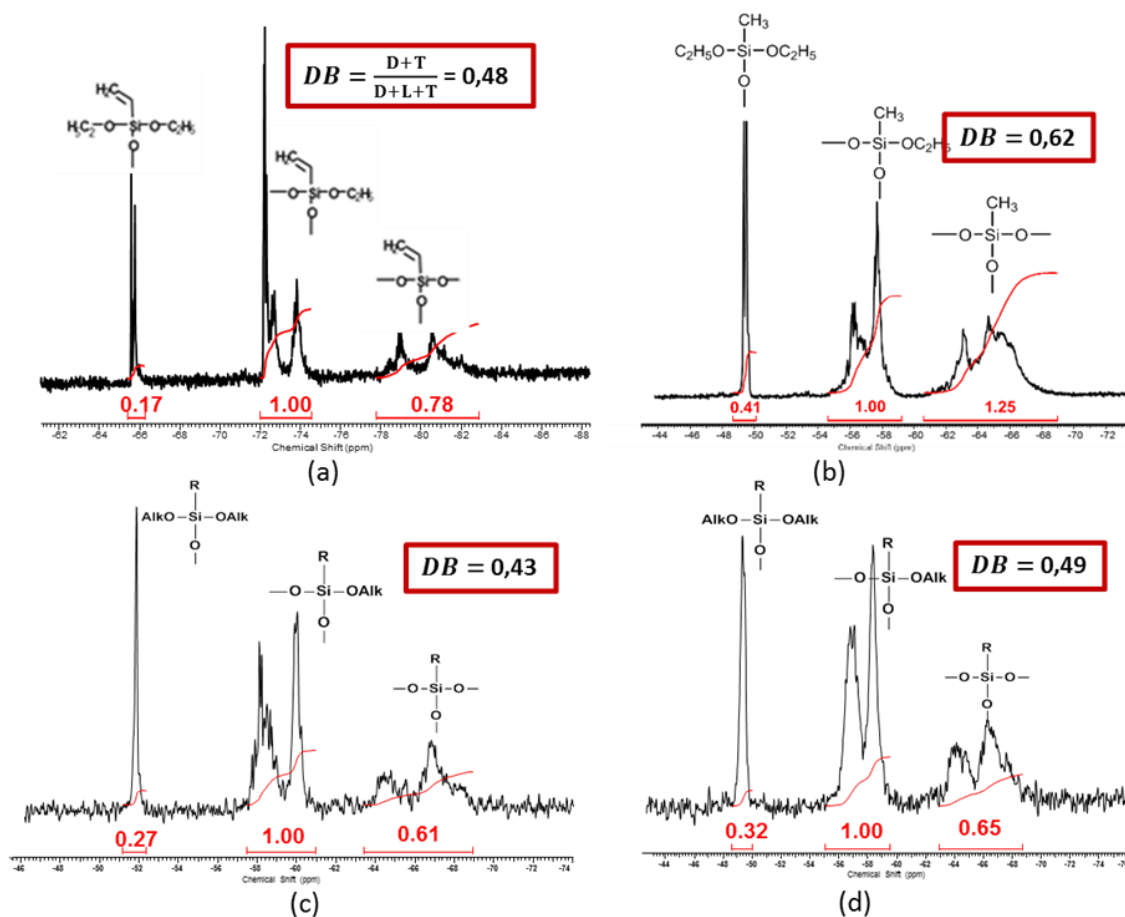


**Рис. 5** Блокирование аминогрупп фенилизоцианатом

Необходимость проведения дополнительных реакций блокирования с целью трансформации амино-групп обусловлена сложностью исследования аминоксодержащих полимеров прямым методом ГПХ ввиду специфических взаимодействий амино- групп с наполнителем хроматографических колонок ввиду адсорбции аминифункциональных полимеров на колонках ГПХ. Полученные для блокированных полимеров кривые ГПХ соответствуют по линейным полистирольным стандартам молекулярным массам в 800-1000 а.е.м.. Рассчитанные ММ неблокированных полимеров после вычитания молекулярной массы

фенилизотианатных групп 120 г/моль составляют 600-900 kDa. Таким образом, полученные олигомерные аминопропилалкоксисилоксаны с молекулярной массой звена  $M_{ЗВ}=150-200$  г/моль, имеют  $\leq 10$  аминоалкилалкоксисилоксановых звеньев в своём составе.

Исследование полученных сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов методом  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР (рис.6) с добавлением ускоряющего релаксацию возбуждённых атомов кремния ацетилацетоната хрома (III) позволило получить данные об относительных количествах различных силоксановых звеньев в структурах синтезированных полимеров.



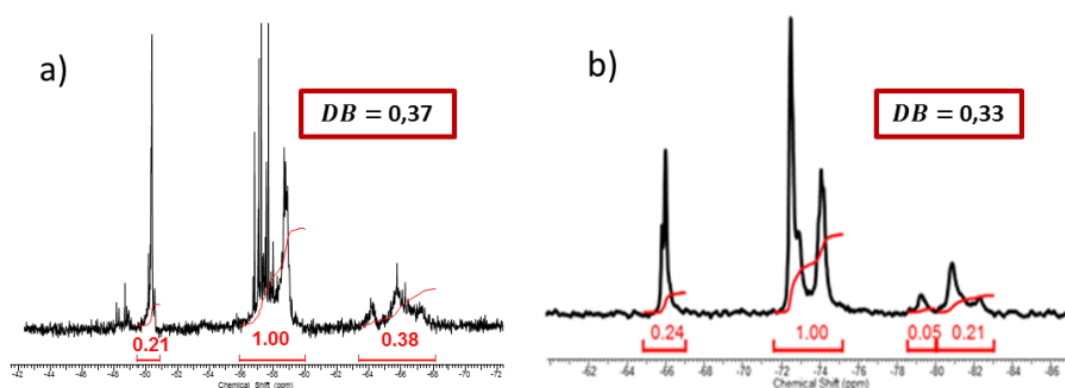
**Рис. 6**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР - спектры сверхразветвлённых поливинилэтоксисилоксана (a); полиметилэтоксисилоксана (b); полиаминопропилэтоксисилоксана (c); полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана (d)

В общем случае в молекулах сверхразветвлённых полимеров, полученных из мономеров  $\text{AB}_2$  – типа, присутствуют линейные (L), с одной непрореагировавшей функциональной группой; дендритные (D) без функциональных групп и терминальные (T), с двумя непрореагировавшими функциональными группами звенья. Данные спектров  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР позволили рассчитать величину степени ветвления синтезированных полиорганалкоксисилоксанов DB.

Для сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана  $\text{DB}=0,62$  в случае поливинилэтоксисилоксана  $\text{DB}=0,48$  и  $0,43$ , и  $0,49$  соответственно для полиамино-

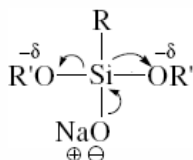
полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов. Такие значения хорошо соответствуют характерному для сверхразветвлённых полимеров теоретическому значению степени ветвления  $\approx 0,5$ .

