

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА

На правах рукописи

Мигулин Дмитрий Алексеевич



**Полиалкил - и полиаминопропилсилоксаны сверхразветвлённого
строения и системы «ядро-оболочка» на их основе**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
академик РАН,
доктор химических наук,
Музафаров А.М.

Москва – 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ	8
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1. Анализ современного состояния исследований в области сверхразветвлённых полимеров.	10
1.1 Методы синтеза сверхразветвлённых полимеров. Способы получения сверхразветвлённых полисилоксанов.	11
1.2 Физико-химические свойства сверхразветвленных полимеров и методы их исследования.....	19
1.2.1 Определение молекулярных масс	19
1.2.2 Молекулярная архитектура сверхразветвлённых полимеров	22
1.2.3 Молекулярная форма и размер	23
1.2.4 Растворимость сверхразветвлённых полимеров и их вязкость в растворах и расплавах.....	24
1.3 Применение сверхразветвлённых полимеров	24
1.4 Применение сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов	25
2. Наночастицы с молекулярной архитектурой типа “ядро-оболочка”. Трансформация сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в кремнийорганические наногели с молекулярной архитектурой типа “ядро- оболочка”. Осуществление перехода “макромолекула–частица”.	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	32
1. Исходные вещества.....	32
2. Методы исследования.....	32
3. Синтез.....	34
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	49

1. Постановка задачи.....	49
2. Синтез моонатрийоксоорганоксисиланов – мономеров АВ ₂ -типа.....	50
2.1 Синтез моонатровых солей аминопропилтриалкоксисиланов.....	53
3. Сверхразветвлённые полиорганоксисилоксаны, полученные из соответствующих моонатрийоксоорганоксисиланов – мономеров АВ ₂ -типа.....	57
4. Полиорганосилсесквиоксанные наногели, полученные из сверхразветвленных полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов.....	70
4.1 Физико-химические свойства полиорганосилсесквиоксанных наногелей.	77
4.1.1 Структурные молекулярно – массовые характеристики полиорганосилсесквиоксанов.....	77
4.1.2 Гидродинамические свойства полиметилсесквиоксанов.....	79
4.1.3 Теплофизические свойства.....	82
4.1.3.1 Термостабильность полиорганосилсесквиоксанов. ТГА и ДТА.....	82
4.1.3.2. Определение температуры стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).....	84
5. Применение полиорганосилсесквиоксанных наногелей.....	88
5.1 Получение методом МПС железосодержащих нанокомпозитов на основе PMSS-VDMS матриц.....	88
5.2 Координация и стабилизация наночастиц Ag сверхразветвлёнными полиаминопрописилоксановыми матрицами (HPEDAPS).....	91
ВЫВОДЫ.....	95
БЛАГОДАРНОСТИ.....	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	99

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодное количество публикаций, посвящённых исследованию и применению сверхразветвлённых полимеров, свидетельствует о возросшем в последнее время интересе к такого рода системам. Так, в 90х гг. по данной тематике в мире выходило всего несколько статей за год, к середине 2000х их публиковалось уже около 200 [1], а в 2009-2015 гг по данным научно-поисковой системы Sci-Finder выпускается более 400 исследовательских работ ежегодно. Такой рост внимания мирового научного сообщества к полимерам сверхразветвлённого строения, помимо исключительно научно-фундаментального интереса, обусловлен огромной практической значимостью, которую показывает использование сверхразветвлённых полимеров в самых различных отраслях промышленности [2].

Использование сверхразветвлённых полимеров в промышленности обусловлено уникальными физико-химическими свойствами этого класса соединений, которые, являясь нерегулярными аналогами дендримеров, сочетают в себе ряд достоинств последних с простотой получения “классических” полимеров [3].

Уникальные свойства сверхразветвлённых полимеров связаны прежде всего с их молекулярной архитектурой, характеризующейся внутренней глобулярной структурой и большим количеством внешних концевых функциональных групп [3].

Полиалкоксисилоксаны, известные в качестве промежуточных продуктов в золь-гель процессах, широко используются для получения керамики, покрытий, волокон, пористых материалов [4], обладающих рядом уникальных свойств, включающих термическую стабильность в широком интервале температур, устойчивость к окислению, хорошие диэлектрические свойства, физиологическую инертность, влагостойкость и др.

Как правило, в ходе гидролиза и конденсации алкоксисиланы полимеризуются в сшитые трехмерные сетки, а при прохождении полной конверсии образуется диоксид кремния. Таким образом, стандартные процессы конденсации алкоксисилоксанов являются плохо контролируемыми и могут приводить к образованию полидисперсных сшитых полимеров.

Разработка способов синтеза полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения [5,6], отличающихся от сшитых полимеров своей разветвлённой молекулярной архитектурой, привела к получению новых высокотехнологичных наноматериалов различных назначений [7,8].

В то же время, функциональные сверхразветвлённые полиорганосилоксаны, которые благодаря наличию в их структуре у каждого атома кремния органических групп обладают высокой совместимостью со многими органическими полимерными материалами и могут быть использованы для создания органо-неорганических гибридных материалов с уникальными свойствами, для получения эффективных наполнителей и модификаторов органических полимерных матриц и таким образом способны значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов.

Основные задачи настоящего исследования заключались в разработке методов синтеза и характеристике сверхразветвлённых полиорганосилоксанов и осуществлении в соответствии с разработанной ранее феноменологической моделью перехода “макромолекула-частица” [8] трансформации сверхразветвлённых полиорганосилоксанов в полиорганосилсесквиоксанные наногели – новые функциональные кремнийорганические нанообъекты с молекулярной структурой типа “ядро-оболочка”, обладающие рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств.

Итоги этой работы последовательно отражены в тексте диссертации.

В литературном обзоре диссертации, включающем два раздела, представлен анализ литературных данных по способам синтеза и свойствам органических и элементоорганических сверхразветвлённых полимеров, из которого следует, что, несмотря на развитие и успехи в области химии кремнийорганических полимеров сверхразветвлённого строения в целом, способы получения и свойства отдельных представителей данного класса полимерных материалов остаются малоисследованными.

Так, в частности, из литературных данных следует, что способы получения карбосилановых и силоксисилановых сверхразветвлённых полимеров, преимущественно основанные на каталитической реакции гидросилилирования в сравнении с конденсационными процессами получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов отработаны значительно лучше, что должно быть следствием наличия более простых управляемых методов синтеза поликарбосилановых сверхразветвлённых полимеров в сравнении с методами синтеза полисилоксанов. Такое положение является одной из причин, сдерживающих развитие и практическое использование сверхразветвлённых полиалкоксисилоксановых систем.

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 нанообъектов со структурой типа “ядро-оболочка”.

Глава обсуждение результатов состоит из пяти разделов, посвященных последовательному описанию схем синтеза, характеристике молекулярных структур моонатровых солей органоалкоксисиланов, сверхразветвлённых полиорганоалкоксисилоксанов и полиорганосилсесквиоксанных наногелей с молекулярной структурой типа “ядро-оболочка”.

В четвёртом разделе приведены результаты исследования взаимосвязи структуры и физико-химических свойств синтезированных полиорганосилсесквиоксанных 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 полиорганосилсесквиоксанных наногелей в качестве функциональных матриц, способных к стабилизации металлических наночастиц.

Таким образом, в настоящей работе разработаны синтетические схемы получения сверхразветвлённых полиорганосилоксанов и их трансформации в полиорганосилсесквиоксанные наногели со структурой типа “ядро-оболочка”, обладающих регулируемой природой внешней оболочки и управляемой плотностью и химической структурой внутреннего ядра. Исследованы физико-химические свойства синтезированных полиорганосилсесквиоксанных наногелей и показана возможность создания на основе полученных структур нового класса инкапсулирующих агентов с тонко настраиваемыми физико-химическими свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- НВРМЕС – сверхразветвлённый полиметилэтоксисилоксан
- НВРVES - сверхразветвлённый поливинилэтоксисилоксан
- НВРАPES –сверхразветвлённый полиаминопропилэтоксисилоксан
- НВРЕDAPMS – сверхразветвлённый
полиэтилендиаминопропилметоксисилоксан
- PMSS-TMS – полиметилсилсесквиоксан, блокированный
гексаметилдисилоксаном
- PMSS-VDMS - полиметилсилсесквиоксан, блокированный
тетраметилдивинилдисилоксаном
- PVSS-TMS - поливинилсилсесквиоксан, блокированный
гексаметилдисилоксаном
- ТЭОС – тетраэтоксисилан
- MTЭОС - метилтриэтоксисилан
- BTЭОС – винилтриэтоксисилан
- ГМДС –гексаметилдисилоксан
- ТМДС – тетраметилдисилоксан
- ТМДВДС - тетраметилдивинилдисилоксан
- ТМХС - триметилхлорсилан
- ТГФ – тетрагидрофуран
- ИК – инфракрасный
- УФ – ультрафиолетовый
- ЯМР – ядерный магнитный резонанс
- РФЭС (XPS) – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние
- ДСР – динамическое светорассеяние
- ГЖХ – газо-жидкостная хроматография
- ГПХ – гель-проникающая хроматография

ММР – молекулярно массовое распределение

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТА - дифференциальный термический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДСР – динамическое светорассеяние

МПС – металло-паровой синтез

$T_{ст}$ – температура стеклования

R_g – радиус инерции

R_h – гидродинамический радиус

$[\eta]$ – характеристическая вязкость

\bar{v} - парциальный удельный объём

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1. Анализ современного состояния исследований в области сверхразветвлённых полимеров.

Подобно дендримерам, являющимся совершенными монодисперсными регулярно разветвлёнными полимерами, менее совершенные полимеры сверхразветвлённого строения так же обладают древовидной (дендритной) структурой, однако их ветвление является статистическим [3]. В последнее время дендримеры получили большое внимание как со стороны академических, так и промышленно направленных исследований. Тем ни менее, на данный момент их промышленное использование ввиду сложного многостадийного и энергоёмкого синтеза в ряде случаев является затруднительным. В сравнении с дендримерами сверхразветвленные полимеры, синтез которых может быть проведён в одну стадию, на сегодня являются более перспективными объектами с точки зрения их возможного промышленного применения [3].

К особому классу сверхразветвлённых полимеров относятся элементоорганические полимеры, среди которых возможно наиболее важными представителями являются кремнийорганические полимеры сверхразветвлённого строения. Обладая рядом уникальных свойств, включающих термическую стабильность в широком интервале температур, устойчивость к окислению, хорошие диэлектрические свойства, физиологическую инертность, влагостойкость, а так же в сравнении со своими аналогами, неразветвлённого строения, обладая значительно более высокой совместимостью со многими полимерными материалами, сверхразветвлённые кремнийорганические полимеры могут быть использованы в качестве эффективных наполнителей и модификаторов различных полимерных матриц, способных значительно улучшить многие технические характеристики широко используемых полимерных материалов.

К основным типам сверхразветвлённых кремнийорганических полимеров можно отнести карбосилановые, силוקсисилановые и силоксановые системы.

1.1 Методы синтеза сверхразветвлённых полимеров. Способы получения сверхразветвлённых полисилоксанов.

Классические сверхразветвлённые полимеры, обладающие полностью ациклической внутримолекулярной структурой, могут быть синтезированы без риска гелеобразования при проведении поликонденсационных (полимеризационных) процессов в соответствии с условием Флори [10,11], предполагающим для исходных мономеров AB_n либо $(A_n + B_m)$ типов соблюдения следующих условий:

- 1) равная реакционная способность всех функциональных групп А и В на любой стадии реакции;
- 2) отсутствие побочных реакций гомоконденсации отдельно А либо В групп, т.е. исключительно гетерофункциональное протекание реакций поликонденсации;
- 3) отсутствие внутримолекулярной циклизации и реакций обрыва цепи [12].

В общем можно выделить два основных способа синтеза сверхразветвленных полимеров [2]:

- 1) Метод с использованием полифункционального мономера, имеющего в своём составе 2 типа функциональных групп (AB_n - типа, где $n > 1$), не реагирующих гомофункционально.

Флори и другими авторами было показано, что полимеризация такого типа мономеров приводит к образованию сверхразветвленных полимеров и отсутствию процессов гелеобразования даже при конверсии, близкой к 100% [10,11]. Недостатком данного метода является необходимость отдельного синтеза часто коммерчески недоступных и высокорекреационноспособных мономеров AB_n - типа.

- 2) С этой точки зрения метод с использованием двух различных мономеров $A_n + B_m$ ($n > 1$, $m > 2$) может быть более практичным способом синтеза сверхразветвленных полимеров.

Известно, что прямая полимеризация мономеров A_n и B_m – типа часто приводит к гелеобразованию [13, 14, 15]. Таким образом, основная проблема данного метода заключается в предотвращении процессов гелеобразования и получении

растворимых макромолекул, что может быть достигнуто использованием одного из мономеров в избытке, либо ограничением конверсии полимера [16, 17, 18, 19].

В случае, если $1/[(n-1)(m-1)] \geq r \geq (n-1)(m-1)$, где r - отношение числа групп А к числу групп В ($r = A/B$), в реакционной смеси даже при полной конверсии гелеобразования происходить не будет [16,17].

Как правило, гелеобразования можно избежать при выполнении условия $rp^2 \leq 1 / [(n-1)(m-1)]$, где r - отношение числа групп А к числу групп В ($r = A/B$), p - степень завершённости реакции [16,17].

С использованием двух различных мономеров $A_n + B_m$ - типа были синтезированы, например, сверхразветвленные поликарбосиланы [16].

В то же время сверхразветвлённые карбосилановые полимеры были получены и из смешанных мономеров AB_n - типа. Так, в ходе реакций гидросилилирования из аллилтрис(диметилсилокси)силана - мономера AB_3 - типа были синтезированы первые сверхразветвлённые кремнийорганические полимеры (поликарбосилоксаны) [20].

В дальнейшем, с использованием метилдивинилсилана [21, 22] метилдиаллилсилана [21, 22], метилдиундеценилсилана [23] - мономеров AB_2 - типа и триаллилсилана - мономера AB_3 -типа [21, 22] в ходе одностадийных процессов гидросилилирования были синтезированы серии поликарбосиланов сверхразветвлённого строения.

В общем, из литературных данных следует, что способы получения карбосилановых и силоксисилановых сверхразветвлённых полимеров, преимущественно основанные на каталитической реакции гидросилилирования, отработаны значительно лучше в сравнении с конденсационными процессами получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов, что связано с большей степенью выполнения в реакциях гидросилилирования условия Флори [10, 11].

В отличие от методов получения поликарбосиланов, синтез сверхразветвленных полисилоксанов, не содержащих в полимерном скелете углеродных атомов, основан на процессе поликонденсации.

Различные подходы и методы были использованы для получения полисилоксанов со сверхразветвлённой молекулярной структурой. В литературе описаны способы получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов как с использованием смешанного мономера AB_n - типа, так и через гетерофункциональную конденсацию двух различных мономеров типа $A_n + B_m$. При этом метод с использованием двух различных мономеров типа $A_n + B_m$ является более изученным.

Так, например, процесс конденсации тетраалкоксисилана (мономер B_4 - типа) в присутствии воды, которую в соответствии с реакционной способностью (один моль воды реагирует с двумя молями алкоксильных групп) можно рассматривать в качестве мономера A_2 - типа) в среде этанола приводит одновременно к получению как полиалкоксисилоксанов разветвлённого строения, так и сшитых полисилоксановых гелей [23]. С помощью метода ^{29}Si -ЯМР было установлено наличие всех структурных звеньев, характерных для строения сверхразветвленных полимеров, но также и присутствие циклических фрагментов в полимерном скелете молекулы [24, 25, 26].

Для данной реакции было установлено, что проведение процесса конденсации с использованием воды и тетраалкоксисилана в соотношении меньше 1,5 приводит к образованию жидких растворимых продуктов. В случае если данное соотношение превышает 1,5, то, как правило, образуются нерастворимые гели [27, 28, 29, 30].

Таким образом, молекулярные массы продуктов возрастают с увеличением доли воды, однако данные о структуре и ширине их молекулярно-массовых распределений отсутствуют. При этом использование данного метода вследствие протекания плохо контролируемых процессов гелеобразования не позволяет получить высокомолекулярные продукты.

Несмотря на большую простоту использования метода конденсации двух различных мономеров $A_n + B_m$, заключающуюся главным образом в отсутствии необходимости отдельного синтеза исходных мономеров, использование для получения сверхразветвлённых полисилоксановых структур смешанных мономеров AB_n - типа ($n \geq 2$) позволяет избежать ряда побочных реакций. Так,

одни из первых неорганических систем сверхразветвлённой силикатной природы были получены в ходе гетерофункциональной поликонденсации триэтоксисиланола (мономера AB_3 - типа) [22]. В работе [22] представлена синтетическая схема получения полиэтоксисилоксана со сверхразветвленной структурой. В качестве исходного реагента был использован тетраэтоксисилан. Для синтеза сверхразветвленного полимера, строение тетраэтоксисилана было приведено в соответствие с условием Флори [10]. Для этого одна из этокси групп (В) исходного тетраэтоксисилана была замещена на функциональную группу иной химической природы. Таким образом из мономера, описываемого формулой B_4 , в ходе ряда последовательных химических стадий: синтеза моноватровой соли тетраэтоксисилана и последующей нейтрализации моноватровой соли уксусной кислотой был получен триэтоксизамещенный силанол – мономер AB_3 – типа.

Ввиду того, что именно такое строение исходного реагента является необходимым условием и косвенным доказательством формирования сверхразветвленной структуры целевого полиэтоксисилоксана, принципиально важным было подтвердить его образование. В [22, 31] было проведено выделение получаемого таким образом целевого триэтоксисиланола. Это соединение является весьма неустойчивым по отношению к воде и легко подвергается процессам поликонденсации [32]. Также о возможности получения триэтоксисиланола через реакцию триэтоксихлорсилана с водой сообщалось в [33] или в [34] окислением триэтоксисилана озоном либо кислородом [35]. Однако индивидуальный продукт в этих случаях не был выделен.

Дальнейшее превращение триэтоксисиланола – мономера AB_3 – типа в сверхразветвлённый полиэтоксисилоксан [22] происходило за счёт процессов гетерофункциональной конденсации $-OH$ и $-OC_2H_5$ групп, катализируемой аммиаком.

Общая схема синтеза сверхразветвленного полиэтоксисилоксана так называемым “силанольным” способом, описанным выше, представлена на схеме 1.

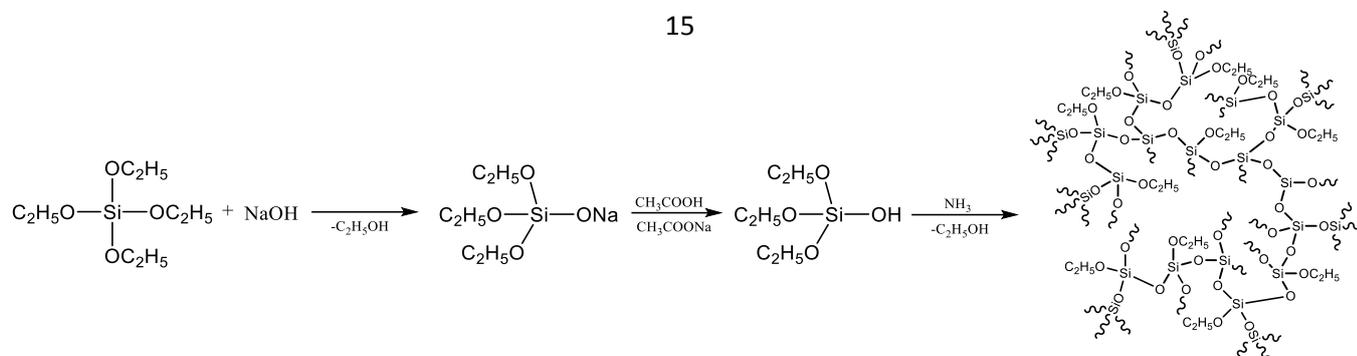


Схема 1. Схема синтеза сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов “силанольным” способом через конденсацию смешанных мономеров AB_3 - типа

В основе данной методики лежал установленный ранее факт активации этоксильных групп в составе натрийоксиалкоксисиланов по отношению к гидроксилсодержащим реагентам [31].

Образование сверхразветвлённых силикатных структур в [22] подтверждается методом вискозиметрии по соответствию низких значений удельной вязкости полученным высокомолекулярным продуктам, таким образом, свидетельствуя о сферической форме молекул, характерной для структур сверхразветвлённого строения.

Главными достоинствами “силанольного” способа получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов являются высокая степень конверсии мономеров, быстрое прохождение реакций конденсации в мягких условиях, отсутствие остаточных силанольных групп. Однако образование некоторого количества внутренних циклов и несоответствие интенсивностей сигналов терминальных и дендритных фрагментов, определённых из ^{29}Si -ЯМР [6], свидетельствуют о несовершенстве сверхразветвлённых структур, полученных данным методом.

Другим способом получения полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения с использованием смешанных мономеров AB_n - типа является негидролитический способ конденсации ацетокси- производных алкоксисиланов [6, 22] – так называемый “ацетоксильный” способ.

Работы по синтезу ацетокситриэтоксисиланов известны в течение уже длительного времени. Так, впервые ацетокситриэтоксисилан был получен в ходе реакции тетраэтоксисилана с уксусным ангидридом в 1866 году Фриделем и

Крафтцем [36]. Тем ни менее в качестве мономера АВ₃-типа для синтеза сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов это соединение было использовано значительно позже.

В работах [6, 22] описаны реакции избытка тетраэтоксисилана с ангидридом уксусной [6] или трифторуксусной кислоты [22], протекающие одностадийно, без выделения образующихся ацетокси- производных алкоксисиланов (мономеров АВ₃ – типа), в результате которых были получены сверхразветвлённые полиэтоксисилоксаны.

Привлекательность данной схемы (схема 2) заключается в полностью гомогенном характере процесса, на всех его стадиях.

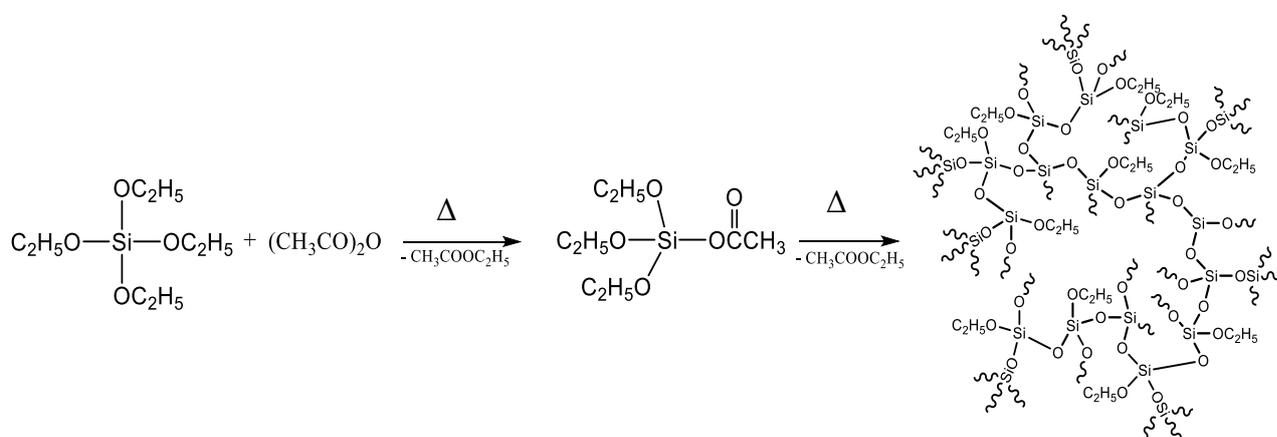


Схема 2. *Схема синтеза сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов “ацетоксильным” способом через конденсацию смешанных мономеров АВ₃ - типа*

Эта тема получила своё продолжение в работе [6], где авторы сравнивают между собой два способа получения сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов с использованием мономеров АВ_n – типа через триэтоксисиланол и ацетокситриэтоксисилан.

Как отмечают авторы [6], основным преимуществом “ацетоксильного” способа получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов перед “силанольным” является большая простота получения исходных мономеров, гомогенность реакционной среды, а также возможность контролирования молекулярной массы получаемых полиэтоксисилоксанов. К недостаткам данной методики следует отнести продолжительность реакции, жёсткие условия, образование большего количества в сравнении с “силанольным” способом внутренних циклов и меньшую

степень ветвления получаемых полимеров, а также невысокий выход продукта. В работе [37] для увеличения скорости конверсии триэтоксиацетоксисиланов и более быстрого образования сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов был использован титан – содержащий катализатор. Использование ангидрида трифторуксусной кислоты [22] вместо ангидрида уксусной кислоты при ацилировании позволяет вести конденсацию при комнатной температуре с выходом продукта, превышающим 90%. Однако стоит отметить, что в этом случае продукт имеет очень большую полидисперсность.

Ещё одним методом получения полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения с использованием мономеров АВ_n-типа является проведение негидролитической гетерофункциональной поликонденсации гидридалкоксисиланов, в присутствии кислотного катализатора - трис-пентафторфенилборана (В(С₆Ф₅)₃) (схема 3) [38], по так называемой реакции Пирса-Рубинштайна.

В этом случае конденсация происходит за счёт комплексообразования молекулы В(С₆Ф₅)₃, являющейся кислотой Льюиса, с частично отрицательно заряженным гидридом (А) при атоме кремния [39], приводя, таким образом, к активации связи Н-Si≡ (рис) и прохождению нуклеофильной атаки алкоксисилана с образованием целевого дисилоксана и соответствующего углеводорода

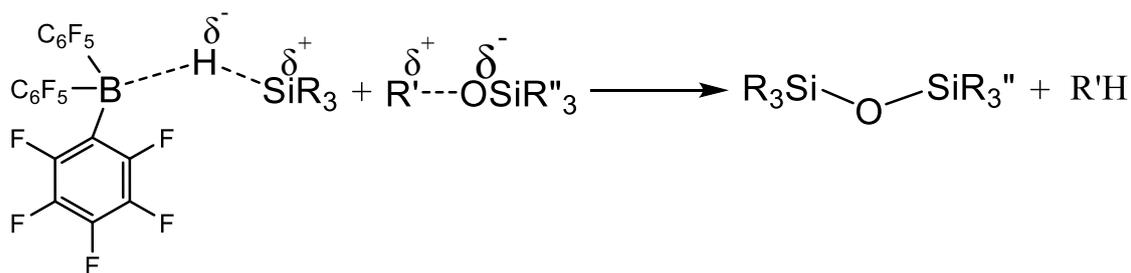


Схема 3. Активация и конденсация гидридсилана под действием кислоты Льюиса В(С₆Ф₅)₃

Использование реакции Пирса-Рубинштайна так же позволяет получать полисилоксаны сверхразветвлённого строения гетерофункциональной конденсацией двух различных мономеров типа А_n + В_m

Так, например, сверхразветвлённые полиметилсилоксаны были получены реакцией тетраметилдисилоксана ($(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{O}$ (A_2) с тетраэтоксисиланом ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (B_4) [40].

Достоинствами данной методики являются быстрое прохождение реакции в мягких условиях, возможность получения продуктов с высокими молекулярными массами и высокой степенью ветвления.

Большинство описанных выше способов получения сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов основано на использовании в качестве исходного реагента тетраалкоксисилана. При использовании органотриалкоксисиланов и генерирования мономеров AB_2 – типа появляется возможность синтеза сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов (схема 4), близких по строению к сверхразветвлённым полиалкоксисилоксанам, однако обладающих органическими радикалами у каждого атома кремния, и соответственно отличающихся по строению и свойствам от «силикатных» структур.

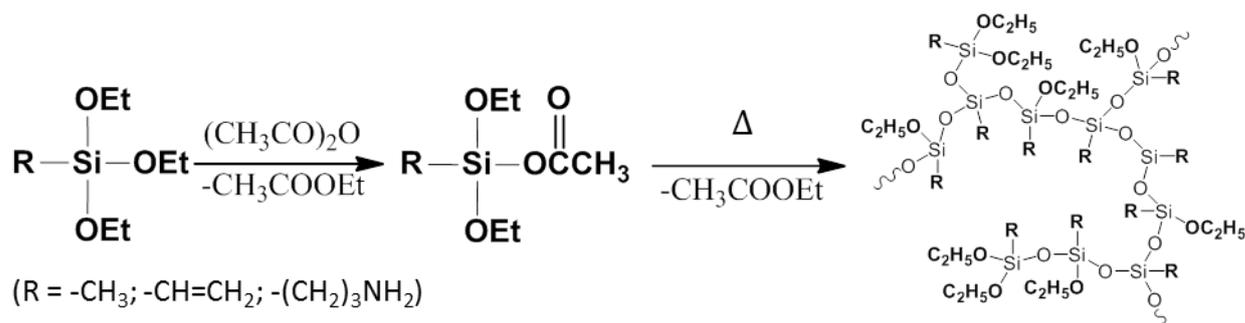


Схема 4. Схема синтеза сверхразветвлённых полиорганосилоксанов “ацетоксильным” способом через конденсацию смешанных мономеров AB_2 – типа

Синтез ряда сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов вышеописанным “ацетоксильным” способом через генерирование соответствующих ацетокси- производных органалкоксисиланов - мономеров AB_2 – типа с их последующей конденсацией подробно описан в [41], где в частности были получены и охарактеризованы сверхразветвлённые полиметил-, поливинил- и полиаминопропилалкоксисилоксаны сверхразветвлённого строения.

В общем, литературные данные показывают, что сверхразветвлённые полисилоксаны могут быть получены гетерофункциональной поликонденсацией

либо однокомпонентной системы, содержащей мономеры одного AB_m -типа, либо поликонденсацией двухкомпонентной системы, состоящей отдельно из мономеров A_n и B_m типов. При этом, как уже было отмечено выше, поликонденсация мономеров AB_m -типа приводит к образованию сверхразветвленных полимеров и отсутствию побочных процессов гелеобразования, в то время как прямая поликонденсация мономеров A_n и B_m – типа часто заканчивается гелеобразованием и получением сшитых нерастворимых продуктов. Таким образом, несмотря на большую простоту использования метода конденсации двух различных мономеров $A_n + B_m$ типа, заключающуюся главным образом в отсутствии необходимости отдельного синтеза исходных мономеров, использование для получения сверхразветвлённых полисилоксановых структур смешанных мономеров AB_n – типа ($n \geq 2$) позволяет избежать ряда побочных реакций.

1.2 Физико-химические свойства сверхразветвленных полимеров и методы их исследования

1.2.1 Определение молекулярных масс

С точки зрения изомерии и полидисперсности сверхразветвлённые полимеры имеют больше общих свойств с линейными полимерами, чем с идеально разветвленными дендримерами.

Так, в отличие от монодисперсных дендримеров, сверхразветвлённые полимеры могут иметь широкое молекулярно – массовое распределение. Обладая большим количеством возможных точек ветвления, сверхразветвлённые полимеры способны к образованию большого числа разнообразных геометрических форм, отличающихся молекулярными радиусами инерции. Так же наличие множества возможных точек ветвления приводит к возможности существования изомеров, имеющих одинаковые молекулярные массы, но различные размеры [42].

Ввиду того, что метод ГПХ отражает гидродинамический объем макромолекул полимера, который зависит не только от молекулярной массы, но и от различий в размерах, обусловленных различной геометрической изомерией, измерение молекулярно-массового распределения сверхразветвлённых полимеров с помощью классического метода ГПХ с дифференциальным показателем преломления или

УФ- детектором, с использованием линейных полистирольных стандартов не может давать истинные величины и его использование для точного определения молекулярной массы дендритных макромолекул возможно только при наличии соответствующих калибровочных стандартов. Обычно в качестве калибраторов используются коммерчески доступные вещества с узким молекулярно-массовым распределением и известной молекулярной массой. Но если стандарты по своим химическим и физическим свойствам отличаются от исследуемых веществ, то в измерениях молекулярных масс методом ГПХ, как правило, возникают ошибки, что связано с механизмом разделения, основанным на разделении молекул в соответствии с их гидродинамическим объемом, а не в соответствии с их молекулярными массами. Поэтому полимеры с одинаковой молекулярной массой, но различным гидродинамическим объемом в растворе по результатам ГПХ будут иметь различные значения ММ. Так, полимеры с одинаковой молекулярной массой, но различными молекулярными структурами (например, линейной и разветвленной) обладают различными гидродинамическими объемами и, следовательно, характеризуются различными временами элюции.

Для определения молекулярной массы дендритной молекулы более предпочтительными являются такие абсолютные методы исследования как метод статического светорассеяния [43].

В сочетании с ГПХ метод статического светорассеяния является мощным инструментом для определения молекулярно-массового распределения, гидродинамического радиуса и конформации молекулы [44, 45, 45].

Одним из недостатков этого метода является то, что он подходит только для молекул с минимальной молекулярной массой ($M_w > 500$ г/моль). Также при малых значениях приращения показателя преломления (dn/dc) данный метод может оказаться неточным.

Другим методом определения молекулярной массы является вискозиметрия разбавленных растворов [47].

С помощью метода вискозиметрии можно получить информацию о структуре полимера, его молекулярной массе, степени ветвления, жесткости и конфигурации молекулярной цепи [48].

Характеристическая вязкость $[\eta]$ связана с молекулярной массой полимера с помощью уравнения Марка-Хаувинка $[\eta] = KM^\alpha$, где K и α эмпирически определяемые константы. Как правило, α лежит в пределах от 0,5 до 0,8 для линейных полимеров и ниже 0,5 для дендритных. [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]. Таким образом, зная эти константы и характеристическую вязкость можно рассчитать молекулярную массу полимера.

Основанный на пропорциональности гидродинамического объема макромолекулы её характеристической вязкости и молекулярной массе, метод универсальной калибровки [56], в котором гидродинамический размер полимеров используется в качестве универсального параметра функции элюирующего объема, является эффективным способом нахождения значений молекулярных масс полимеров с помощью вискозиметрии и ГПХ в отсутствии наборов соответствующих узкодисперсных стандартов.

Ещё одним методом определения абсолютной молекулярной массы является метод масс-спектрометрии, дающий информацию о структуре полимеров, основываясь на фрагментации молекул [57]. Обычная масс-спектрометрия имеет верхний предел установления молекулярных масс в 2000 г/моль, и, таким образом, данный метод может быть использован только для олигомерных молекул. Метод MALDI-TOF-MS позволяет исследовать полимеры с большими молекулярными массами [58, 59, 60, 61].

MALDI-TOF-MS является эффективным методом для определения молекулярных масс сверхразветвлённых полимеров [62]. Кроме того, данный метод может дать качественную информацию о концевых группах и повторяющихся звеньях [63, 64, 65, 66], давая таким образом возможность определения циклических фрагментов в структуре сверхразветвлённых полимеров [67, 68].

В случае образцов полимеров, имеющих высокие значения полидисперсности, могут быть получены ошибочные значения среднечисловых и среднемассовых молекулярных масс. С этой точки зрения эффективным является метод хроматографического разделения в сочетании с MALDI-TOF-MS [69, 70].

1.2.2 Молекулярная архитектура сверхразветвлённых полимеров

Для исследования молекулярной структуры сверхразветвленных полимеров важную роль играет метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В случае кремнийсодержащих полимеров метод ^{29}Si -ЯМР широко используется для исследования молекулярной структуры и кинетики реакций получения силоксановых полимеров [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87].

Ввиду того, что изотоп ^{29}Si в природе находится в малой концентрации, для получения хорошего отношения сигнал-шум в спектрах ЯМР необходимо использовать высококонцентрированные растворы кремнийсодержащих соединений. Кроме того, использование релаксационного агента - ацетилацетоната хрома (III), способствует подавлению ядерного эффекта Оверхаузера и уменьшению спин-решеточных времен релаксации [80, 88], позволяя таким образом получать из спектров количественную информацию о соотношении атомов кремния различных типов.