Было установлено изменение значений степени ветвления целевых сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов при изменении скорости введения уксусной кислоты при нейтрализации моноватровых солей органалкоксисиланов. Так, при быстром введении уксусной кислоты найденные из спектров  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР значения DB для полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов (рис.7) оказались ниже значений, полученных при её медленном введении.



**Рис. 7**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР – спектры сверхразветвлённых полиметилэтоксисилоксана (a) и поливинилэтоксисилоксана (b).

Такой результат, обусловленный образованием молекул целевых полиорганалкоксисилоксанов с более низким относительным содержанием дендритных фрагментов, получаемых при проведении быстрой нейтрализации, является подтверждением эффекта увеличения реакционной способности алкокси-групп в молекулах исходных органалкоксисиланолатов натрия за счёт перераспределения в них электронной плотности, вызванной наличием натрийоксогруппы (рис.8).

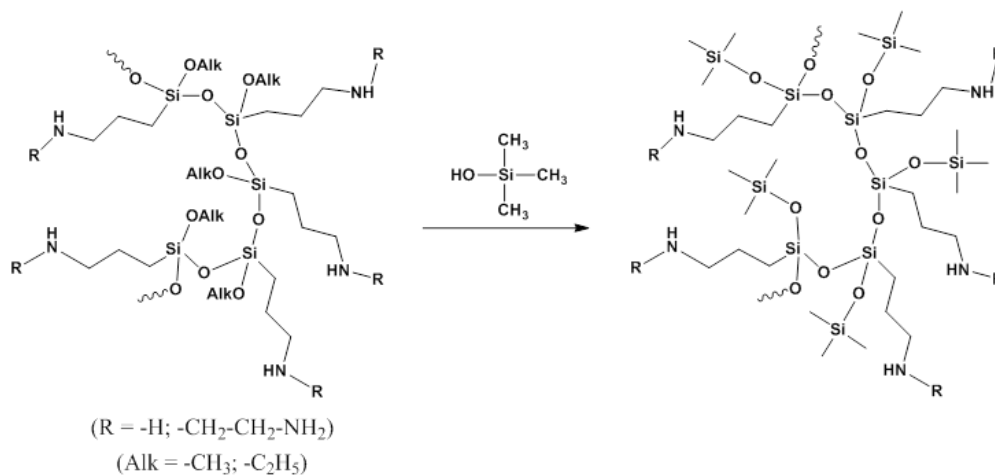


**Рис. 8** Перераспределение электронной плотности в молекуле натрийоксоорганалкоксисилане.

Таким образом, регулируя скорость введения уксусной кислоты при нейтрализации моноватрийоксоалкоксисиланов, возможно изменять молекулярную архитектуру (степень ветвления) синтезируемых полиорганалкоксисилоксанов.

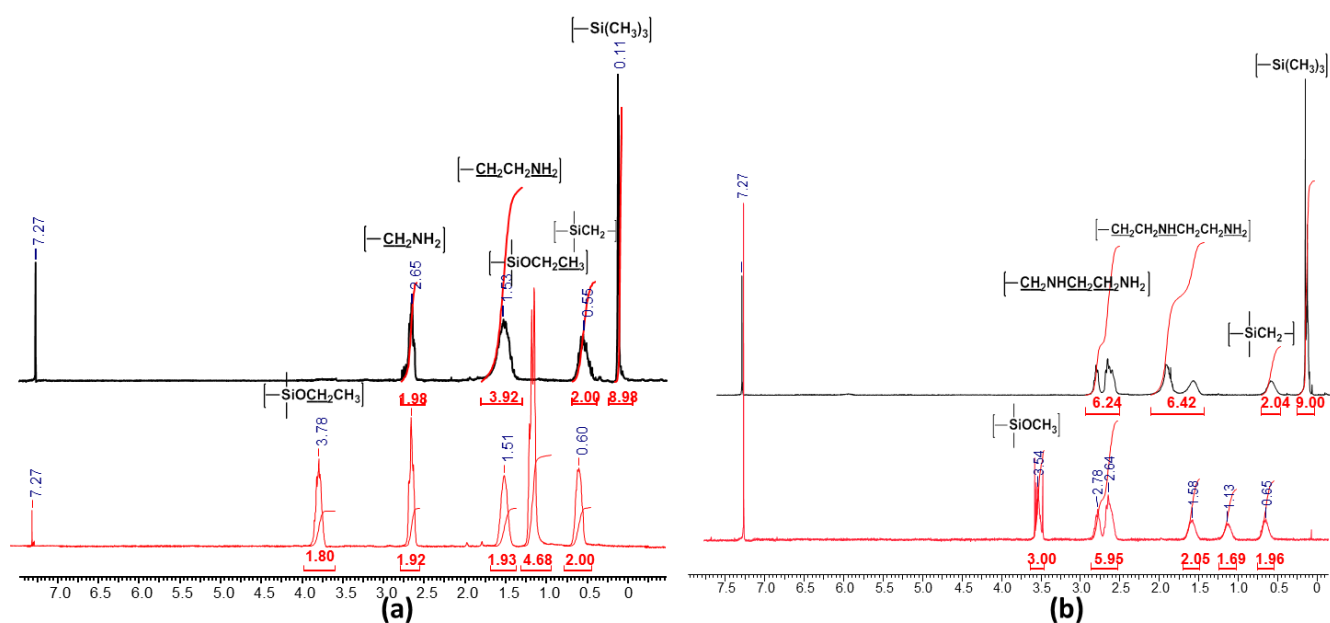
В результате были получены сверхразветвленные полиорганалкоксисилосаны с достаточно узким ММР,  $M_w \sim 500-1000$  kDa, степенями ветвления  $\sim 0,5$ , а так же с высоким содержанием алкокси-групп и малым количеством остаточных гидроксильных групп.

Стабильные блокированные варианты полиаминопропилсилосанов (рис. 9) были получены гидролитической конденсацией между полиаминопропилалкоксисиланами и триметилсиланолом, автокатализируемой собственными амино – группами полимеров:



**Рис. 9** Реакция блокирования сверхразветвлённых полиаминопропилалкоксисиланов триметилсиланолом

Благодаря тому, что данные реакции конденсации силанольных и алкоксисилильных групп, катализируемые аминами протекают по гетерофункциональному механизму с образованием в качестве побочных продуктов соответствующих спиртов, и отсутствию процессов гомофункциональной конденсации, сопровождающейся образованием в системе  $H_2O$ , блокирование полиаминопропилсилосанов проходит в отсутствии побочных реакций внутри- и межмолекулярной “сшивки” полимеров, количественно с сохранением их исходных сверхразветвлённых архитектур о чем свидетельствуют соотношения интенсивностей протонных сигналов в спектрах ЯМР полиаминопропилалкоксисилосанов до и после реакций блокирования. Полнота протекания реакции блокирования оценивалась методом  $^1H$ -ЯМР спектроскопии (рис.10)