Степень ветвления является важным молекулярным параметром для характеристики молекулярной структуры разветвленных полимеров, тесно связанным с их физико-химическими свойствами. Для полимеров AB_2 – типа, например, степень ветвления может быть рассчитана в соответствии с уравнением

$$DB = \frac{D + T}{D + L + T}$$

где D, T и L представляют собой доли дендритных, терминальных и линейных звеньев соответственно в структуре полимеров. Количественные отношения различных звеньев могут быть получены путем интегрирования соответствующих сигналов в ЯМР-спектрах [89,91].

Во всех случаях степень ветвления находится в пределах от 0 до 1. Степень ветвления макроциклических полимеров равна нулю, тогда как идеально ветвящиеся дендримеры имеют значение 1. В свою очередь для сверхразветвлённых полимеров, значения данного параметра находятся посередине (0,4-0,6) [90].

Стоит отметить, что из-за необходимости проведения большого количества сканирований метод ^{29}Si -ЯМР спектроскопии является времязатратным и не позволяет тем самым исследовать реакционноспособные нестабильные соединения [92].

Метод ИК-спектроскопии может быть так же полезен при изучении молекулярной архитектуры полисилоксанов. Так, в диапазоне 1130-1000 см^{-1} полисилоксаны имеют очень сильную полосу поглощения, в инфракрасном спектре, связанную с валентными колебаниями Si-O-Si связей [93]. В полисилоксанах эта полоса часто имеет два максимума поглощения. При этом один из максимумов относится к циклическим звеньям, в то время как другой относится к линейным структурам [94, 95], позволяя тем самым качественно оценить молекулярную структуру полисилоксанового скелета.

1.2.3 Молекулярная форма и размер

Параметр ν в уравнении для среднеквадратичного радиуса инерции: $\langle R_g^2 \rangle^{1/2} = A \cdot M^\nu$ дает информацию о молекулярной структуре макромолекул. Так, для твердой сферы $\nu = 0,3$, в то время как для молекулярного клубка его значения находятся между 0,5 и 0,6. Определение параметров $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ и молекулярных масс обычно осуществляется при помощи методов светорассеяния [96, 97].

Радиус инерции R_g может быть так же найден методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Кроме того, этот метод позволяет найти значения фрактальной размерности df молекул полимера [98], позволяя таким образом получить ценную информацию о форме и молекулярной архитектуре (линейной или разветвленной) полимеров. Так были исследованы сверхразветвленные полиэтоксисилоксаны и полученные на их основе силиказоли [99] и было

установлено, что R_g для синтезированных соединений равны 2.5-3.0 нм, в то время как фрактальная размерность df составила 1,6-1,8.

1.2.4 Растворимость сверхразветвлённых полимеров и их вязкость в растворах и расплавах

Сверхразветвленные полимеры, в сравнении с их линейными аналогами характеризуются лучшей растворимостью [100], что является следствием характерной молекулярной формы и наличия большого количества концевых функциональных групп [101].

Межмолекулярные взаимодействия обладающих близкой к сферической форме молекул сверхразветвлённых полимеров в сравнении с их линейными аналогами выражены значительно слабее и ввиду отсутствия топологических зацеплений приводит к необычно низким значениям их вязкости [102], делая таким образом, применение сверхразветвлённых полимеров перспективным, например, для нанесения покрытий.

1.3 Применение сверхразветвлённых полимеров

Использование сверхразветвлённых полимеров в промышленности обусловлено уникальными физико-химическими свойствами этого класса соединений, которые, являясь нерегулярными аналогами дендримеров, сочетают в себе ряд достоинств последних с простотой получения “классических” полимеров. На данный момент сверхразветвлённые полимеры применяются в полимерной индустрии в качестве добавок в конструкционные полимерные материалы с целью улучшения их физико-механических характеристик [103, 104, 105], создания органо-неорганических нанокомпозитов [106], нанопористых материалов [107] и для улучшения технологичности процесса изготовления полимерных материалов [108].

Более того, сами по себе сверхразветвлённые полимеры оказались эффективными при создании полимерных покрытий специальных назначений [109, 110, 111].

Под торговыми названиями Boltorn™, Hybrane™, Lupasol™ и др. химической промышленностью выпускаются сверхразветвлённые сшивающие агенты и термореактивные материалы [90]. Сверхразветвлённые полимеры так же находят различные высокотехнологические применения. В качестве инкапсулирующих агентов такие системы становятся востребованными в медицине (транспортировка лекарственных средств) [111], биологии (доставка генов в выбранные клетки организма) [113, 113], катализе (подложки для каталитически активных наночастиц) [114]. Особые виды сверхразветвлённых полимерных матриц нашли применение в качестве сенсоров для таких аналитических целей как детектирование различных летучих органических соединений [115], определение влажности [117] и в качестве биосенсоров для распознавания различных фрагментов ДНК, определённых белков [118] и пр.

1.4 Применение сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов

Создание гибридных органо-неорганических материалов, сочетающих в себе достоинства органических и неорганических материалов, сегодня является быстро развивающейся и перспективной областью исследований в материаловедении. Органические и неорганические материалы по своим свойствам обычно сильно отличаются друг от друга. Твёрдые неорганические материалы, такие как стекло и керамика, как правило, являются хрупкими, в то время как органические полимеры зачастую обладают гораздо большей прочностью. В то же время многие органические полимеры часто имеют ряд недостатков, таких как низкая термостабильность и тенденция к естественной деградации при старении. В свою очередь неорганические вещества имеют хорошие механические характеристики и термическую стабильность, а также хорошие оптические свойства.

Сверхразветвленные полиалкоксисилоксаны, обладающие большим количеством реакционноспособных функциональных групп, способны к гидролизу и конденсации, ввиду чего они могут быть использованы в золь-гель процессах для создания наноразмерных частиц двуокиси кремния различной морфологии, широко применяющейся в создании нанокомпозиционных материалов с

улучшенными химическими, механическими, оптическими, электрическими, реологическими и поверхностными свойствами [119], делая их востребованными в областях катализа, хроматографии, покрытий специальных назначений, биотехнологии и пр [120, 121].

Наиболее часто используемыми прекурсорами в золь-гель процессах для получения кремнезёмных частиц являются тетраалкоксисиланы. Однако в последнее время кремнезёмные наночастицы были так же получены в ходе золь-гель процесса из сверхразветвленного полиэтоксисилоксана [122]. В связи с более высоким содержанием твердой компоненты и пониженной тенденцией частиц кремнезема, получаемых таким образом, к деградации, данный метод представляет собой большой интерес [123].

Так, из сверхразветвленного полиэтоксисилоксана были успешно получены наноразмерные частицы кремнезема, впоследствии эффективно использованные для создания органо-неорганических композитов. В частности, на основе сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов были получены полипропилен/кремнеземные композиты с улучшенными термическими характеристиками [124].

Способ создания молекулярных форм кремнезема с архитектурой типа “ядро-оболочка” с использованием сверхразветвленных полиэтоксисилоксанов, описанный в [8], является перспективным для получения органо-неорганических композиционных материалов, что обусловлено возможностью получения наночастиц кремнезёма с рядом тонко настраиваемых физико-химических свойств. Это определяет возможность регулирования размеров и плотности молекулярного ядра и химической природы оболочки, позволяя таким образом получать в каждом индивидуальном случае подходящие нанонаполнители для различных видов полимерных матриц.

На основе сверхразветвлённых полиэтоксисилоксанов был разработан метод получения перспективных функциональных материалов - нанокапсул кремнезёма.

Технология микрокапсулирования, позволяющая физически защищать мембраной различные вещества в течение длительного времени, представляет

большой интерес для медицины, сельского хозяйства, пищевой и косметической промышленности [125, 126, 127].

Микро- и нанокапсулы представляют собой полые микро- и наночастицы состоящие из твердой оболочки, окружающей полое ядро, способное к удерживанию различных частиц или жидкостей. Органические полимеры являются наиболее широко используемыми материалами для формирования оболочки. В то же время, диоксид кремния благодаря своей химической инертности, механической стабильности, биосовместимости, оптической прозрачности и возможности лёгкой функционализации [128, 129] является перспективной альтернативой органическим полимерам.

Так, в сравнении с органическими полимерными системами, кремнезёмные нанокапсулы более термостабильны и обладают большей устойчивостью к органическим растворителям, агрессивным химическим средам, а также к микробам и бактериям. Кроме того, в связи с хрупкостью чистого диоксида кремния под действием механической силы, приводящей к разрушению капсулы, появляется возможность высвобождения инкапсулированных веществ. В настоящее время одним из достаточно хорошо отработанных способов получения кремнезёмных капсул является метод с использованием в качестве силикатного прекурсора - тетраэтоксисилана (ТЭОС). Таким образом, были разработаны методы синтеза силикатных нанокапсул в эмульсионных системах вода в масле (w/o) и масло в воде (o/w) [130, 131, 132].

Немногим позднее был разработан уникальный подход к созданию кремнезёмных нанокапсул как в эмульсиях типа вода в масле (w/o), так и типа масло в воде (o/w), а также в эмульсионных системах Пикеринга с использованием в качестве полимерного прекурсора сверхразветвленного полиэтоксисилоксана [133, 134, 135].

Одной из причин эффективности использования сверхразветвленного полиэтоксисилоксана является тот факт, что при протекании гидролиза полиэтоксисилоксан приобретает поверхностно-активные свойства и таким образом

стабилизирует сферическую границу раздела фаз, на которой вслед за гидролизом происходит конденсация и формирование оболочки капсулы.

Таким образом, обладающие также как и их мономерные аналоги (алкоксисиланы) высокой реакционной способностью в реакциях гидролиза и конденсации, сверхразветвлённые полиалкоксисилоксаны могут быть использованы в качестве исходных соединений в золь-гель процессах для получения кремнийорганических материалов и в ряде случаев благодаря своей молекулярной архитектуре представляют лучшую альтернативу классическим методам применения в качестве прекурсоров кремнийорганических алкоксисилановых мономеров.

2. Наночастицы с молекулярной архитектурой типа “ядро-оболочка”. Трансформация сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в кремнийорганические наногели с молекулярной архитектурой типа “ядро-оболочка”. Осуществление перехода “макромолекула–частица”.

В работе [138] в зависимости от количества типов исходных соединений, формирующих впоследствии наночастицы с молекулярной архитектурой типа “ядро-оболочка”, проводят их классифицицию на простые и сложные композитные структуры.

В общем случае, простые наночастицы сформированы из соединений одного типа, в то время как композитные частицы со структурой типа “ядро-оболочка” состоят из двух или более материалов, один из которых формирует ядро, а другой – оболочку частицы.

Ввиду возможности сочетания в себе достоинств обеих компонент, этот класс материалов привлекает большое внимание.

Такие системы одновременно объединяют характеристики и свойства как оболочки, так и ядра, приводя, таким образом к образованию частиц, с уникальными свойствами [139], ввиду чего соединения со структурой типа “ядро-оболочка” нашли большое количество приложений в качестве, например, модификаторов ударной вязкости, функциональных поверхностных покрытий,

инкапсулирующих агентов в катализе и биомедицине для доставки лекарственных средств [140, 141, 142, 143].

В зависимости от свойств и типа формирующего материала наночастицы типа “ядро-оболочка” могут быть разделены на четыре основные группы: неорганическое ядро/неорганическая оболочка, неорганическое ядро/органическая оболочка, органическое ядро/неорганическая оболочка, и органическое ядро/органическая оболочка. Выбор материалов, формирующих оболочку и ядро наночастиц, как правило, сильно зависит от их конечного приложения и использования.

Среди прочих особо важным классом являются структуры с неорганическим ядром и неорганической оболочкой. В данном классе частицы, содержащие диоксид кремния занимают особое место [144].

Так, основные преимущества наночастиц с кремнезёмной оболочкой перед другими неорганическими покрытиями на основе металлов либо оксидов металлов или органических покрытий заключаются в способности снижения объемной проводимости и повышении суспензионной устойчивости ядра. К тому же, диоксид кремния является наиболее доступным инертным химически материалом и может защищать поверхность ядра, не участвуя в окислительно-восстановительных реакциях на его поверхности. Так же, важным свойством кремнезёмных покрытий является их оптическая прозрачность [145], ввиду чего исследователи сконцентрировали особое внимание на силикатных покрытиях ядер, состоящих из различных неорганических материалов, таких как металлы [146, 147, 148], оксиды металлов [149] и соли металлов [150, 151, 152, 153].

Среди возможных комбинаций, наиболее хорошо были исследованы структуры, состоящие из ядер благородных металлов, таких как золото [146, 147, 148] и серебро [154, 155] и кремнезёмных оболочек. Кроме того, были изучены структуры с ядром, сформированным из Ni, Co [156, 157] и Fe [158].

Органо-неорганические гибридные материалы со структурой типа “ядро-оболочка” обладают огромным потенциалом и в области создания новых функциональных материалов [160], в том числе для светоизлучательных устройств

и квантовых точек, фотоприемников, солнечных батарей и биомедицинских датчиков [161, 162, 163].

В структурированных гибридных органо-неорганических наночастицах ядро может иметь органическую полимерную природу (полистирол, полиэтиленоксид, полиуретан, поливинилпирролидон и пр.) и неорганическую оболочку, состоящую из различных металлов, оксидов, халькогенидов металлов или кремнезёма [145]. Использование силикатных оболочек позволяет получать биофункциональные и биосовместимые материалы. Так же известными и практически значимыми гибридными органо-неорганическими структурами типа “ядро-оболочка” являются соединения, сформированные из неорганического ядра и органической полимерной оболочки, полученные, например, прививкой полимеров на поверхности частиц [160]. В этом случае кремнезем является наиболее широко используемым неорганическим материалом, что обусловлено его устойчивостью к агрегации, биоинертностью, приводя таким образом к возможному практическому использованию таких структур в биотехнологии и медицине.

Наиболее распространенными полимерами, используемыми в качестве органических покрытий на ядрах кремнезема, являются полиметилметакрилат [164,167], полистирол [165] и поливинилхлорид [166]. Наночастицы диоксида кремния с полимерным покрытием увеличивают стабильность коллоидных растворов и широко используются в оптических приборах, датчиках, катализе, и электрических приборах.

Перспективными объектами для создания нового класса нанопополнителей и инкапсулирующих агентов с тонко настраиваемыми физико-химическими свойствами являются так же полученные и охарактеризованные в [8] кремнезёмные частицы - силиказоли с кремний-органической оболочкой. Такие молекулярные частицы, благодаря своей растворимости в безводных и органических растворителях являются уникальными гибридными объектами со структурой «неорганическое ядро/органическая оболочка» наноскопических размеров.

В работе [8] было показано, что наличие в составе сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов большого количества реакционноспособных

алкоксигрупп позволяет получать на их основе полисилсесквиоксаны с частично зациклизованной структурой - силикатные частицы с различной плотностью сшивки. Таким образом поликонденсацией сверхразветвлённого полиэтоксисилоксана с последующим блокированием растущих макромолекул соответствующими органосилоксанами удалось получить гибридные наноразмерные силикатные частицы с регулируемыми размерами и химической природой внешней оболочки, определяемой типом блокирующего агента. Такое превращение сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов в наноразмерные силикатные частицы сопровождается изменением целого ряда свойств и молекулярных характеристик структур.

Так, на начальных стадиях превращения объектам больше присуща полимерная природа, а на конечных более характерны свойства плотных глобулярных частиц. Для описания и теоретического обоснования данного явления была предложена модель перехода от макромолекулы к частице [136].

В рамках этой модели макромолекула характеризуется подвижностью отдельных структурных элементов ($T_{ст} < T_{разл}$), практически полной сольватацией молекулярной структуры, что свойственно полимерным объектам.

В свою очередь, частица характеризуется только поверхностной сольватацией и отсутствием молекулярной подвижности ядра (ядро представляет собой жесткую, густо-сшитую сетку – $T_{ст} > T_{разл}$) [136].

Из полученных в [136] результатов установлено, что в случае силиказолей, получаемых из сверхразветвлённых полиалкоксисилоксанов, переход от объектов с преобладанием свойств макромолекул к объектам со свойствами частиц происходит в близком диапазоне размеров ($R_h=1-2$ нм)

Синтезированные таким образом молекулярные силиказоли в полимерных терминах представляют собой полициклический полимер - наногель.

На основании приведённых примеров существования и использования структур типа “ядро-оболочка” можно заключить, что наличие в таких соединениях кремнезёмной компоненты как в ядре, так и в оболочке формируемой частицы,

является перспективным и практически значимым способом создания композитных материалов с рядом уникальных свойств.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

1. Исходные вещества.

Микрогранулированный гидроксид натрия (ХИММЕД (х.ч.)), ацетилхлорид (98%, Acros). Гексан (ХИММЕД (х.ч.)), толуол (ХИММЕД (ч.д.а.)), пиридин (ХИММЕД (х.ч.)) дополнительно осушали перегонкой над CaH_2 . Винилтриэтоксисилан (ВТЭОС) (Sigma-Aldrich), метилтриэтоксисилан (МТЭОС) гексаметилдисилоксан (ГМДС) (Sigma-Aldrich), тетраметилдивинилдисилоксан (ТМДВДС) (Sigma-Aldrich), тетраметилдисилоксан (ТМДС) (Sigma-Aldrich) и триметилхлорсилан (ТМХС) (Sigma-Aldrich) перегонялись непосредственно перед использованием. Уксусная кислота (Sigma-Aldrich) перед использованием осушалась перегонкой над P_2O_5 . Катализатор Карстеда (2% р-р в ксилоле) (Sigma-Aldrich) использовался без дополнительной подготовки.

2. Методы исследования.

Спектроскопия. Спектры ^1H -ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker WP250 SY» (250.13 МГц), внутренний стандарт - TMS, растворитель - CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACDLABS”. Спектры ^{29}Si -ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II» (300 МГц) с добавлением ускоряющего релаксацию парамагнитного агента - ацетилацетоната хрома (III), внутренний стандарт - TMS, растворитель - CDCl_3 . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы “ACDLABS”.

ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре фирмы Bruker “Equinox 55/S”. Для измерений использовали жидкостные кюветы со стеклами из KBr, растворитель – CCl_4 .