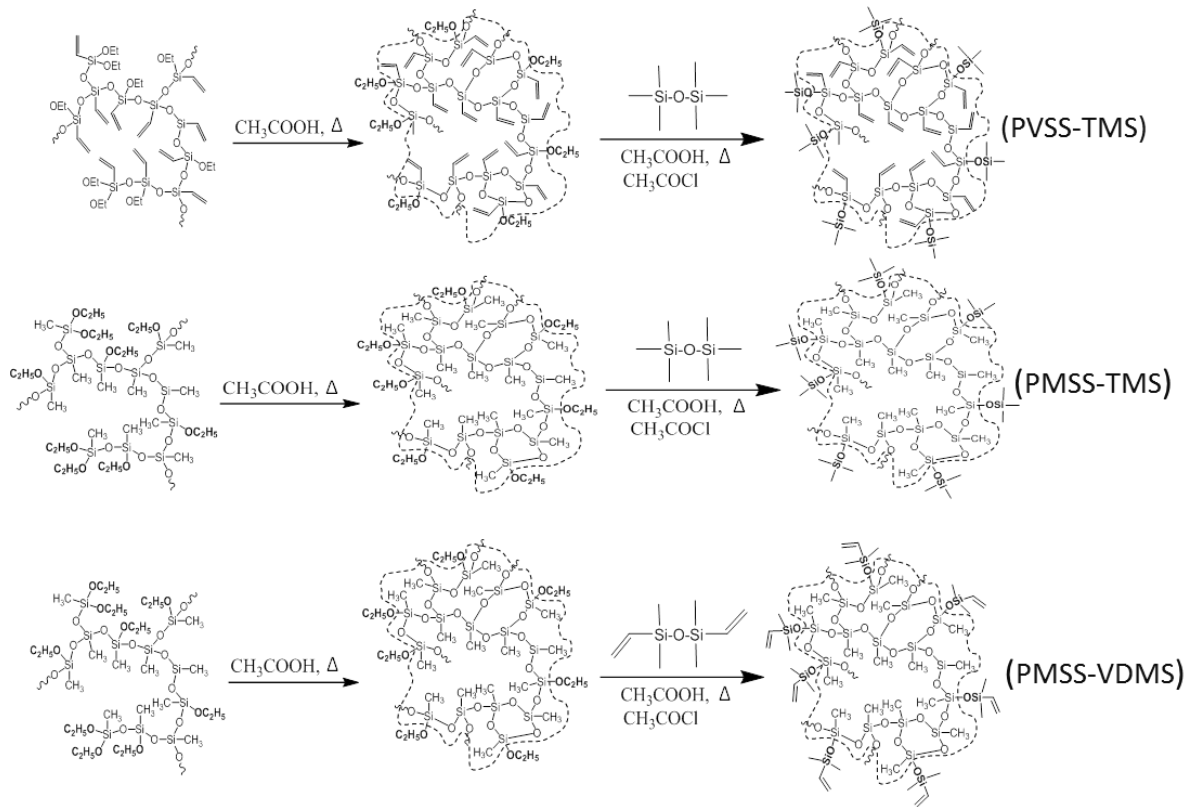
**Рис. 10**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ) полиаминопропилэтоксисилана (а) и полиэтилендиаминопропилметоксисилана (б) до (—) и после (—) блокирования триметилсиранолом.

### 3. Полиорганосилсесквиоксановые наногели, полученные из сверхразветвленных полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов.

Благодаря своей высокой функциональности синтезированные на предыдущей стадии сверхразветвленные полиорганосилоксаны могут быть подвергнуты дальнейшей конденсации, в ходе которой их ациклическая структура может быть легко переведена в шитую полициклическую структуру полиорганосилсесквиоксана. В зависимости от условий реакции степень шивания может быть различной, и, соответственно, могут быть получены как плотные сетчатые структуры, так и менее шитые наноразмерные сетки, способные к набуханию, которые можно рассматривать в качестве наногелевых частиц. Формирование макро-, микро или наногеля можно контролировать разбавлением реакционной системы, или, что более эффективно, использованием блокирующего агента.

В условиях «активной среды», то есть в среде безводной уксусной кислоты, которая играет роль как реагента, так и растворителя, был осуществлён процесс конденсации синтезированных на предыдущей стадии сверхразветвлённых полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов. Для ограничения роста наногелевых частиц в реакцию вводили блокирующие агенты, реакционноспособные в предложенных условиях –  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  или  $[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ .

На рис. 11 представлен синтез полиметил- (PMSS) и поливинилсесквиоксановых (PVSS) наногелей, с участием блокирующих агентов, отличающихся органической группой – триметилсилильной (TMS) или винилдиметилсилильной (VDMS)



**Рис. 11** Синтез поливинил- и полиметилсилсесквиоксановых наногелей, блокированных триметилсилильными PMSS-TMS, PVSS-TMS и винилдиметилсилильными PMSS-VDMS группами.

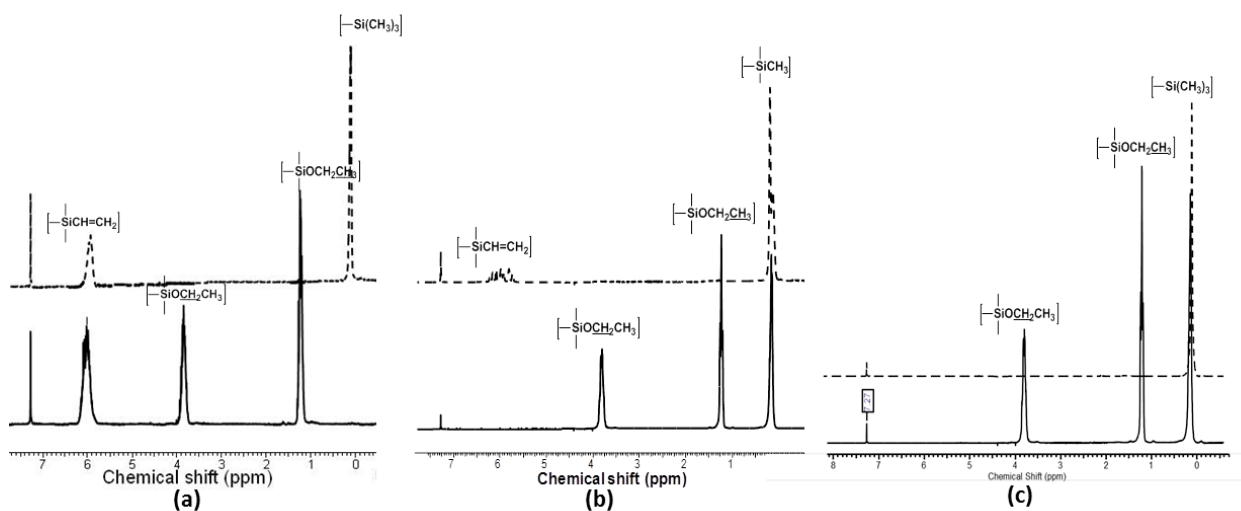
Было синтезировано 3 типа силсесквиоксановых наногелей, отличающихся типом органических заместителей во внутренней сфере и на поверхности частицы: поливинилсилсесквиоксан с лабильно реакционноспособными винильными группами, располагающимися в ядре молекулы, полиметилсилсесквиоксан с винильными группами на периферии, а также нефункциональный полиметилсилсесквиоксан с триметилсилильной оболочкой.