Масс-спектры высокого разрешения измеряли с помощью прибора Bruker micrOTOF II электрораспылительной ионизации (ESI) (Германия)

УФ - спектры поглощения измеряли в области 200-600 нм в разбавленных растворах H_2O и CH_3OH с концентрацией 1,0 – 5,0 мг/мл. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Shimadzu UV-2501PC» (Япония)

Светорассеяние. Динамическое светорассеяние изучалось с помощью Photocor apparatus (Photocor Instruments, Inc., Russia), оптическая секция была снабжена гониометром Photocor. Гелий-неоновый лазер Spectra-Physics (длина волны $\lambda=632.8$ нм и мощность ~ 20 мВ) был использован в качестве источника света. Корреляционная функция интенсивности рассеянного света была получена с помощью коррелятора Photocor-FC с 288 каналами. Данные были обработаны с помощью кумулянтного метода и процедуры Тихонова. В качестве калибровочной жидкости был использован толуол для которого абсолютная интенсивность рассеяния $R_v = 1,38 \times 10^{-5} \text{ см}^{-1}$.

Гидродинамические радиусы R_h макромолекулы были оценены с помощью динамического рассеяния света экстраполяцией значений R_h к нулевой концентрации.

ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Хроматэк-Аналитик-5000» (Россия), детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, колонки 2м x 3мм, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на Chromaton-N-AW. **ГПХ** анализ проводился на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления СТАЙЕР серия 2 (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектора RIDK 102 (Чехия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура термостатирования – 40°C (+/-0,1°C). Элюент – тетрагидрофуран, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонка 300 x 7,8мм, заполненная сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – 10^3 \AA (паспортный диапазон разделения – до 75000D). Регистрацию и обсчет данных проводили с помощью программ МультиХром 1.6

ГПХ (Амперсанд, Россия). Препаративное **ГПХ** разделение смесей проводили на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления серии II (Марафон) (НПКФ Аквилон, Россия) рефрактометрического детектора RIDK 102 (Чехия) при комнатной температуре. Элюент – тетрагидрофуран, скорость потока

– 5,0 мл/мин. Колонка 300 x 21,2 мм, заполненная сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 10 мкм, размер пор – 10^3 \AA .

Гидродинамические свойства

Характеристическая вязкость $[\eta]$ была измерена с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда (Cannon Instrument Company Inc., США). Измерения проводились с помощью температурного блока управления LOIP LT-100 (LOIP Ltd, Россия). Время истечения чистого растворителя составляло 120.6 сек. для толуола и 155,6 сек. в случае гексана. Значения $[\eta]$ и постоянная Хаггинса константа k' были найдены с помощью уравнения Хаггинса, $\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2c$, где k' характеризует гидродинамическое взаимодействие полимера с растворителем и гидродинамическое поведение растворителя.

Частичный удельный объем \bar{v} был найден методом денситометрии с использованием стеклянного пикнометра с объёмом 2.135 см^3 .

Термические свойства

Методом ДСК образцы исследовали на дифференциальном сканирующем калориметре «DSC_822e» (Mettler_Toledo) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Термогравиметрические исследования (ТГА) проводили на приборе «Derivatograph-C» (MOM, Венгрия) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ на образцах массой $\sim 15 \text{ мг}$.

3. Синтез

Триметилсиланол

К 110 г (0.683 моль) гексаметилдисилазана (ГМДСЗ) при перемешивании медленно (в течение 1 часа) было прикапано 114 мл 0.1 н. раствора соляной кислоты. После этого реакционная масса перемешивалась в течение часа. По данным ГЖХ в реакционной массе еще присутствовал ГМДСЗ, поэтому в колбу было медленно прикапано еще 100 мл 0.1 н. соляной кислоты. После чего по

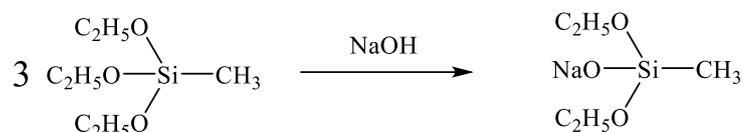
данным ГЖХ ГМДСЗ был полностью израсходован. Реакционная масса была отмыта от соляной кислоты и осушена над безводным CaCl_2 . Триметилсиланол затем был отфильтрован от хлористого кальция. По данным ГЖХ содержание триметилсиланола составило 95 %.

Винилдиметилсиланол

К смеси, состоящей из 100 мл диэтилового эфира, 100мл водного раствора, насыщенного NaCl , и 12,73 г (0,132 моль) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, при интенсивном перемешивании в течение 40 минут было прикапано 26,64 г (0,221 моль) диметилвинилхлорсилана (ДМВХС), так что температура не поднималась выше 30°C . После чего реакционная масса перемешивалась в течение двух часов. Затем Водный слой был декантирован и экстрагирован 50 мл диэтилового эфира. Объединённые эфирные фракции были оставлены на ночь над CaCl_2 . Диэтиловый эфир затем был упарен на роторном испарителе. Содержание диметилвилсиланола в оставшейся после упаривания смеси диметилвинилсиланол/тетраметилдивинилдисилоксан по данным ГЖХ составило 62%.

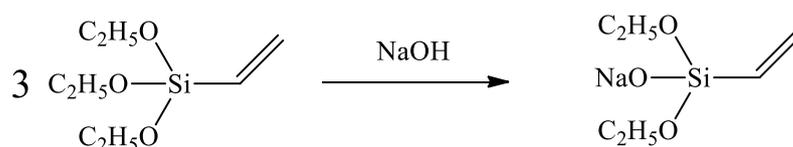
3.1 Синтез моноватровых солей органоалкоксисиланов

Натрийоксиметилдиэтоксисилан (получен в соответствии с методом, описанным в [31])



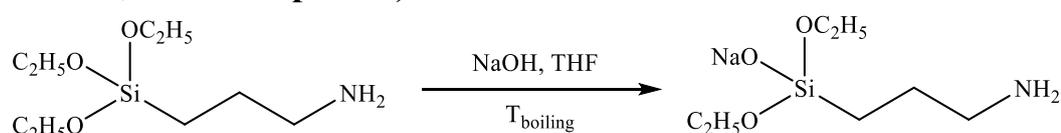
80г (2,0 моль) гидроксида натрия было добавлено к 1069,8 г (6,0 моль) метилтриэтоксисилана. Перемешивание велось при комнатной температуре до полного растворения щёлочи. Летучие продукты удалены в вакууме. (1 мбар, 60°C). Полученный натрийоксидиэтоксиметилсилан (344 г) растворён в 1 л сухого толуола.

Натрийоксивинилдиэтоксисилан (получен в соответствии с методом, описанным в [31])



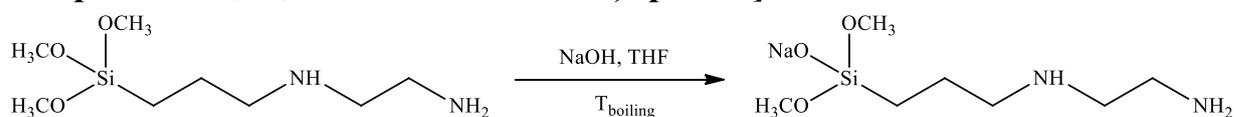
20,0 г (0,5 моль) гидроксида натрия было добавлено к 285,5 г (1,5 моль) винилтриэтоксисилана. Перемешивание велось при комнатной температуре до полного растворения щёлочи. Летучие продукты удалены в вакууме. (1 мбар, 60°C). Полученный натрийоксидиэтоксивинилсилан (89,9 г) растворён в 1 л сухого толуола.

Натрийокси-(3-Аминопропил)диэтоксисилан



Смесь 3-Аминопропилтриэтоксисилана (11.05 г, 0.05 моль) и гидроксида натрия (2.00 г, 0.05 моль) кипятилась с обратным холодильником в среде аргона в сухом ТГФ (40 мл) на протяжении 10 минут до наступления гомогенизации реакционной смеси. После охлаждения до комнатной температуры, конечный раствор был упарен на роторном испарителе, а затем отвакуумирован на масляном насосе в течение 30 минут при 1 мбар и 50 °С. В результате была получена бесцветная жидкость (9.11 г, 98 % выход). ^1H NMR (300 MHz, THF) δ : 2,53-2,36 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$), 1,34-1,30 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), 0,23 ppm (t, 2H, $-\text{Si-CH}_2-$, $J = 7,4$ Hz), 0,9 ppm (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$, $J = 7$ Hz), 3,45-3,31 ppm (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$) 1,17-1,1 ppm (m, 2H, $-\text{NH}_2$); ^{13}C NMR (THF) δ : 9,11 ppm ($-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 27,16 ppm ($-\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2-$), 56,11 ppm ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), 44,08 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$), 17,99 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O-}$); ^{29}Si (THF), δ : -46,52 ppm; ^{15}N (THF), δ : 19,6 ppm ($-\text{NH}_2$); ^{23}Na (THF) 12,5 ppm; HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{NNaO}_3\text{Si}$: 216.1026; found: $[\text{M}+\text{nH}] = 216.1024$.

Натрийокси-[3-(2-Аминоэтиламино)пропил]диметоксисилан

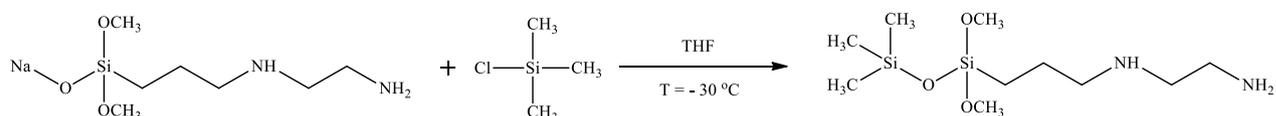


Смесь N-[3-(триметоксисилил)пропил]-этилендиамина (11.03 г, 0.05 моль) и гидроксида натрия (2.00 г, 0.05 моль) кипятилась с обратным холодильником в

среде аргона в сухом ТГФ (40 ml) на протяжении 20 минут. После охлаждения до комнатной температуры, конечный раствор был упарен на роторном испарителе, а затем отвакуумирован на масляном насосе в течение 30 минут при 1 мбар и 50 °С. В результате была получена бесцветная вязкая жидкость (11.17 г, 97 % моль). ^1H NMR (300 MHz, THF) δ : 2,81-2,73 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2,66-2,62 ppm (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,66-2,62 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1,73-1,63 ppm (q, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$, $J = 7$ Hz), 0,52 ppm (t, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$, $J = 7,6$ Hz), 3,45 ppm (s, 6H, $\text{CH}_3\text{O}-$), 1,38 ppm (t, 2H, $-\text{NH}_2$, $J = 6,5$ Hz), 1,63-1,54 ppm (q, 1H, $-\text{NH}-$, $J = 7$ Hz); ^{13}C NMR (THF) δ : 9,25 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 24,54 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 52,57 ppm or 52,54 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 52,57 ppm or 52,54 ppm ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 41,64 ppm ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$); ^{29}Si (THF), δ : -44,46 ppm; ^{15}N (THF), δ : 34 ppm ($-\text{NH}-$), 16 ppm ($-\text{NH}_2$); ^{23}Na (THF) 13 ppm; HRMS calcd for $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{Si}$: 231.1135; found: $[\text{M}+\text{nNa}] = 231.1132$.

Блокирование мононатрийоксоаминопропилалкоксисиланов триметилхлорсиланом

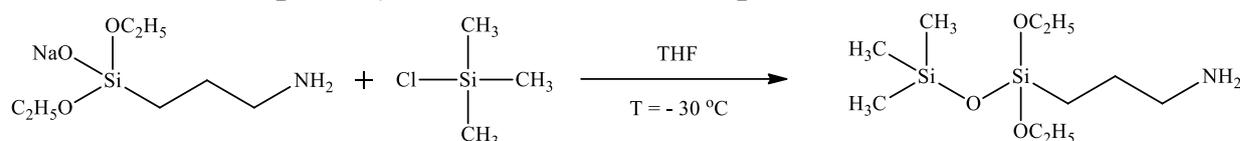
1-[3-(2-Аминоэтиламино)пропил]-1,1-диметокси-3,3,3-триметилдисилоксан



Триметилхлорсилан (2.36 г, 0.022 моль) в растворе сухого ТГФ (5 мл) в течение 20 минут при -30°C был прикапан к раствору натрийокси-[3-(2-аминоэтиламино)пропил]диметоксисилана (5 г, 0.022 моль) и пиридина (1.9 г, 0.024 моль) в сухом ТГФ (15 мл). После чего реакционная масса была оставлена перемешиваться на ночь. На следующий день ТГФ был упарен при пониженном давлении и оставшаяся масса переведена в сухой гексан после чего отфильтрована от выпавшего осадка. Гексан был упарен, и продукт перегнан под вакуумом. Продукт представлял собой бесцветную жидкость (5.7 г, 93 % выход). Температура кипения $-86-87^\circ\text{C}$ при 0,44 мбар. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2,85-2,8 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2,71-2,60 ppm (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,71-2,60 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1,64-1,53 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$, $J = 7$ Hz), 0,63-0,57 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 3,52

ppm (s, 6H, CH_3O -), 1,64 ppm (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 1,64 ppm (s, 1H, $-\text{NH}$ -), 0,15 ppm (s, 9H, $-\text{SiCH}_3$); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 8,28 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 23,33 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 52,51 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$ -), 52,35 ppm ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 41,78 ppm ($\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 1,55 ppm ($-\text{SiCH}_3$); ^{29}Si (CDCl_3), δ : -49,43 ppm ($-\text{SiCH}_3$), 9,33 ppm ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2$: 281.1711; found: $[\text{M}+\text{nH}] = 281.1712$.

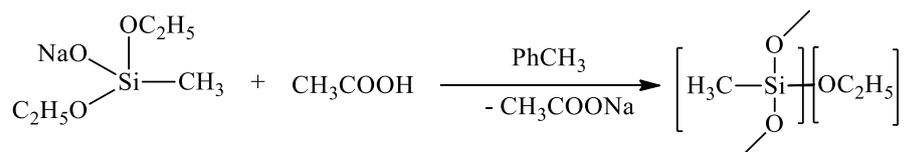
1-(3-Аминопропил)-1,1-диэтоксидиметилдисилоксан



Триметилхлорсилан (2,9 г, 0,027 моль) в растворе сухого ТНФ (5 мл) в течение 20 минут при -30°C был прикапан к раствору натрийокси-(3-аминопропил)диэтоксисилана (5,8 г, 0.027 моль) и пиридина (2,3 г, 0.024 моль) в сухом ТНФ (20 мл). После чего реакционная масса была оставлена перемешиваться на ночь. На следующий день ТГФ был упарен при пониженном давлении и оставшаяся масса переведена в сухой гексан после чего отфильтрована от выпавшего осадка. Гексан был упарен, и продукт перегнан под вакуумом. Продукт представлял собой бесцветную жидкость (6,0 г, 83 % выход). Температура кипения -110°C при 10 мбар. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2,64 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $J=7$ Hz), 1,54-1,44 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, $J=7$ Hz), 0,56-0,51 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 1,18 ppm (t, 6H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -, $J=7$ Hz), 3,78-3,71 ppm (q, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -, $J=7$ Hz) 1,28 ppm (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 0,11 ppm (s, 9H, $-\text{SiCH}_3$); ^{13}C NMR (THF) δ : 8,83 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 27,32 ppm ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 58,05 ppm ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 45,07 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), 18,29 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ -), 1,66 ppm ($-\text{SiCH}_3$); ^{29}Si (THF), δ : -51,67 ppm ($-\text{SiCH}_3$), 8,86 ppm ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); HRMS calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{Si}_2$: 266.1602; found: $[\text{M}+\text{nH}] = 266.1586$.

3.2 Синтез сверхразветвленных полиорганосилоксанов

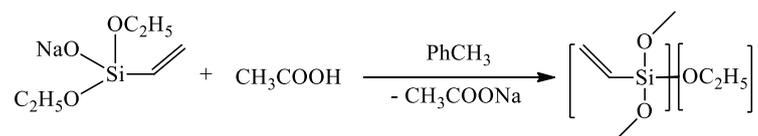
Сверхразветвлённый полиметилэтоксисилоксан (НВРМЕС)



К натрийоксидиэтоксиметилсилану (2,0 моль) в растворе толуола в течение 20 минут было добавлено 120 г (2,0 моль) безводной уксусной кислоты. Через 24 ч раствор был отфильтрован и высушен. Летучие продукты удалены в вакууме

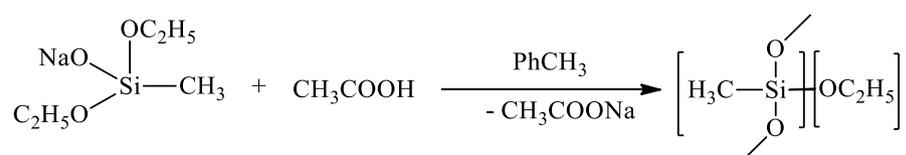
(1мбар). Сверхразветвлённый полиметилэтоксисилоксан: выход 87%. ГПХ: $M_w/M_n = 800/540$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.02-0.22 (m, 3H, Si-CH₃), 1.16-1.29 (m, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.74-3.94 (m, 2H, Si-O-CH₂-CH₃); ^{29}Si (THF), δ : -48.8-49.8 ppm (m, R-Si(OC₂H₅)₂O-), -54.8-58.9 (m, R-Si(OC₂H₅)(O-)₂), -60.8-68.2 (m, R-Si(O-)₃).

Сверхразветвлённый поливинилэтоксисилоксан (НBPVES)



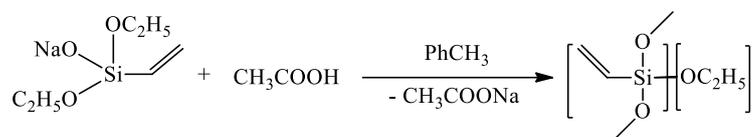
Получен по аналогичной методике синтеза сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана из натрийоксивинилдиэтоксисилана. Выход 90%. ГПХ: $M_w/M_n = 700/580$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 1.12-1.31 (m, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.73-3.98 (m, 2H, Si-O-CH₂-CH₃), 5.80-6.19 (m, 3H, Si-CH=CH₂); ^{29}Si (THF), δ : -65.5-66.2 ppm (m, R-Si(OC₂H₅)₂O-), -72.0-74.3 (m, R-Si(OC₂H₅)(O-)₂), -78.1-82.8 (m, R-Si(O-)₃).

Сверхразветвлённый полиметилэтоксисилоксан (НBPMES) (быстрое введение уксусной кислоты)



К натрийоксидиэтоксиметилсилану (2,0 моль) в растворе толуола было добавлено 120 г (2,0 моль) безводной уксусной кислоты. Через 24 ч раствор был отфильтрован и высушен. Летучие продукты удалены в вакууме (1мбар). Сверхразветвлённый полиметилэтоксисилоксан: выход 87%. ГПХ: $M_w/M_n = 1490/920$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.02-0.22 (m, 3H, Si-CH₃), 1.16-1.29 (m, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.74-3.94 (m, 2H, Si-O-CH₂-CH₃); ^{29}Si (THF), δ : -49.6-50.4 ppm (m, R-Si(OC₂H₅)₂O-), -56.2-59.8 (m, R-Si(OC₂H₅)(O-)₂), -63.2-67.9 (m, R-Si(O-)₃).

Сверхразветвлённый поливинилэтоксисилоксан (НBPVES) (быстрое введение уксусной кислоты)

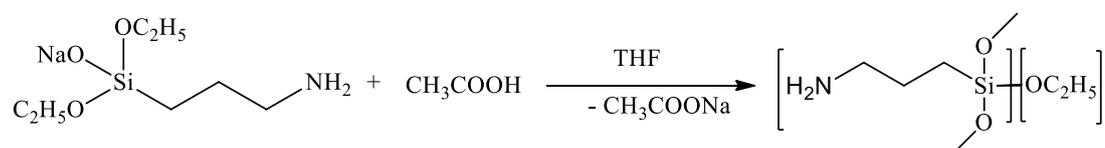


Получен по аналогичной методике синтеза сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана из натрийоксivinилдиэтоксисилана. Выход 90%. ГПХ: $M_w/M_n = 1520/890$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 1.16-1.29 (m, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.74-3.94 (m, 2H, Si-O-CH₂-CH₃), 5.80-6.19 (m, 3H, Si-CH=CH₂); ^{29}Si (THF), δ : -65.5-66.8 ppm (m, R-Si(OC₂H₅)₂O-), -72.1-75.0 (m, R-Si(OC₂H₅)(O-)₂), -78.4-83.0 (m, R-Si(O-)₃).

Блокирование остаточных Si-OH групп сверхразветвленных поливинилэтоксисилоксанов (НBPVES).

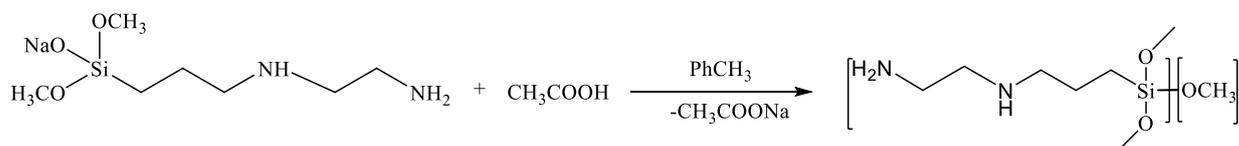
К 30 мл раствора гексана, содержащего 1,94 г (14,7 ммоль звеньев) сверхразветвленного поливинилэтоксисилоксана и 0,37 г (4,68 ммоль) пиридина в течение 10 мин при -40⁰С было добавлено 0,40 г (3,7 ммоль) триметил-хлорсилана в 20 мл гексана. После чего реакционный раствор дополнительно перемешивался в течение 2 ч. Реакционная смесь была промыта водой и оставлена на ночь над безводным Na₂SO₄. Летучие вещества были удалены вакууме (1 мбар). В результате было получено 1,89 г продукта. $^1\text{H-NMR}$ (250 МГц, CDCl_3 , δ): 0.06-0.18 (m, 3H, Si-CH₃), 1.16-1.29 (m, 3H, Si-O-CH₂-CH₃), 3.74-3.94 (m, 2H, Si-O-CH₂-CH₃), 5.80-6.19 (m, 3H, Si-CH = CH₂). ИК-спектроскопия (CCl_4): в области (3100 - 3600 см⁻¹) поглощение, соответствующее Si-OH группам отсутствует.

Сверхразветвленный полиаминопропилэтоксисилоксан (НBPAPES)



К раствору Натрийокси-(3-Аминопропил)диэтоксисилана (5 г, 0.023 моль) в 20 мл THF было быстро прибавлено эквимолярное количество уксусной кислоты (1.39 г, 0.023 моль). После нескольких часов перемешивания полученной смеси при комнатной температуре реакционная масса была отфугована и раствор был декантирован с осадка. Осадок был промыт сухим толуолом и повторно отфугован. Раствор был декантирован и объединён с предыдущей фракцией. Объединённый раствор был упарен на роторном испарителе и отвакуумирован на масляном насосе при 1 мбаре в течение часа при 50 °С. Полученный продукт представлял собой бесцветную вязкую жидкость (2.73 г, 85 % выход). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 2,73-2,62 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 1,67-1,46 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 0,71-0,56 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 1,24-1,19 ppm (m, 3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 3,88-3,74 ppm (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 1,67-1,46 ppm (m, 2H, $-\text{NH}_2$); ^{29}Si (THF), δ : 51,89-52,3 ppm (m, R-Si(OCH₃)₂O-), 57,93-60,41 (m, R-Si(OCH₃)(O-)₂), 64,3-68,48 (m, R-Si(O-)₃).

Сверхразветвленный полиэтилендиаминопропилметоксисилоксан (НВРЕДАРМС)

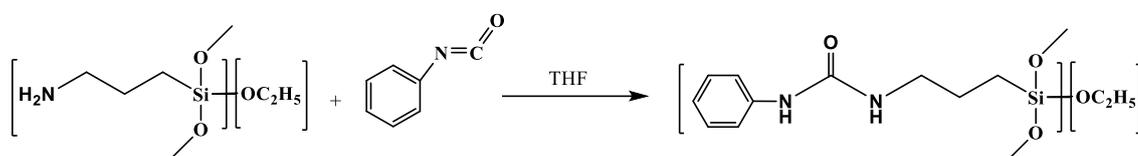


К раствору Натрийокси-[3-(2-Аминоэтиламино)пропил]диметоксисилана (5 г, 0.022 моль) в 20 мл толуола было быстро прибавлено эквимолярное количество уксусной кислоты (1.3 г, 0.022 моль). После нескольких часов перемешивания полученной смеси при комнатной температуре реакционная масса была отфугована и раствор был декантирован с осадка. Осадок был промыт сухим толуолом и повторно отфугован. Раствор был декантирован и объединён с предыдущей фракцией. Объединённый раствор был упарен на роторном испарителе и отвакуумирован на масляном насосе при 1 мбаре в течение часа при 50 °С. Полученный продукт представлял собой бесцветную вязкую жидкость (3.87 г, 75 % выход). ^1H NMR (300 MHz, THF) δ : 2,84-2,73 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2,70-2,54 ppm (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,70-2,54 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1,66-1,50 ppm (q, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 0,72-0,57 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 3,58-3,48 ppm (m, 3H, $\text{CH}_3\text{O}-$), 1,20-

1,06 ppm (m, 2H, -NH₂), 1,20-1,06 ppm (m, 1H, -NH-); ²⁹Si (THF), δ: 49,18-49,93 ppm (m, R-Si(OCH₃)₂O-), 56,45-59,16 (m, R-Si(OCH₃)(O-)₂), 63,75-68,62 (m, R-Si(O-)₃).

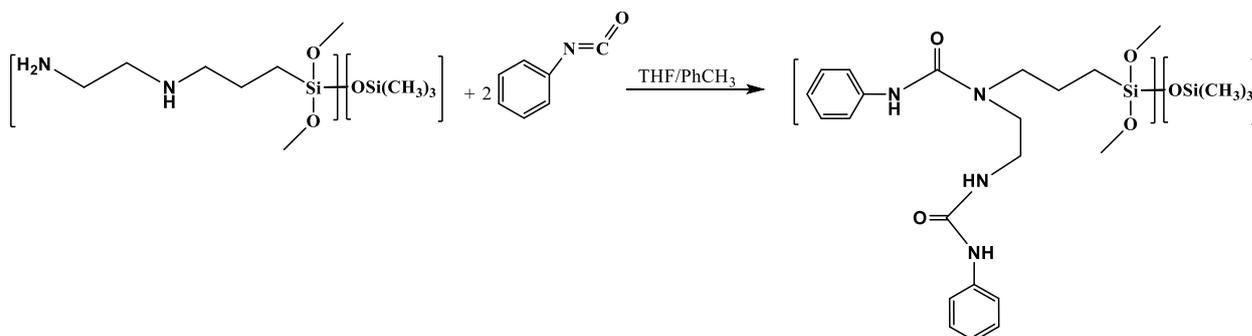
Блокирование аминогрупп сверхразветвлённых полиамино- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов (НВРАРЭС и НВРЕДАРМС) фенилизоцианатом

Блокирование аминогрупп сверхразветвлённого полиаминопропилалкоксисилоксана фенилизоцианатом



К раствору сверхразветвленного полиаминопропилэтоксисилоксана (0,78 г, 5,3 ммоль) в токе аргона в 15 мл ТГФ было добавлено (2,7 г, 5,4 ммоль) фенилизоцианата после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбар в течении часа при 50 °С. Продукт представлял собой белый порошок. Выход количественный. ГПХ: $M_w/M_n = 780/560$; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 7,55-7,05 ppm (m, 4H, C₆H₅-NH-), 7,04-6,85 ppm (m, H, C₆H₅-NH-), 3,95-3,44 ppm (m, 4H, CH₃CH₂O-), 3,43-2,96 ppm (m, 2H, -CH₂-NH-), 1,80-1,37 ppm (m, 2H, -CH₂-CH₂-NH-), 1,35-0,98 ppm (m, 3H, CH₃CH₂O-), 0,81-0,42 ppm (m, 2H, -Si-CH₂-).

Блокирование аминогрупп сверхразветвлённого полиэтилендиаминопропилсилоксана фенилизоцианатом

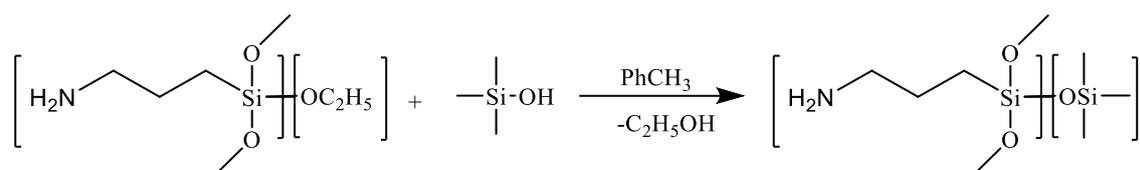


К раствору сверхразветвленного полиэтоксисилоксана (0,62 г, 2,3 ммоль) в смеси 10 мл ТГФ и 5 мл толуола в токе аргона было добавлено (0,56 г, 4,7 ммоль)

фенилизотианата после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбаре в течении часа при 50 °С. Продукт представлял собой светло-коричневый порошок. Выход количественный. ГПХ: $M_w/M_n = 960/730$; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7,74-7,48 ppm (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C(O)-}$), 7,45-7,07 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C(O)-}$), 7,45-7,07 (m, 4H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-C(O)-}$) 7,02-6,87 ppm (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C(O)-}$), 3,57-3,47 ppm (m, 3H, $\text{CH}_3\text{O-}$), 3,44-2,97 ppm (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-N-C(O)-}$), 3,44-2,97 ppm (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-NH-C(O)-}$), 1,78-1,46 ppm (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N-}$), 0,75-0,46 ppm (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-Si-}$).

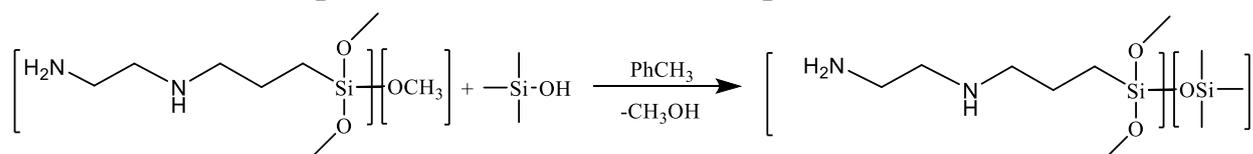
Блокирование остаточных алкокси- групп сверхразветвлённых полиамино- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов (НВРАРЭС и НВРЕДАРМС) триметилсиланолом и диметилвинилсиланолом

Блокирование сверхразветвленного полиаминопропилэтоксисилоксана триметилсиланолом



К раствору сверхразветвленного полиаминопропилэтоксисилоксана (3 г, 0.02 моль) в 15 мл толуола в течении двух часов был прикапан раствор триметилсиланола (2.7 г, 0.03 моль) в 15 мл ТГФ после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбаре в течение часа при 50 °С. Продукт представлял собой бесцветную вязкую жидкость. Выход количественный. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 2,76-2,64 ppm (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), 1,68-1,44 ppm (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$), 0,72-0,51 ppm (m, 2H, $\text{-Si-CH}_2\text{-}$), 2,05-1,46 ppm (m, 2H, -NH_2), 0,19-0,07 ppm (-SiCH_3);

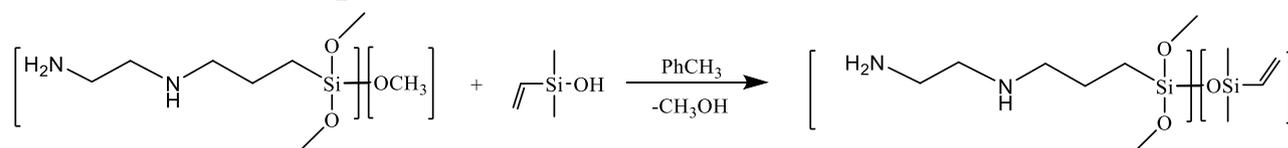
Блокирование сверхразветвленного полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана триметилсиланолом



К раствору сверхразветвленного полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана (3 г, 0.017 моль) в 15 мл толуола в течении двух часов был прикапан раствор

триметилсиланола (2.28 г, 0.0253 моль) в 15 мл толуола после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбаое в течение часа при 50 °С. Продукт представлял собой бесцветную вязкую жидкость. Выход количественный. ^1H NMR (300 MHz, THF) δ : 2,82-2,77 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2,67-2,59 ppm (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,82-2,77 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 1,66-1,50 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 0,65-0,50 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 1,97-1,83 ppm (t, 2H, $-\text{NH}_2$), 1,97-183 ppm (m, 1H, $-\text{NH}-$), 0,16-0,09 ppm ($-\text{SiCH}_3$);

Блокирование **сверхразветвленного**
полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана (4) **диметилвинилсилоксаном**



К раствору сверхразветвлённого полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана **4** (1,46 г, 8,3 ммоль) в 15 мл толуола в течении двух часов был прикапан раствор 45% диметилвинилсиланола (2.51 г, 0.016 моль) после чего реакционная смесь была оставлена перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбар в течение часа при 50 °С. Продукт представлял собой бесцветную вязкую жидкость. Выход количественный. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6,23-5,67 ppm (m, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2,84-2,74 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), 2,69-2,53 ppm (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$), 2,69-2,53 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 2,03-1,48 ppm (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$), 2,03-1,48 ppm (m, 2H, $-\text{NH}_2$), 2,03-1,48 ppm (m, 1H, $-\text{NH}-$), 0,66-0,48 ppm (m, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 0,22-0,14 ppm (m, $\text{Si}-\text{CH}_3$)

3.3 Синтез полиорганосилсесквиоксановых наногелей

Поливинилсилсесквиоксанный наногель, блокированный триметилхлорсиланом (PVSS-TMS (2h)).

4.52 г сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана кипятили в течение 2 часов в избытке уксусной кислоты, далее в реакционную массу было добавлено 9,48 г (0,0585 моль) гексаметилдисилоксана и 0,15 мл (0,0021 моль) ацетил хлорида.

Кипячение реакционного раствора проводили в течение 14 часов. Продукт был экстрагирован толуолом и осушен. Летучие компоненты удаляли в вакууме. ГПХ: $M_w/M_n = 2600/1530$, $T_g = -85^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.10 (s, 3H, Si-CH₃), 5.79-6.12 (m, 3H, Si-CH=CH₂). Элементный анализ: $[\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_{1.5}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}]_{0.57}$ показал (%): Si, 35.2; C, 35.2; H, 6.5; рассчитано (%): Si, 35.1; C, 35.5; H, 6.5.

Поливинилсилсесквиоксан

(PVSS-TMS(4h)).

Синтез

поливинилсилсесквиоксанового наногеля (PVSng(4h)) осуществлялся аналогично синтезу (PVSng(2h)) с той лишь разницей, что блокирующий агент – гексаметилдисилоксан был добавлен через 4 часа после начала кипячения сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана в уксусной кислоте.

Для реакции было взято 4,52 г сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана и 9,48 г гексаметилдисилоксана. Масса продукта составила 4,65 г. $M_w/M_n = 7630/2440$ по ГПХ, $T_g = -37^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.10 (s, 3H, Si-CH₃), 5.80-6.10 (m, 3H, Si-CH=CH₂). Элементный анализ $[\text{C}_2\text{H}_3\text{SiO}_{1.5}][(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}]_{0.34}$ показал (%): Si, 35.4; C 33.8; H, 5.7; рассчитано (%): Si, 35.2; C, 34.0; H, 5.7.

IR (CCl_4): в области (3100 – 3600 cm^{-1}) поглощение (Si-OH) отсутствует.

Полиметилсилсесквиоксан, блокированный ТМДВДС (PMSS-VDMS (2h)).