Во всех случаях синтез полиорганосилсесквиоксановых наногелей из соответствующих сверхразветвлённых полиорганосилоксанов включал в себя две последовательные химические стадии. На первой стадии происходит гидролитическая поликонденсация сверхразветвлённых полиорганосилоксанов в среде уксусной кислоты. При этом наряду с процессом внутримолекулярной циклизации, ведущей к уплотнению структуры силсесквиоксанового ядра в структуре растущих частиц, происходит также и межмолекулярная конденсация, приводящая к увеличению молекулярной массы продуктов.

На второй стадии при добавлении блокирующего агента происходит прекращение роста полимера и модификация поверхности образовавшихся частиц.

Регулирование молекулярной массы и, соответственно, размеров полимерных нанообъектов, а также относительных размеров ядра и оболочки осуществляется за счёт введения блокирующего агента на различных стадиях роста полимеров.

Полнота протекания (завершённость) реакций конденсации и блокирования оценивалась по данным спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР по отсутствию сигналов, соответствующих этоксильным группам у атомов кремния (рис. 12) и по отсутствию поглощения в области  $3300\text{--}3600\text{см}^{-1}$  в ИК-спектрах, соответствующему сигналам Si-OH.

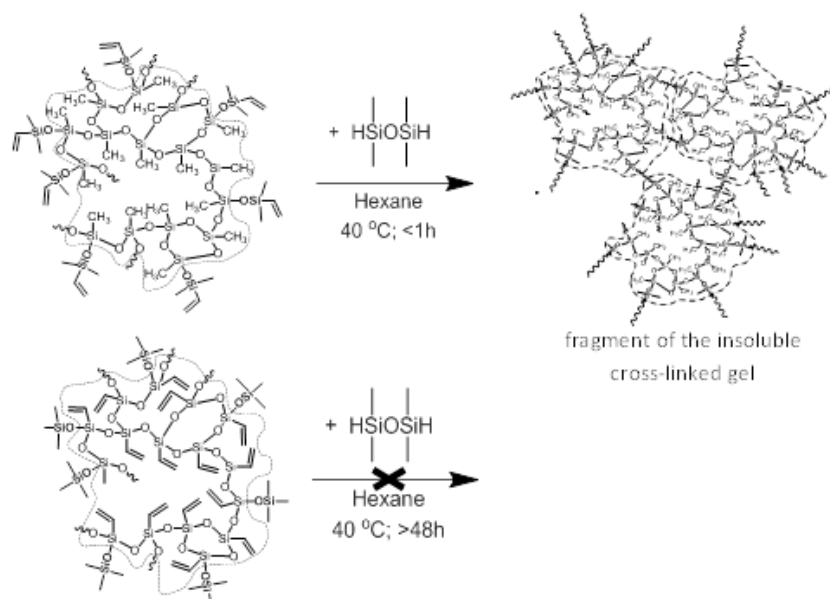


**Рис.12а**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ): (—) сверхразветвлённого поливинил-этоксисилоксана (HBPVES); (---) поливинилсилсесквиоксан, блокированный гексаметилди-силоксаном (PVSS-TMS);

**Рис.12б**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ): (—) сверхразветвлённого полиметил-этоксисилоксана (HBPMEs); (---) полиметилсилсесквиоксан, блокированный тетраметилдивинил-дисилоксаном (PMSS-VDMS);

**Рис.12с**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры ( $\text{CDCl}_3$ ): (—) сверхразветвлённого полиметил-этоксисилоксана (HBPMEs); (---) полиметилсилсесквиоксан, блокированный гексаметил-дисилоксаном (PMSS-TMS)

Косвенным доказательством наличия структуры «ядро-оболочка» в блокированных полиорганосилсесквиоксанах служит их поведение в реакции гидросилилирования (рис. 13) с дифункциональным дисилоксаном  $[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ . В случае полиметилсилсесквиоксана, блокированного винилдиметилсилокси-группами, то есть в случае макромолекулы с реакционноспособными винильными группами на поверхности, происходит быстрое образование сшитой сетчатой структуры. В то же время поливинилсилсесквиоксан, блокированный по поверхности триметилсилокси-группами, то есть полимер, содержащий винильные группы во внутренней сфере, не вступал в реакцию, что свидетельствует о недоступности винильных групп, находящихся в ядре макромолекулы.



**Рис. 13** Реакции гидросилирования *PMSS-VDMS* (сверху) и *PVSS-TMS* (снизу) тетраметилдисилоксаном

Суммируя полученные данные можно констатировать, что получение полиорганосилсесквиоксановых со структурой типа «ядро-оболочка» возможно осуществить на основе метил- и винилтриэтоксисиланов, через синтез мономеров  $\text{AB}_2$ -типа и их последующей гетерофункциональной поликонденсацией в режиме “one pot”.

Дальнейшая поликонденсация алкоксигрупп сверхразветвлённых полиорганозтоксисилоксанов в среде безводной уксусной кислоты приводит к синтезу целевых полиорганосилсесквиоксановых наногелей со структурой типа “ядро-оболочка”, в которых поверхностный слой (оболочка) формируется при введении в реакцию блокирующего агента. В блокирующей группе органические радикалы у атомов кремния могут отличаться от органических заместителей в составе ядра структуры.

В результате были получены наногели, содержащие винильные группы либо только во внутренней сфере, либо только на поверхности молекулярной структуры наногеля.

Продемонстрированный подход позволяет изменять относительные размеры ядра и оболочки степень циклизации (жёсткости) ядра путём регулирования времени и количества введения блокирующего агента и таким образом регулировать ряд физико-химических свойств синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наночастиц.



### 3.1 Физико-химические свойства полиорганосилесквиоксановых наногелей.

В результате синтеза полиорганосилесквиоксанов были получены представительные ряды нанообъектов с различными органическими заместителями у атомов кремния в ядре и на периферии.

Такие физические методы исследования, как методы молекулярной гидродинамики, ГПХ, ДСР, ТГА, ДСК позволили установить для ряда полученных полиорганосилесквиоксанов зависимость между их временами конденсации, композиционным составом макромолекул, а также молекулярными, гидродинамическими и тепло-физическими свойствами.

#### 3.1.1 Структурные молекулярно – массовые характеристики полиорганосилесквиоксанов.

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения полученных полимеров были изучены с помощью метода ГПХ в толуоле с использованием линейных полистирольных стандартов. Сравнение полученных данных для образцов PMSS-VDMS PVSS-TMS (табл.1) и PMSS-TMS (табл.2) с различными временами конденсации до введения блокирующего агента показывает, что при увеличении времени конденсации происходит смещение хроматограмм в область меньших времен удерживания, что свидетельствует об увеличении размера и молекулярной массы образующихся частиц, при этом растет их полидисперсность.