5.0 г сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана, что соответствует 0,041 моль этоксильных групп в течение 2 часов кипятилось в 16,7 г (0,278 моль) уксусной кислоты (30% раствор), после чего в реакционную массу было добавлено 11.44 г (0.0615 моль) тетраметилдивинилдисилоксана и 0.15 мл (0.0021 моль) хлорангидрида уксусной кислоты и кипячение было продолжено в течение ещё 14 часов. Затем продукт был экстрагирован толуолом и органический слой оставлен на ночь над безводным Na_2SO_4 , после чего упарен (1 мбар) до прекращения изменения массы остатка. В результате было получено 5,24 г продукта. $M_w/M_n = 4500/1875$ по ГПХ, $T_g = -58^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.11 (s, 3H, Si-CH₃), 0.18 (s, 3H, Si-CH₃); 5.71-6.20 (m, 3H, Si-CH=CH₂). Элементный анализ

$[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1,5}][\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}]_{0,32}$ показал (%): Si, 37.8; C, 28.7; H, 6.3; рассчитано (%): Si, 38.3; C, 28.2; H, 6.1

IR (CCl_4): в области ($3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) поглощение (Si-OH) отсутствует.

Полученный PMSng(2h) был расфракционирован на препаративном хроматографе (характеристики фракций см. табл.1, рис.17,б).

Полиметилсилсесквиоксан, блокированный ТМДВДС (PMSS-VDMS (4h)).

Синтез полиметилсилсесквиоксанового наногеля (*PMSS-VDMS(4h)*), блокированного тетраметилдивинилдисилоксаном осуществлялся аналогично синтезу (*PMSS-VDMS (2h)*) с той лишь разницей, что блокирующий агент – тетраметилдивинилдисилоксан был добавлен через 4 часа после начала кипячения сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана в уксусной кислоте.

Для реакции было взято 5,0 г (0,0435 моль) сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана, 11,44 г (0,0615 моль) тетраметилдивинилдисилоксана. Масса продукта составила 5,13 г. $M_w/M_n = 9500/2065$ по ГПХ, $T_g = -39^\circ\text{C}$. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.11 (s, 3H, Si-CH₃), 0.18 (s, 3H, Si-CH₃), 5.67-6.23 (m, 3H, Si-CH=CH₂). Элементный анализ $[(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1,5}][\text{C}_2\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5}]_{0,38}$ показал (%): Si, 37,5; C, 29.5; H, 6.2; рассчитано (%): Si, 37.7; C, 29.8; H, 6.3.

IR (CCl_4): в области ($3100 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) поглощение (Si-OH) отсутствует.

Полиметилсилсесквиоксаны с различными временами конденсации до введения блокирующего агента - ГМДС (PMSS-TMS). Шесть образцов по 15.0 г сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана в течение соответственно 30, 60, 80, 160, 240 и 320 минут кипятилось в 116,5 г (1,94 моль) уксусной кислоты. По прошествии соответствующего времени в реакционные массы было добавлено по 35 г (0,216 моль) гексаметилдисилоксана и по 0.5 г мл (0.0064 моль) хлорангидрида уксусной кислоты и кипячение было продолжено в течение ещё 15 часов. Затем продукты были экстрагированы толуолом, органический слой оставлен на ночь над безводным Na_2SO_4 , после чего упарен (1 мбар) до прекращения изменения массы остатка. В результате было получено соответственно (17,2 г (30 мин)), 16,9 г (60

мин)), 15,1 г (80 мин)), 14,0 г (160 мин)), 14,5 г (240 мин)), 13,9 г (320 мин)) продуктов. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.09 (s, 3H, Si- CH_3). ГПХ и элементный анализ (%) показали: Si, 38.6; C, 28.3; H, 7.1; $M_w/M_n = 1,4$ - для 30 мин; Si, 38.9; C, 27.5; H, 6.9 - $M_w/M_n = 1.6$ для 80 мин; Si, 40.4; C, 26.4; H, 6.5; $M_w/M_n = 1,7$ - для 160 мин; Si, 39.5; C, 26.4; H, 6.5 - $M_w/M_n = 2,7$ для 240 мин; Si, 40.0; C, 24.9; H, 6.2; $M_w/M_n = 3,6$ - для 320 мин.

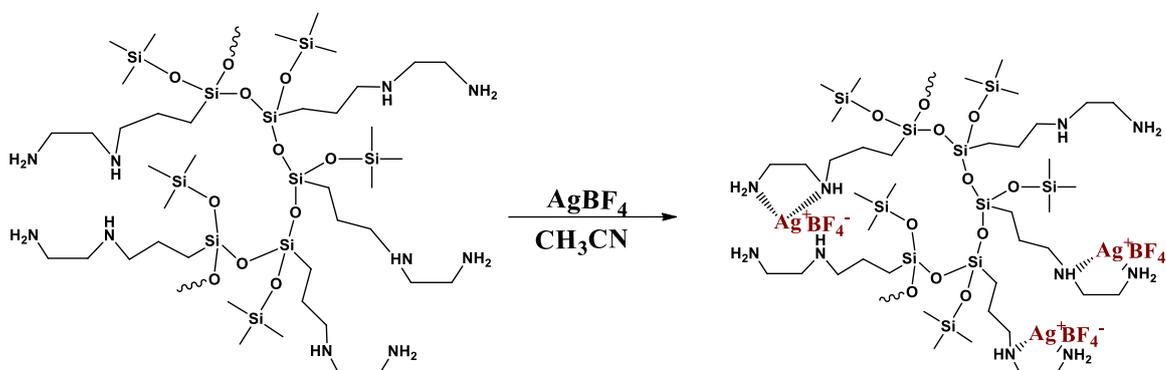
Полиметилсилсесквиоксаны с одинаковыми временами конденсации, блокированные различными количествами ГМДС (PMSS-TMS). Три образца по 15.0 г сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана в течение 80 минут кипятилось в 116,5 г (1,94 моль) уксусной кислоты. После чего в реакционные массы было добавлено соответственно 35 г (0,216 моль), 23,3 г (0,144 моль) и 11,7 г (0,072 моль) гексаметилдисилоксана и по 0.5 г мл (0.0064 моль) хлорангидрида уксусной кислоты. Кипячение было продолжено в течение ещё 15 часов. Затем продукты были экстрагированы толуолом, органический слой оставлен на ночь над безводным Na_2SO_4 , после чего упарен (1 мбар) до прекращения изменения массы остатка. В результате было получено соответственно 15,1 г (35 г ГМДС), 16,0г (23,3 г ГМДС), и 15,8 г (11,7г ГМДС) продуктов. $^1\text{H NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ 0.09 (s, 3H, Si- CH_3). ГПХ и элементный анализ показали (%): Si, 38, 9; C, 27,5; H, 6,9; $M_w/M_n = 1,6$ - для 35 г ГМДС; Si, 39,1; C, 27,8; H, 6,8; $M_w/M_n = 2,0$ - для 23,3 г ГМДС; Si, 39,2; C, 27,8; H, 6,9; $M_w/M_n = 2,1$ - для 11,7 г ГМДС.

Гидросилирование PMSS-VDMS (2h) ТМДС. К 0,33г полиметилсилсесквиоксана PMSS-VDMS (2h), что соответствует 1,4 ммоль винильных групп в 15% растворе гексана в среде аргона было добавлено 0,046г (0,7ммоль) ТМДС и 2мл катализатора Карстеда. Реакционная масса перемешивалась в среде аргона на масляной бане при 40 $^{\circ}$ C. Через 40 минут после начала реакции всё содержимое колбы превратилось в нерастворимый гель.

Гидросилирование PVSS-TMS (2h) ТМДС. К 0,31г

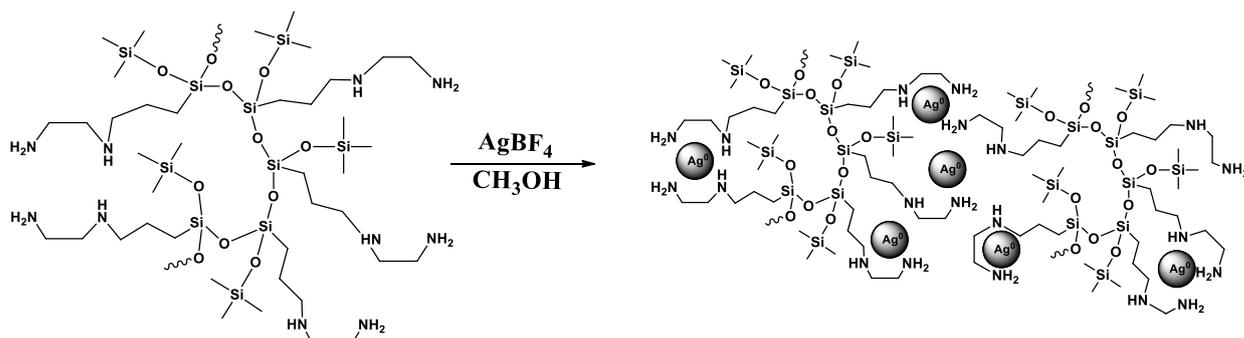
поливинилсилсесквиоксана PVSS-TMS(2h) (2,6 ммоль винильных групп) в 15% растворе гексана было добавлено 0,086г (1,3ммоль) ТМДС и 2мкл катализатора Карстеда. Реакционная масса перемешивалась на масляной бане в среде аргона при 40⁰С в течение 48 часов. $M_w/M_n = 2600/1530$ по ГПХ, ¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) δ 0.10 (s, 3H, Si-CH₃), 5.79-6.12 (m, 3H, Si-CH=CH₂).

Комплексообразование блокированного сверхразветвленного полиэтилендиаминопропилсилоксана с AgBF₄



К раствору сверхразветвленного полиэтилендиаминопропилсилоксана (2,6 г, 9,8 ммоль) в 40 мл CH₃CN в токе аргона было добавлено (0.19 г, 0,97 ммоль) AgBF₄ после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбар до прекращения изменения массы. Продукт представлял собой слегка желтоватый гель. Выход количественный. Продукт и исходные реагенты были проанализированы методами УФ-спектроскопии (см. ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ)

Стабилизация наночастиц Ag блокированным сверхразветвленным полиэтилендиаминопропилсилоксаном



К раствору сверхразветвленного полисисилоксана (3,6 г, 3,3 ммоль) в 40 мл CH_3OH в токе аргона было добавлено (0,22 г, 1,1 ммоль) AgBF_4 после чего раствор был оставлен перемешиваться на ночь. На следующий день растворитель был упарен и продукт вакуумировался при 1 мбар до прекращения изменения массы. Продукт представлял собой тёмно-оранжевый гель. Выход количественный. Продукт и исходные реагенты были проанализированы методами УФ-спектроскопии и ДСР (см. ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ).

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Постановка задачи.

Основная задача настоящей работы заключалась в синтезе и исследовании свойств новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого сверхразветвлённого строения и наногелевых частиц со структурой типа «ядро-оболочка» на их основе и изучении возможности регулирования молекулярной структуры и соответственно физико-химических свойств получаемых полиорганосилсесквиоксановых частиц, а также в применении синтезированных полимеров в качестве функциональных матриц для стабилизации металлических наночастиц.

Решение поставленной задачи предполагало:

- 1) Создание на основе разработанной ранее синтетической схемы получения полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения из мономеров AB_3 – типа [5] новых кремнийорганических полимерных объектов контролируемого разветвлённого строения на основе кремнийорганических мономеров AB_2 – типа, с возможностью регулирования их молекулярной архитектуры в процессе синтеза;
- 2) Трансформацию в соответствии с предложенной ранее феноменологической моделью перехода «макромолекула-частица» [8] синтезированных сверхразветвлённых функциональных полиорганосилоксанов в

полиорганосилсесквиоксанные наногели с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка»;

3) Исследование влияния условий реакций на физико-химические свойства и молекулярную структуру получаемых полимерных объектов;

4) Исследование возможности применения синтезированных кремнийорганических полимеров в качестве функциональных матриц, способных к координации и стабилизации переходных металлов и металлических наночастиц.

В разработанной синтетической схеме можно последовательно выделить следующие основные этапы:

- 1) Синтез моноватровых солей органоалкоксисиланов – исходных мономеров AB_2 – типа;
- 2) Синтез на основе полученных мономеров AB_2 – типа сверхразветвлённых полиорганосилоксанов;
- 3) Получение путём конденсации в условиях «активной среды» [182] с последующим блокированием синтезированных на предыдущем этапе сверхразветвлённых полиорганосилоксанов соответствующих полиорганосилсесквиоксанов с молекулярной архитектурой типа «ядро-оболочка»;
- 4) Исследование физико-химических свойств синтезированных соединений и изучение зависимости молекулярной структуры полученных полимеров от условий реакций;
- 5) Исследование возможности применения синтезированных кремнийорганических полимеров в качестве функциональных матриц для стабилизации наночастиц переходных металлов.

2. Синтез моноватрийорганосилоксанов – мономеров AB_2 –типа.

В соответствии с условием Флори [10], для синтеза сверхразветвлённого полимера было необходимо получить исходный мономер, содержащий в своём составе 2 типа независимых функциональных групп. С этой точки зрения

мононатровые соли органоалкоксисиланов, обладающие 2^{мя} типами независимых функциональных групп (рис. 1) являются перспективными реагентами для синтеза сверхразветвлённых полиорганалкоксисиланов.

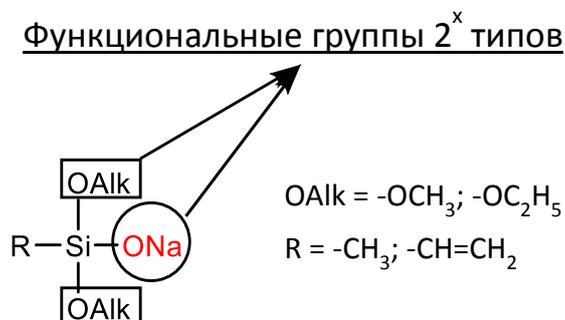


Рис. 1 Мононатрийоксоорганалкоксисиланы, полученные в [31]

Синтез мононатровых солей органоалкоксисиланов осуществлялся путём проведения реакции между соответствующими органотриалкоксисиланами и гидроксидом натрия (схема 5).

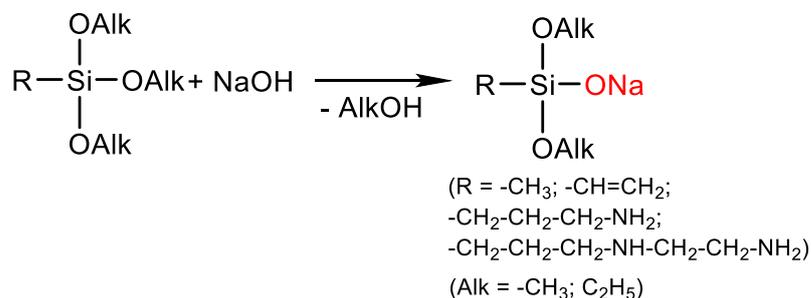


Схема 5. Схема синтеза мононатрийоксоалкилдиэтоксисиланов

Данная реакция представляет собой нуклеофильное замещение алкокси- группы при атоме кремния гидроксид ионом, результатом чего является образование соответствующего спирта и натрийсодержащего продукта. Ввиду того, что замещение одной алкокси- группы в молекуле исходного органоалкоксисилана на электронодонорную NaO- группу резко понижает реакционную способность атома кремния к протеканию вторичных реакций нуклеофильного замещения [168] (рис.2), при определённых условиях основным продуктом является соответствующий мононатрийоксоорганалкоксисилан.

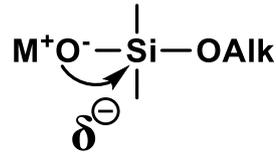


Рис. 2 Электронный эффект в молекулах натрийоксоалкоксисиланов.

Однако исследование механизма реакции нуклеофильного замещения для ряда органоалкоксисиланов [31] показало вероятность прохождения также и ряда побочных реакционных процессов (схема 6), приводящих к образованию олигомерных (чаще всего димерных) алкоксисилоксанов и натрийоксоалкоксисилоксанов, а также в некоторых случаях и динатровых солей алкоксисилоксанов

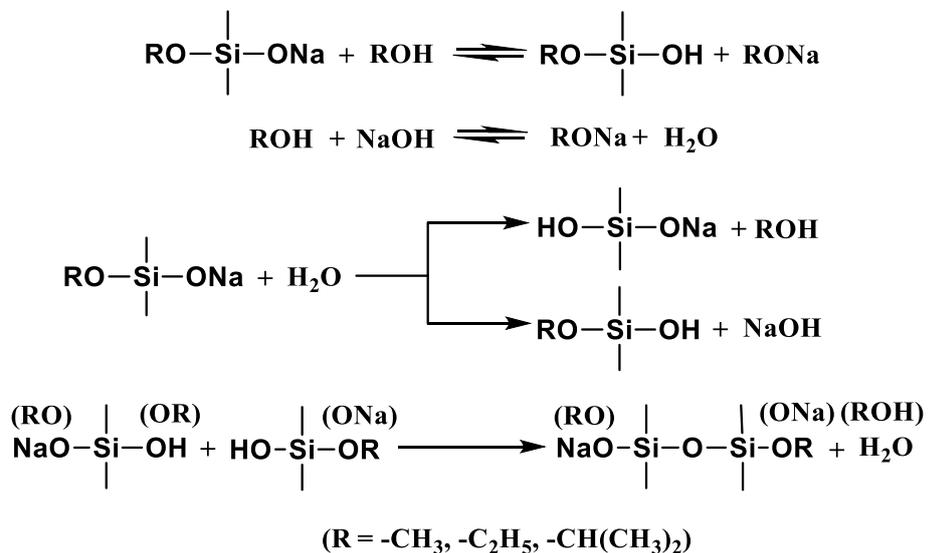


Схема 6. Возможные побочные реакции при синтезе мононатрийоксоалкоксисиланов.

Способ получения ряда мононатрийоксоорганалкоксисиланов, основанный на непосредственном взаимодействии органоалкоксисиланов с гидроксидом натрия, был подробно изучен и оптимизирован [31]

Для подавления побочных реакций и получения целевых мононатровых солей с количественным выходом синтез мононатрийоксометил- и мононатрийоксовинилдиэтоксисиланов осуществлялся в соответствии с оптимизированной методикой [31] путём проведения реакции между избытком соответствующего органотриалкоксисилана и гидроксидом натрия при температурном контроле (схема 5).

2.1 Синтез моноватровых солей аминопропилтриалкоксисиланов.

В отличие от реакций NaOH с рядом органотриалкоксисиланов (где органический радикал R = -CH₃, -CH=CH₂, -C₆H₅), проходящих при комнатной температуре со значительным экзотермическим эффектом и требующих для оптимизации реакционного процесса и предотвращения прохождения возможных побочных реакций термического контроля [31], реакции NaOH с аминопропилалкоксисиланами в стандартных условиях протекают медленно и требуют для их прохождения повышенных температур. Такое понижение реакционной способности органоалкоксисиланов в реакциях нуклеофильного замещения при переходе к аминопропильным органическим заместителям при атоме кремния очевидно должно быть обусловлено в том числе и стерическим эффектом объёмного аминопропильного радикала.

Образование в результате реакций аминопропилтриалкоксисиланов с эквимолярным количеством NaOH в среде органического растворителя исключительно моноватрийоксоаминопропилалкоксисиланов и отсутствие побочных продуктов вторичных реакций (схема 7) предположительно может быть следствием стабилизации образующихся органоалкоксисиланолятов аминогруппами (рис.3), в результате приводящей к понижению реакционной способности моноватрийоксоорганалкоксисиланов в ряде возможных побочных реакций (схема 6).

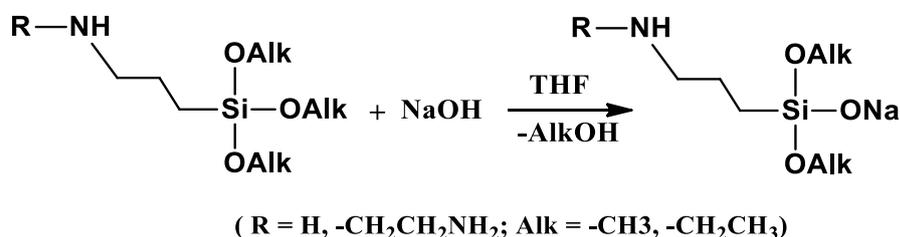


Схема 7. Схема синтеза моноватрийоксоаминопропилдиалкоксисиланов



Рис. 3 Предположительные стабилизирующие эффекты амино-групп при синтезе органоалкоксисиланолятов натрия.

Подавлению прохождения побочных реакций также может способствовать координирование амино – группами выделяющихся в ходе реакции спиртов (рис.3), приводящее к понижению их реакционной способности в ряде побочных процессов.

Реакции между эквимольными количествами соответствующих аминопропилтриалкоксисиланов и гидроксидом натрия (схема 7) осуществлялись в среде кипящего ТГФ.

Об окончании реакции свидетельствовала гомогенизация реакционной смеси. Полученные таким образом моноватровые соли аминопропилалкоксисиланов представляют собой вязкие прозрачные жидкости, несмешивающиеся с неполярными органическими растворителями такими как гексан, петролейный эфир и пр., умеренно смешивающиеся и образующие опалесцирующие растворы, а при нагревании прозрачные гомогенные растворы с более полярным ТГФ и толуолом в случае аминопропилсиланолята (этилендиаминопропилдиметоксисиланолят с толуолом не смешивается) и полностью растворимые в большинстве протонных растворителей и в таких полярных апротонных растворителях как ДМФА, ДМСО, ацетонитрил, ацетон.

В то время как синтез и характеристика моноватровых солей полиметил- и поливинилалкоксисиланов ранее в научной литературе были известны [31], описание синтеза моноватровых солей на основе промышленно доступных аминопропилалкоксисиланов и их характеристика в научной литературе отсутствуют.

В связи с чем описанный в настоящей работе способ получения моноватрийоксоаминопропилалкоксисиланов был запатентован [169].

Синтезированные моносодийоксоаминопропилалкоксисиланы были подробно исследованы и охарактеризованы рядом физических методов. Так, выход и чистота полученных моносодийоксоаминопропилдиалкоксисиланов были напрямую установлены методами ^1H -, ^{13}C -, ^{15}N -, ^{29}Si -ЯМР и масс-спектропии непосредственно синтезированных моносодийоксоаминопропилалкоксисиланов (рис.4, рис.5), а также косвенно - путём анализа продуктов блокирования полученных моносодиевых солей триметилхлорсиланами (рис.6, рис. 7) с помощью методов ^1H -, ^{13}C -, и ^{29}Si - ЯМР и масс-спектропии.

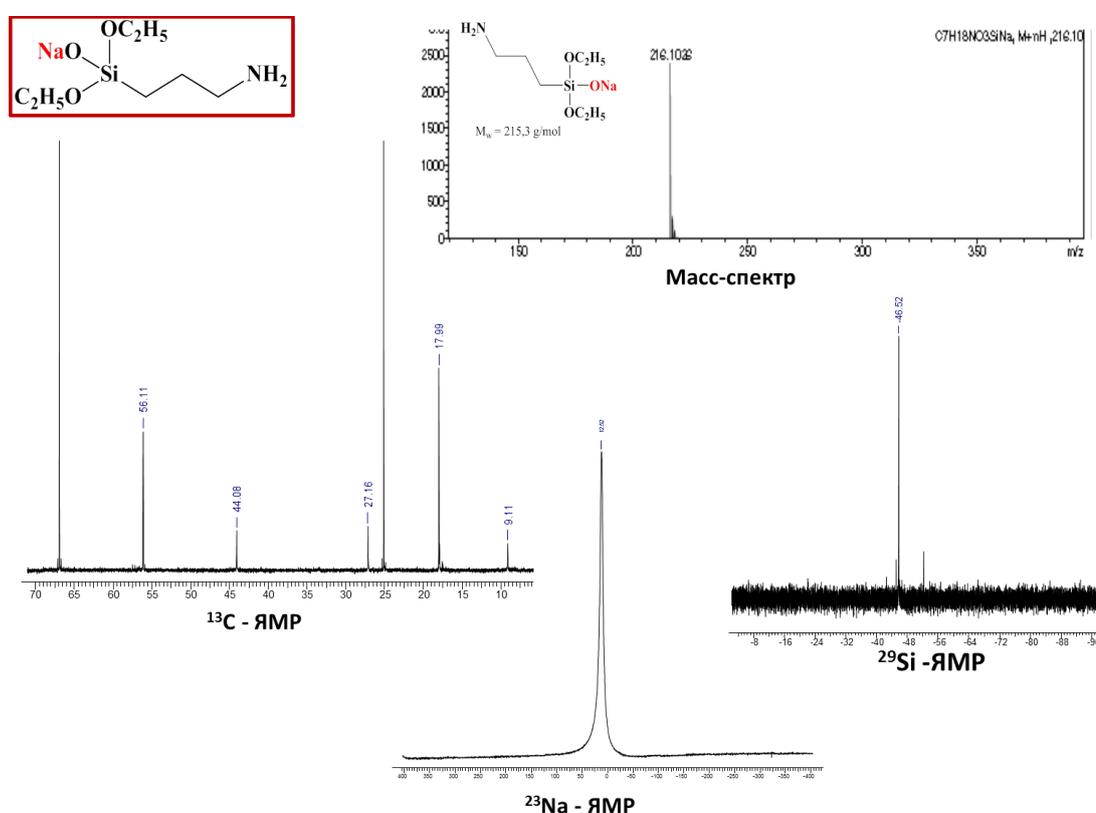


Рис. 4 Масс- и ЯМР - спектры моносодийоксоаминопропилдиэтоксисилана

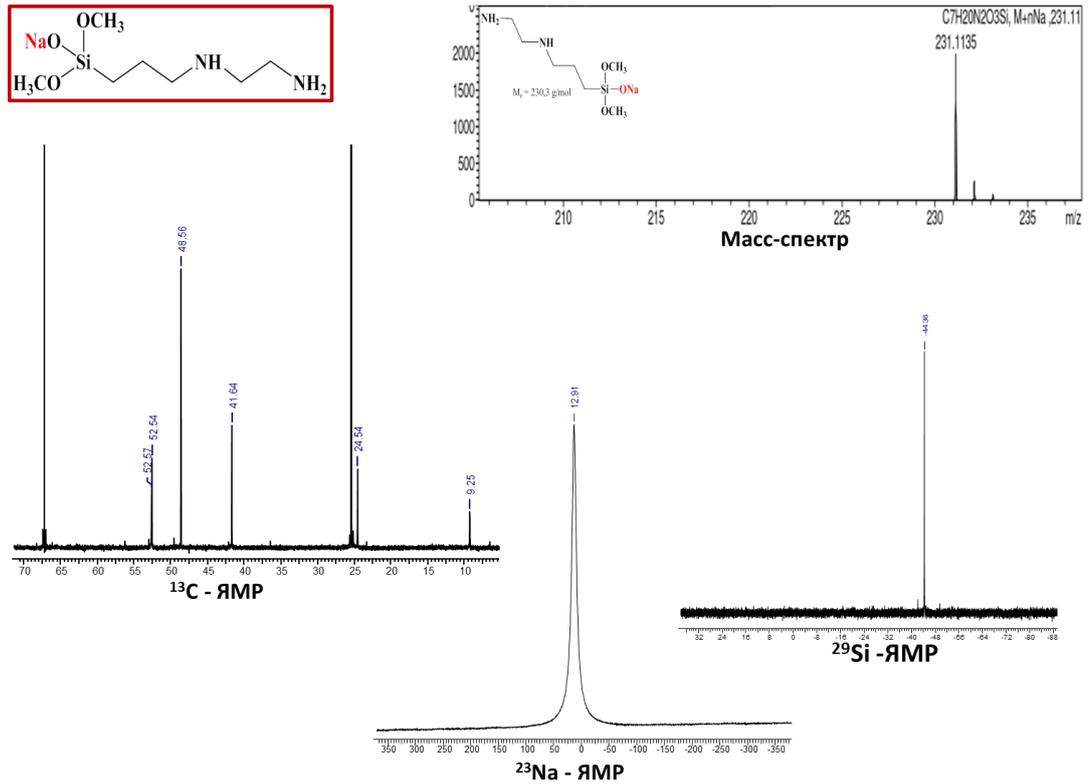


Рис. 5 Масс- и ЯМР - спектры мононатрийоксоэтилен-диаминопропилдиметоксисилана

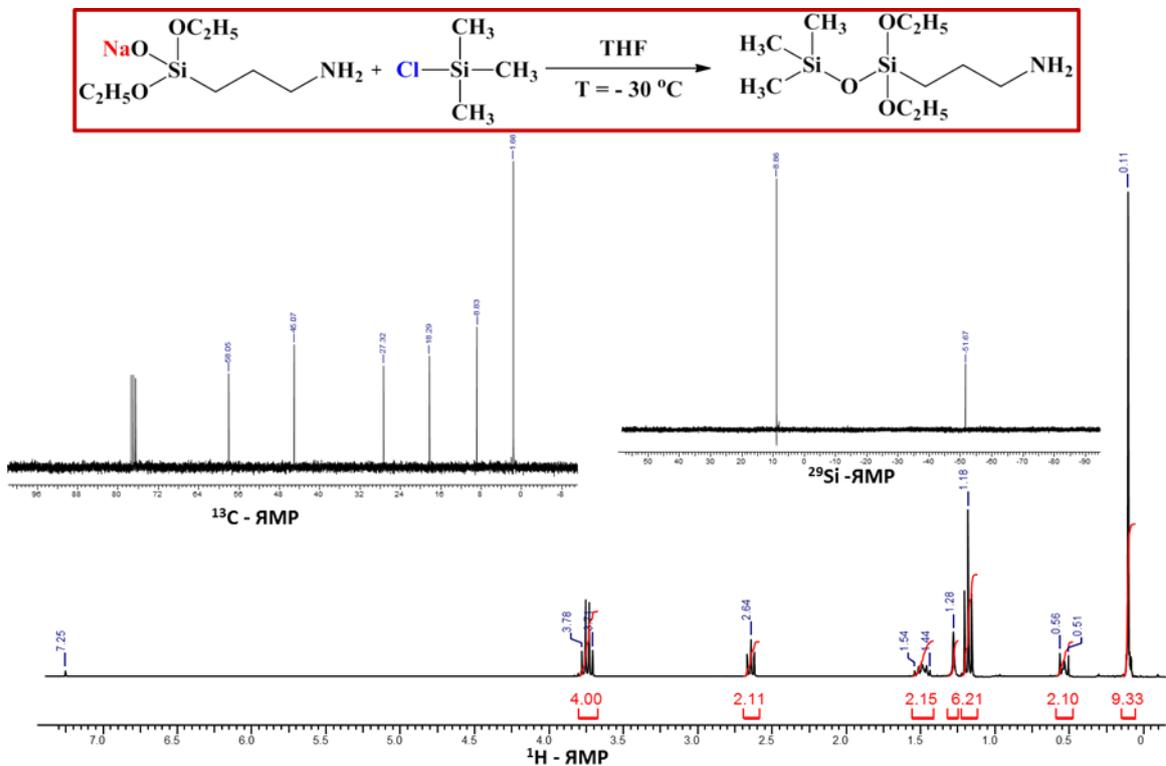


Рис. 6. Реакция блокирования мононатрийоксоаминопропилдиэтоксисилана триметилхлорсиланом и характеристика продукта реакции

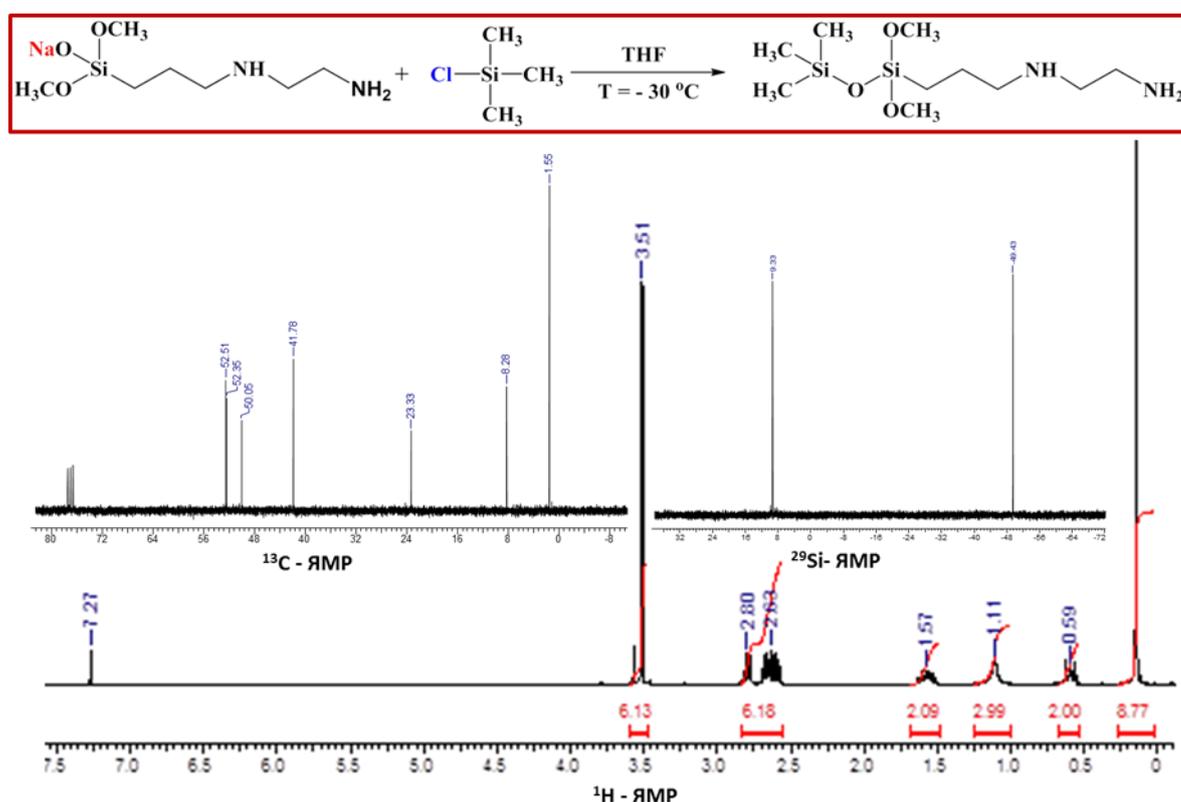


Рис. 7. Реакция блокирования моноватрийоксоэтилендиаминопропилдиметоксисилана триметилхлорсиланом и характеристика продукта реакции

3. Сверхразветвлённые полиорганосилоксаны, полученные из соответствующих моноватрийоксоорганосилоксанов – мономеров АВ₂-типа.