<b>Табл.1 Молекулярно-массовые характеристики PMSS-VDMS и PVSS-TMS</b>						
<b>№ образца</b>	<b>Время конденс (ч)</b>	<b>Структурное звено ядра</b>	<b>Структурное звено оболочки</b>	<b>Ядро: оболочка (RSiO<sub>1,5</sub>: R<sub>3</sub>'SiO<sub>0,5</sub>)</b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>
1	2	MeSiO <sub>1,5</sub>	ViMe <sub>2</sub> SiO <sub>0,5</sub>	2,22:1	4520	2.1
2	4	MeSiO <sub>1,5</sub>	ViMe <sub>2</sub> SiO <sub>0,5</sub>	2,56:1	9500	4.6
3	2	ViSiO <sub>1,5</sub>	Me <sub>3</sub> SiO <sub>0,5</sub>	1,75:1	2600	1.7
4	4	ViSiO <sub>1,5</sub>	Me <sub>3</sub> SiO <sub>0,5</sub>	2,94:1	7630	3.1

<b>Табл.2</b> Зависимость молекулярных масс PMSS-TMS от времени реакции до введения блокирующего агента				
№ образца	Время конденсации (ч)	Оболочка : Ядро (Me <sub>3</sub> SiO <sub>0,5</sub> : MeSiO <sub>1,5</sub> )		M <sub>w</sub>
		Начальн. <sup>a</sup>	Конечн. <sup>b</sup>	
1	0.5	3.0:1.0	3.0:5.4	1800
2	1.0	3.0:1.0	3.0:6.0	2100
3	1.33	3.0:1.0	3.0:6.6	2400
4	2.67	3.0:1.0	3.0:7.8	6200
5	4.0	3.0:1.0	3.0:9.3	7200
6	5.33	3.0:1.0	3.0:10.2	12000

<sup>a</sup>рассчитано из соотношения (кол-во блокирующего агента: кол-во звеньев PMSS).  
<sup>b</sup>рассчитано из данных элементного анализа для PMSS-TMS.

### 3.1.2 Гидродинамические свойства полиметилсилсесквиоксанов.

Для ряда PMSS-TMS с различными молекулярными массами были найдены соответствующие значения характеристической вязкости  $[\eta]$  (таблица 3)

<b>Таблица 3.</b> Зависимость характеристической вязкости для ряда PMSS-TMS от их времен конденсации и мол.масс.					
Время (мин)	60	80	160	240	320
$[\eta]$ , дл/г	0.015	0.016	0.021	0.025	0.039
M <sub>w</sub> , г/моль	1500	1600	3800	6800	18000

Незначительное изменение значений характеристической вязкости полученных полиорганосилсесквиоксанов свидетельствует о независимости вязкости растворов от ММ и соответственно размера полимеров, свидетельствуя таким образом о наличии сферической жёсткой молекулярной структуры частиц, формирующих дисперсную фазу и отсутствие между ними межмолекулярных пенетрационных взаимодействий.

### 3.1.3 Теплофизические свойства.

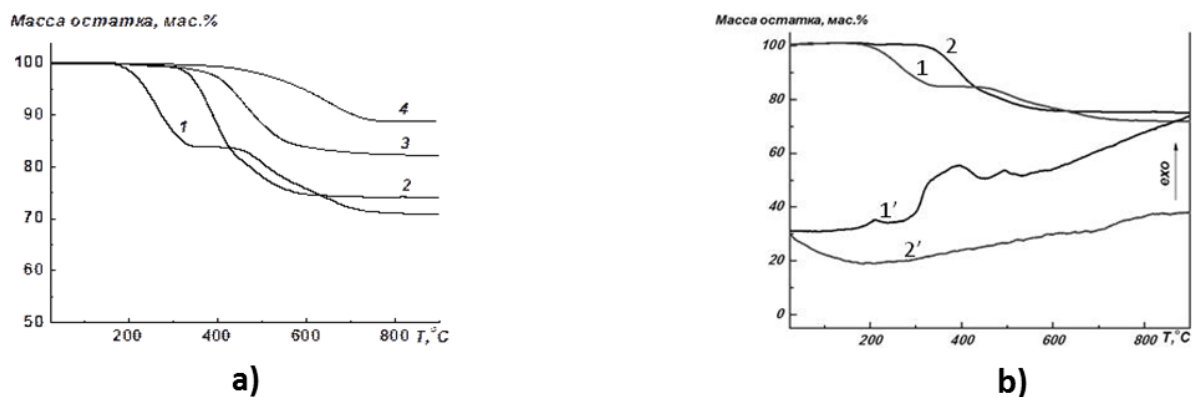
#### 3.1.3.1 Термостабильность полиорганосилсесквиоксанов. ТГА и ДТА.

Термостойкость синтезированных наногелей определяли методом ТГА с использованием узких фракций PVSS-TMS и PMSS-VDMS.

Разложение наногеля PMSS-VDMS происходит в широком температурном интервале, 500-700°C (рис.14а, кр. 4). При этом термоокислительная деструкция PMSS-VDMS на воздухе происходит при существенно более низких температурах ( $T_{\text{onset}(5\%)} = 420^{\circ}\text{C}$ ) чем в аргоне

( $T_{\text{onset}(5\%)} = 610^{\circ}\text{C}$ ), (рис.14а, кр. 3), что определяется невысокой термоокислительной стабильностью метильных заместителей у атомов кремния. Потеря массы образцом в инертной атмосфере (12%) близка к содержанию в структуре полимера алифатических заместителей.

Необычное поведение было обнаружено для полимерных частиц PVSS-TMS. Разложение PVSS-TMS в аргоне происходит в явно выраженные 2 этапа, первый из которых расположен в области 150-300 $^{\circ}\text{C}$  (рис.14а, кр.1), тогда как на воздухе образец начинает терять массу при существенно более высоких температурах (рис.14а, кр.2). Повышенная устойчивость PVSS-TMS(2h) при его нагревании на воздухе очевидно должна быть связана с протеканием в присутствии кислорода процессов свободнорадикальной полимеризации винильных групп с образованием более термически устойчивой системы. Протекание на воздухе при 210 $^{\circ}\text{C}$  химической реакции подтверждается небольшим экзоэффектом на кривой ДТА (рис.14б, кр.1'). Основному же переходу на воздухе с  $T_{\text{onset}(5\%)} = 350^{\circ}\text{C}$  соответствует значительно больший скачок на кривой ДТА (рис.14б, кр.1'). Плато на кривой ТГА PVSS-TMS в аргоне в диапазоне 320-490 $^{\circ}\text{C}$  (рис.14а, кр.1) связано с протеканием полимеризации винильных групп и образованием термически устойчивого полимера. Из того, что масса остатка после проведения ТГА превышает массу  $\text{SiO}_2$  в структуре силесквioxсана, следует, что потеря массы прекращается частично за счёт полимеризации винильных групп.



**Рис.14а** Кривые ТГА для фракционированных образцов PVSS-TMS (2,1) и PMSS-VDMS (3, 4) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

**Рис.14б** Кривые ТГА для фракционированных образцов PVSS-TMS (1,2) и ДТА PVSS-TMS (1',2') на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 5 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

### 3.1.3.2. Измерение температуры стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Важной характеристикой полученных наночастиц, как уже было отмечено ранее, является

степень сшивки ядра, определяющаяся интенсивностью протекания внутримолекулярного циклообразования в ходе конденсации сверхразветвленных макромолекул. Поскольку плотность сшивания ядра определяет жесткость его структуры, для ее оценки использовали данные по температуре стеклования образцов, полученные методом ДСК. В этом случае были исследованы полиметилсилсесквиоксанные частицы, блокированные гексаметилдисилоксаном (PMSS-TMS).

Было найдено, что при увеличении времени конденсации НВРМЕС до момента введения одинакового количества блокирующего агента – гексаметилдисилоксана, происходит значительное повышение  $T_{ст}$  полиметилсилсесквиоксанов (PMSS-TMS). При относительно небольшом изменении соотношения размеров ядра ( $MeSiO_{1,5}$ ) и оболочки ( $Me_3SiO-$ ) в синтезируемых образцах  $T_{ст}$  изменяется на порядок (табл.4, образцы 3 и 6), что должно быть следствием повышения жесткости образующихся структур, в свою очередь обусловленное прохождением процесса внутримолекулярного циклообразования в ходе конденсации.

<b>Табл.4</b> Зависимость температуры стеклования PMSS-TMS от времени реакции до введения блокирующего агента					
№ образца	Время конденсации (ч)	Оболочка: Ядро ( $Me_3SiO_{0,5} : MeSiO_{1,5}$ )		$T_{ст}$ (ДСК)	$M_w$
		Начальн. <sup>a</sup>	Конечн. <sup>b</sup>		
1	0.5	3.0:1.0	3.0:5.4	-	1830
2	1.0	3.0:1.0	3.0:6.0	-	2150
3	1.33	3.0:1.0	3.0:6.6	-77	2370
4	2.67	3.0:1.0	3.0:7.8	-51	6200
5	4.0	3.0:1.0	3.0:9.3	-30	7230
6	5.33	3.0:1.0	3.0:10.2	-7	12000

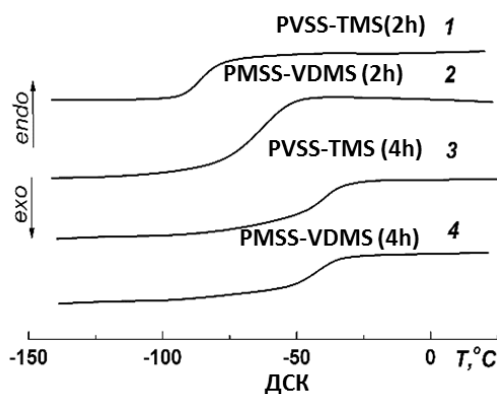
<sup>a</sup>рассчитано из соотношения (кол-во блокирующего агента: кол-во звеньев PMSS).  
<sup>b</sup>рассчитано из данных элементного анализа для PMSS-TMS.

При осуществлении процесса поликонденсации сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана при постоянном времени конденсации, но с изменением количества вводимого блокирующего агента (табл.5),  $T_{ст}$  образующихся полимерных наночастиц также несколько изменяется. При этом молекулярные параметры получаемых полиметилсилсесквиоксанов и относительные размеры ядра и оболочки практически не изменяются, и таким образом рост  $T_{ст}$  является исключительно следствием повышения жёсткости получаемых структур. По-видимому, благодаря уменьшению количества

блокирующего агента происходит увеличение вклада реакции внутримолекулярной конденсации, приводящей к увеличению плотности сшивки.

<b>Табл.5</b> Зависимость температуры стеклования <i>PMSS-TMS</i> от количества блокирующего агента					
№ образца	Время конденсации (ч)	Ядро : Оболочка ( $\text{MeSiO}_{1,5}:\text{Me}_3\text{SiO}_{0,5}$ )		$T_{\text{ст}}^{\circ\text{C}}$ (ДСК)	$M_w$
		Начальн. <sup>a</sup>	Конечн. <sup>b</sup>		
3	1,33	1:3	2,2:1	-77	2400
7	1.33	1:2	2,2:1	-67	3300
8	1.33	1:1	2,2:1	-62	3500

Данные ДСК, полученные для образцов с различными органическими заместителями и различным временем конденсации до введения блокирующего агента *PVSS-TMS* (2ч), *PVSS-TMS* (4ч), *PMSS-VDMS* (2ч), *PMSSO-VDMS* (4ч) (рис.15) и, обладающих таким образом различными соотношениями размеров ядра – оболочки, показали, что для полученных наногелей температура стеклования, характеризующая подвижность элементов структуры макромолекул, зависит главным образом от их молекулярно-массовых характеристик, в то время как химическая природа органических заместителей в ядре и на поверхности, по крайней мере в случае рассмотренных метильных и винильных заместителей, на температуру стеклования влияет в меньшей степени.



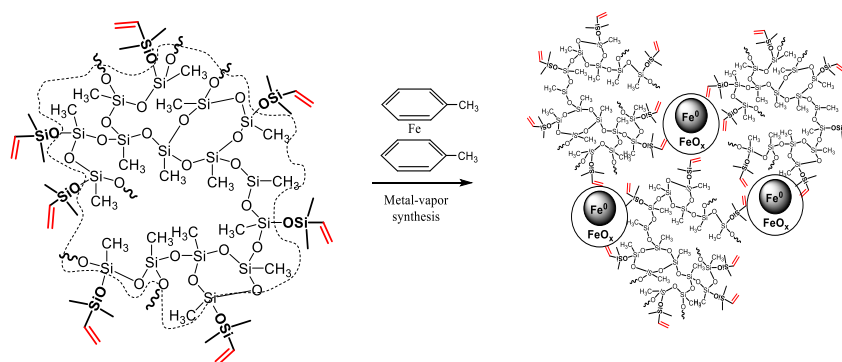
**Рис. 15** Кривые ДСК для *PVSS-TMS* (1,3) и *PMSS-VDMS*-(2, 4) с временами конденсации 2 ч (1, 2) и 4 ч (3, 4) при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

## 4. Применение полиорганосилесквиоксановых наногелей

### 4.1 Получение методом МПС железосодержащих нанокомпозитов на основе PMSS-VDMS матриц

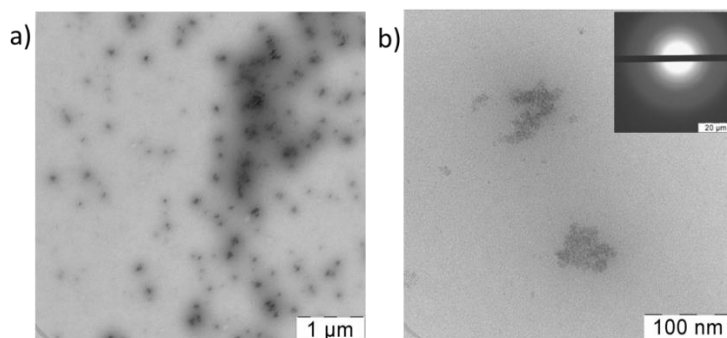
На основе синтезированных полиорганосилесквиоксановых матриц с лабильными винильными группами (PMSS-VDMS) были синтезированы новые железосодержащие кремнийорганические полимерные композиционные материалы, с использованием метода металло-парового синтеза (МПС) - эффективного способа получения активных моно- и биметаллических наночастиц и материалов -.

Синтез Fe/PMSS-VDMS был выполнен “in situ” при взаимодействии толуольного раствора кремнийорганического наногеля со структурой типа “ядро-оболочка”, в котором функциональные винильные группы формируют оболочку макромолекулы, и термически лабильного комплекса бис(толуол)железа с  $T_{\text{разл}} \approx -40^\circ\text{C}$ , синтез которого невозможен традиционными методами, но осуществим в одну стадию методом МПС (рис. 16).



**Рис. 16** Стабилизация наночастиц железа винил-содержащей полиорганосилесквиоксановой матрицей (PMSS-VDMS)

Использованными в работе методами ПЭМ, РФЭС, мессбауэровской спектроскопии было найдено, что кремнийорганические наногели стабилизируют частицы  $\text{Fe}^0$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размерами 2-4 нм. (рис.17)

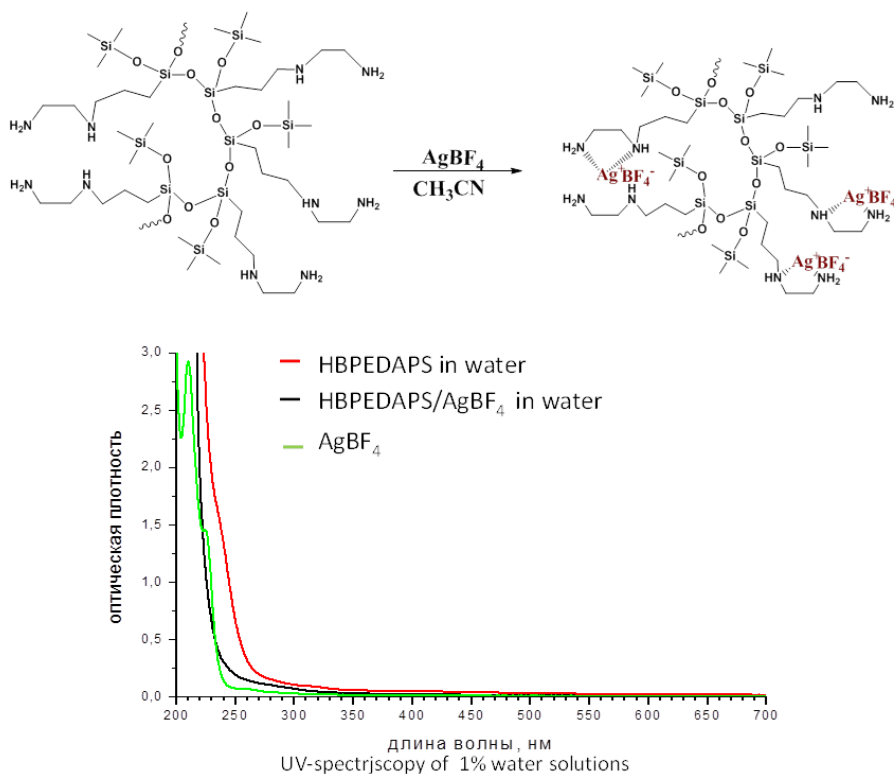


**Рис. 17** Микрофотографии ПЭМ коллоидной суспензии Fe/PMSS-VDMS в n-гептане и (b) дифракционная рентгенограмма в правом верхнем углу.

## 5.2 Координация и стабилизация наночастиц Ag сверхразветвлёнными полиаминопропилсилоксановыми матрицами (HBPEDAPS)

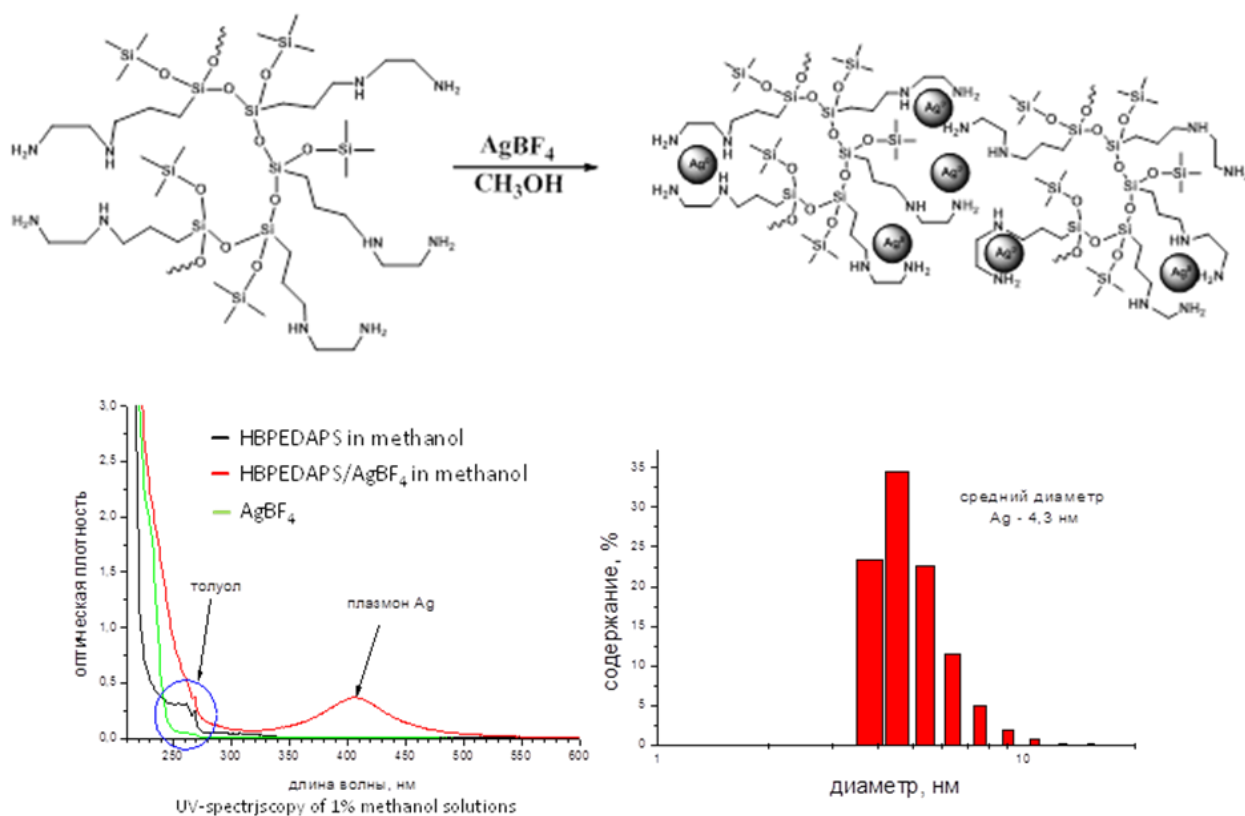
Синтезированные сверхразветвлённые полиаминопропилсилоксаны были использованы в качестве координационных полимерных матриц для комплексообразования и стабилизации наночастиц серебра.

При проведении реакций между синтезированными матрицами (HBPEDAPS) с –NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> группами и солью серебра AgBF<sub>4</sub> в среде ацетонитрила (рис.18) методами УФ-спектроскопии и ДСР было установлено образование координационных комплексов между этилендиамными группами полимера и солью Ag(I) (рис.18) о чём свидетельствует изменение УФ-спектра поглощения полимерной матрицы после её модификации солью серебра, характеризующегося смещением края коротковолновой полосы поглощения, относящейся к аминогруппам в длинноволновую область, и появлением в данном спектре слабой полосы (плеча) с максимумом 235 нм (рис.18)



**Рис. 18** Реакция между сверхразветвлённым блокированным полиаминопропилсилоксаном (HBPEDAPS) и Ag(BF<sub>4</sub>) в ацетонитриле (слева) и УФ – спектры продуктов и исходных реагентов (справа)

Основываясь на возможности получения металлических наночастиц, в том числе и наночастиц Ag, путём восстановления различных солей соответствующих переходных металлов спиртами для получения наночастиц серебра, была проведена реакция между (HBPEDAPS) и Ag(BF<sub>4</sub>) в среде метанола (рис.19).



**Рис. 19** Реакция между сверхразветвлённым блокированным полиаминопропилсилоксаном (HBPADPS) и  $\text{Ag}(\text{BF}_4)$  в метаноле (сверху), УФ – спектры продуктов и исходных реагентов и спектр ДСР (снизу)

В этом случае образование и стабилизация наночастиц серебра полимерной матрицей была подтверждена наличием в УФ-спектре продукта реакции пика плазмонного резонанса Ag с максимумом 406 нм (рис.19). Дальнейший анализ продукта методом ДСР показал наличие в образце наночастиц Ag со средним диаметром 4 нм (рис.19).

## ВЫВОДЫ

- 1) Впервые разработан синтез сверхразветвлённых полиметил-, поливинил-, полиамин- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов с узкими молекулярно-массовыми распределениями и степенями ветвления, соответствующими полимерам со сверхразветвлённой молекулярной архитектурой  $\sim 0,5$  на основе мононатрийоксоорганалкоксисилоксанов – мономеров  $\text{AB}_2$ -типа, в соответствии с условием Флори.
- 2) Найдено, что реакция ряда промышленно доступных аминопропилтриалкоксисилоксанов с  $\text{NaOH}$  является простым и эффективным способом синтеза кремнийорганических мономеров с двумя типами химически независимых функциональных  $-\text{ONa}$  и  $-\text{OAlk}$  (где  $\text{Alk} = -\text{CH}_3$ ;  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) групп и функциональной аминогруппой. Показано, что



полученные соединения представляют собой перспективные мономеры АВ<sub>2</sub> - типа для создания новых полиаминопропилсилоксановых структур с контролируемой молекулярной архитектурой и функциональностью.

- 3) Показано, что поликонденсация синтезированных сверхразветвлённых полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов в среде безводной уксусной кислоты, т.н. «активной среде» с последующим блокированием растущих частиц позволяет получать структурированные полиорганосилсесквиоксановые системы, обладающие молекулярной архитектурой «ядро-оболочка». Разработанный подход может быть рассмотрен с позиции феноменологической модели перехода «макромолекула-частица», являясь одновременно развитием данной модели, использованной ранее для описания процесса получения молекулярных форм силиказоля со структурой типа «ядро-оболочка».
- 4) Показано, что регулируя время введения и количество блокирующего агента, разработанный подход позволяет контролировать в молекулярной структуре синтезируемых систем такие параметры, как относительные размеры ядра-оболочки, степень циклизации (жесткости) ядра, и, таким образом, регулировать ряд физико-химических свойств целевых полиорганосилсесквиоксанов.
- 5) Найдено, что синтезированные винилсодержащие полиорганосилсесквиоксановые наногели являются эффективными матрицами для стабилизации металлических наночастиц. Исследование полученных методом металло-парового синтеза полимерных железосодержащих нанокомпозитов на основе PMSS-VDMS методами ПЭМ и мессбауэровской спектроскопии показало, что винилсодержащие кремнийорганические наногели стабилизируют частицы Fe<sup>0</sup> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами 2-4 нм.
- 6) Методами УФ - спектроскопии и ДСР было установлено, что синтезированные сверхразветвлённые полиэтилендиаминопропил-силоксановые матрицы способны к координации солей серебра и стабилизации наночастиц Ag с размерами 3-8 нм.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Музафаров А.М., Кремнийорганические наногели с модифицированной поверхностью и способ их получения / Музафаров А.М., Мигулин Д.А., Мешков И.Б., Калинина А.А., Василенко Н.Г. // *Патент РФ* № 2574381; Заявл. 24.12.2013; Оpubл. 14.08.2015; Бюлл. № 18.
2. Музафаров А.М., Натрийокси(аминопропил)диалкоксисиланы и способ их получения / Музафаров А.М., Мигулин Д.А., Миленин С.А // *Патент РФ* № 2592061; Заявл. 09.07.2014; Оpubл.10.02.2016; Бюлл. № 04
3. Amirova, A.I. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles / A.I. Amirova, O.V. Golub, I.B. Meshkov, D.A. Migulin, A.M. Muzafarov, A.P. Filippov // 2015, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2015, 20, pp. 268 –276
4. Amirova A.I., Solution properties of new “core-shell” structured polyorganosilsesquioxanes with two different types of “core-shell” surrounding / Amirova A.I., Golub O.V., Migulin D.A., Muzafarov A.M. // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2016, 21, 3, pp. 214-220;
5. Vasilkov A.Y., Hybrid materials based on core-shell polyorganosilsesquioxanes modified with iron nanoparticles / Vasilkov A.Y, Migulin D.A, Naumkin A.V., Belyakova O.A., Zubavichus Y.V., Abramchuk S.S., Maksimov Y.V., Novichikhin S.V. Muzafarov A.M // *Mendeleev Commun.*, 2016, 26, pp. 187–190;
6. Migulin D., Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxy-silsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems / Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A. // *Polymer International*, 2016, 65, pp. 72-83.