На данном этапе на основе ранее разработанной синтетической схемы получения полиалкоксисилоксанов сверхразветвлённого строения из мономеров АВ₃ – типа [5] в соответствии с условием Флори [10] из мономеров АВ₂ – типа были синтезированы соответствующие сверхразветвлённые полиорганосилоксаны. Методика синтеза и характеристика сверхразветвлённых полиорганосилоксанов, полученных из соответствующих моноватрийоксоорганосилоксанов – мономеров АВ₂-типа, подробно описаны в [170,171]. В основе данного способа получения полиорганосилоксанов сверхразветвлённого строения лежит процесс гидролитической гетерофункциональной конденсации силанолов - мономеров АВ₂ – типа, образующихся при нейтрализации моноватровых солей органосилоксанов эквимолярным количеством уксусной кислоты (схема 8)

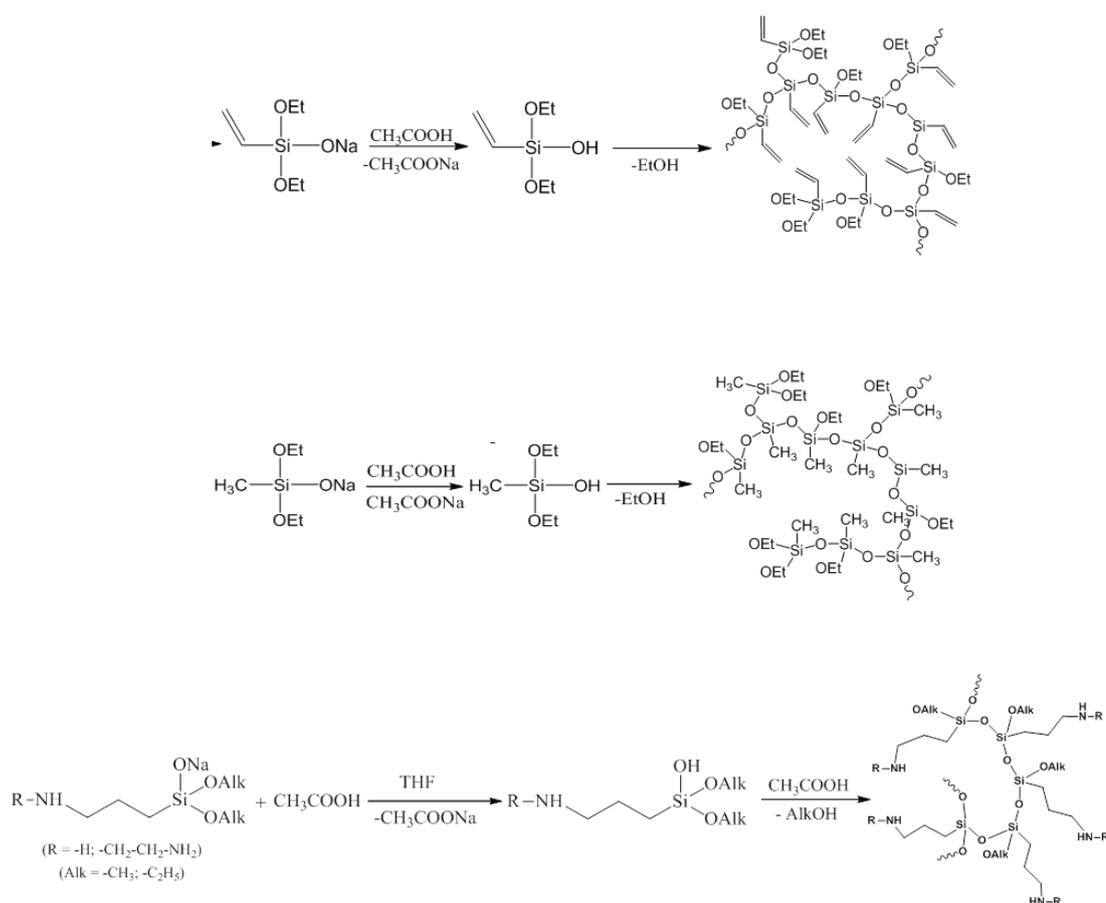


Схема 8. Синтез сверхразветвлённых полиорганосилоксанов из соответствующих мононатрийоксоорганодиэтоксисиланов

Протекание реакции конденсации по гетерофункциональному механизму осуществляется за счет взаимодействия гидрокси- и алкокси- групп (схема 9)



Схема 9. Гетерофункциональная конденсация натрийоксоалкоксисиланов

и является следствием увеличения реакционной способности алкокси-групп в молекулах органосилоксанолятов натрия, обусловленной перераспределением электронной плотности в исходном натрийоксоорганосилоксаноляте, вызванной наличием натрийоксогруппы [31] (рис.8).

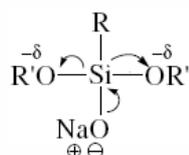


Рис. 8 Перераспределение электронной плотности в молекуле натрийоксоорганосилоксанолята.

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 ^1H -ЯМР сигналов (рис.9) целевых полиорганоэтоксисилоксанов.

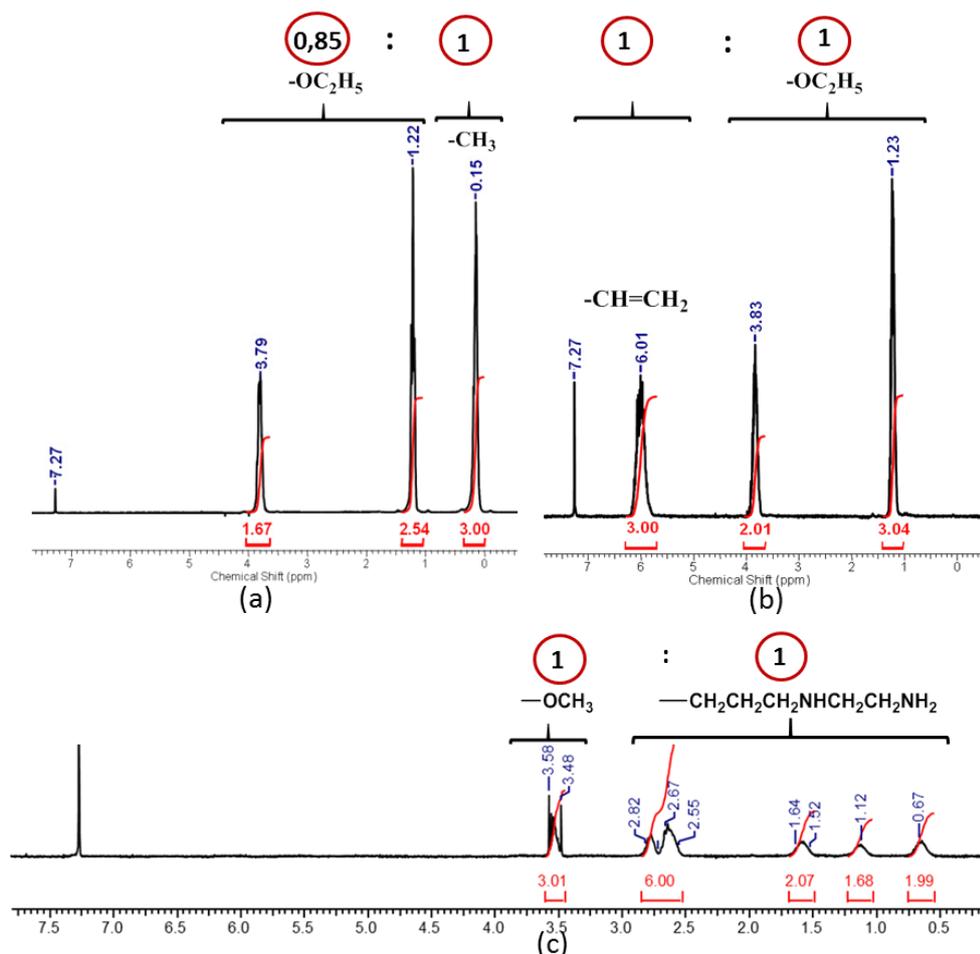


Рис. 9. Спектры ^1H -ЯМР сверхразветвлённых полиметилэтоксисилоксана (a) и поливинилэтоксисилоксана (b) и полиэтилендиаминопропилметоксисилана (c)

В [172] методами компьютерного моделирования было рассчитано и подтверждено, что процесс гетерофункциональной конденсации алкоксисиланолов, приводящий к образованию алкоксидисиланола (схема 10) является кинетически более выгодным и превалирует над процессом гомофункциональной конденсации

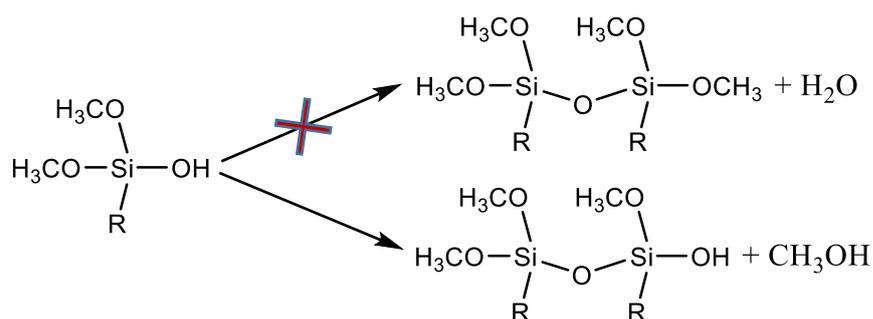


Схема 10. Гетерофункциональная конденсация натрийоксоалкоксисиланов

Наличие в структуре полученных сверхразветвленных полиорганоксоалкоксисилоксанов остаточных -ОН групп было качественно установлено методом ИК-спектроскопии по присутствию полосы поглощения в области $3300-3600\text{см}^{-1}$. Для количественного анализа было проведено их блокирование триметилхлорсиланом в нейтральных условиях, обеспечивающих отсутствие протекания побочных конденсационных процессов. Полнота прохождения реакции блокирования была подтверждена методом ИК-спектроскопии (рис.10). Найденное количество остаточных Si-OH групп в структурах олигомеров было вычислено из соотношения интегральных интенсивностей сигналов метильных и винильных групп в ^1H -ЯМР спектрах продуктов реакции блокирования (рис.11) и составило 7% мольных для сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана. При этом в структуре полиметилэтоксисилоксана остаточных гидроксильных групп не было обнаружено. Такое положение может быть связано с меньшими стерическими затруднениями и как следствие большей полнотой протекания реакций конденсации в случае оргоалкоксисилоксанов с метильными радикалами.

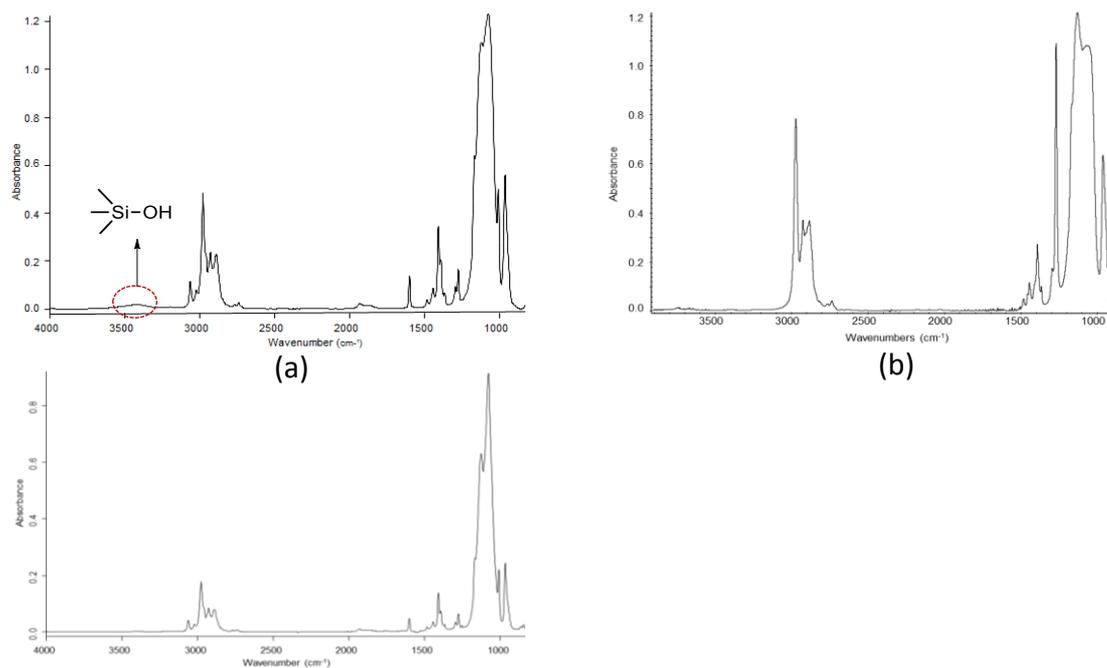


Рис. 10. ИК-спектры сверхразветвлённых поливинилэтоксисилоксана (а) до блокирования (сверху), после блокирования (снизу) и полиметилэтоксисилоксана (б)

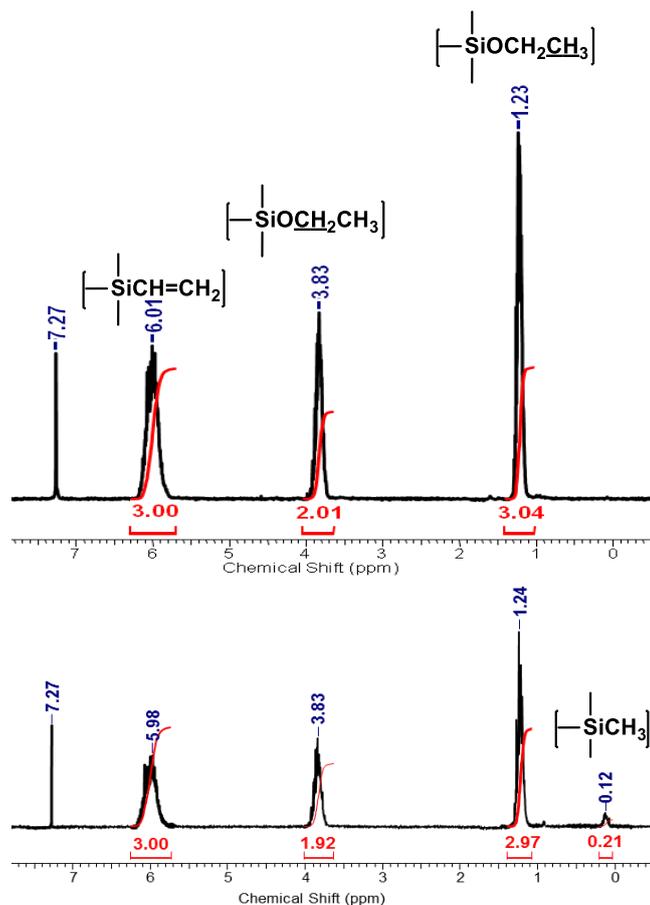


Рис. 11. Спектры ^1H -ЯМР сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана до блокирования (сверху) и после блокирования ТМХС (снизу).

Данные ГПХ (рис.12) показывают достаточно узкие молекулярно-массовые распределения полученных полимеров, с $M_w=800$ и 700 kDa и коэффициентами полидисперсности 1,5 и 1,2 для полиметил- и поливинилалкоксисилоксанов соответственно.



Рис. 12. Кривые ГПХ сверхразветвлённых полиметилиэтоксисилоксанов (a) и поливинилэтоксисилоксанов (b)

Прибор ГПХ был откалиброван с использованием линейных полистирольных стандартов. Ввиду того, что гидродинамический радиус линейных систем, как правило, больше их разветвлённых аналогов, найденные молекулярные массы должны быть ниже истинных значений. Тем не менее, метод ГПХ даёт достаточно точную информацию о значениях полидисперсности полученных полимеров.

В случае синтезированных аминоксисилоксанов, значения их молекулярных масс и ММР были установлены косвенно методом ГПХ путём анализа продуктов блокирования синтезированных аминоксисилоксанов фенилизоцианатом (схема 11)

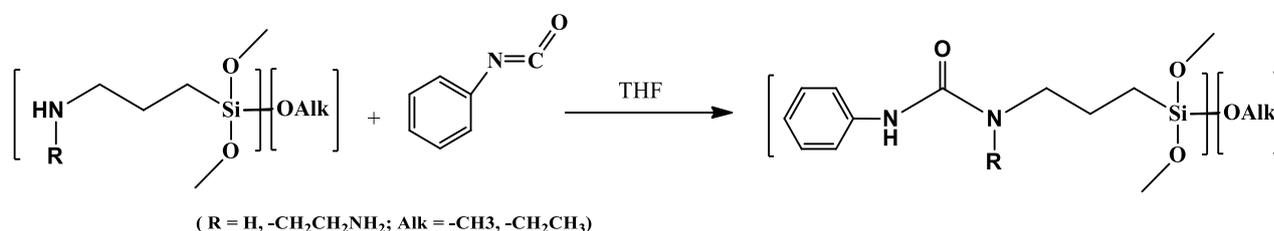


Схема 11. Блокирование аминогрупп фенилизоцианатом

Необходимость проведения дополнительных реакций блокирования с целью трансформации амино-групп обусловлена сложностью исследования аминоксисилоксанов прямым методом ГПХ ввиду специфических

взаимодействий амино- групп с наполнителем хроматографических колонок ввиду адсорбции аминофункциональных полимеров на колонках ГПХ [173]. Эффективность блокирования аминогрупп фенилизоцианатом применительно к функциональным алкоксисодержащим полисилоксанам заключается в отсутствии образования в ходе данной реакции каких – либо побочных продуктов конденсации, таких, например, как H_2O как в случае блокирования аминогрупп альдегидами, способных к реакционному взаимодействию с алкоксильными группами при кремнии и приводящих в итоге к протеканию побочных конденсационных процессов (сшивке) полиалкоксисиланов.

Полученные для заблокированных полимеров кривые ГПХ (рис.13) соответствуют по линейным полистирольным стандартам молекулярным массам в 800-1000 kDa, что для неблокированных образцов после вычета фенилизоцианатных групп молекулярная масса которых равна 120 г/моль составляет 600-900 kDa, соответствуя таким образом олигомерным аминопропилалкоксисилоксанам с молекулярной массой звена ($M_{зв}=150-200$ г/моль), содержащим ≤ 10 органоалкоксисилоксановых звеньев в своём составе.

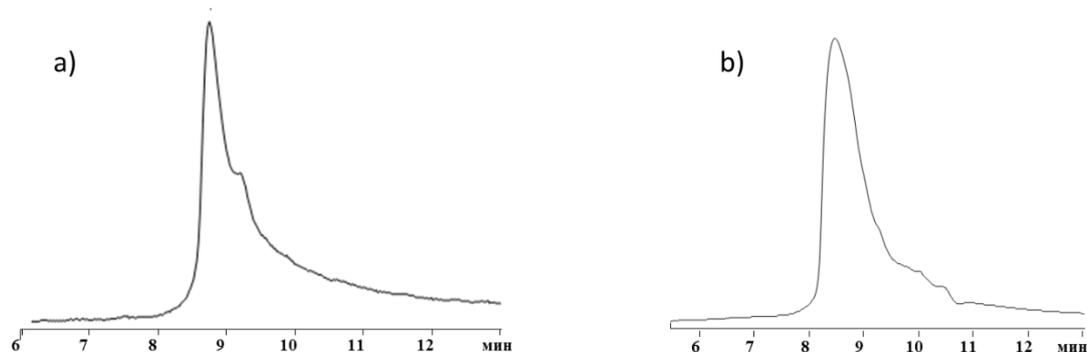


Рис. 13. Кривые ГПХ сверхразветвлённых полиаминопропилэтоксисилоксана (a) и полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана (b)

Исследование полученных сверхразветвлённых полиорганалкоксисилоксанов методом ^{29}Si -ЯМР (рис.14) с добавлением ускоряющего релаксацию возбуждённых атомов кремния ацетилацетоната хрома (III) позволило получить данные об относительных количествах различных силоксановых звеньев в структурах синтезированных полимеров.

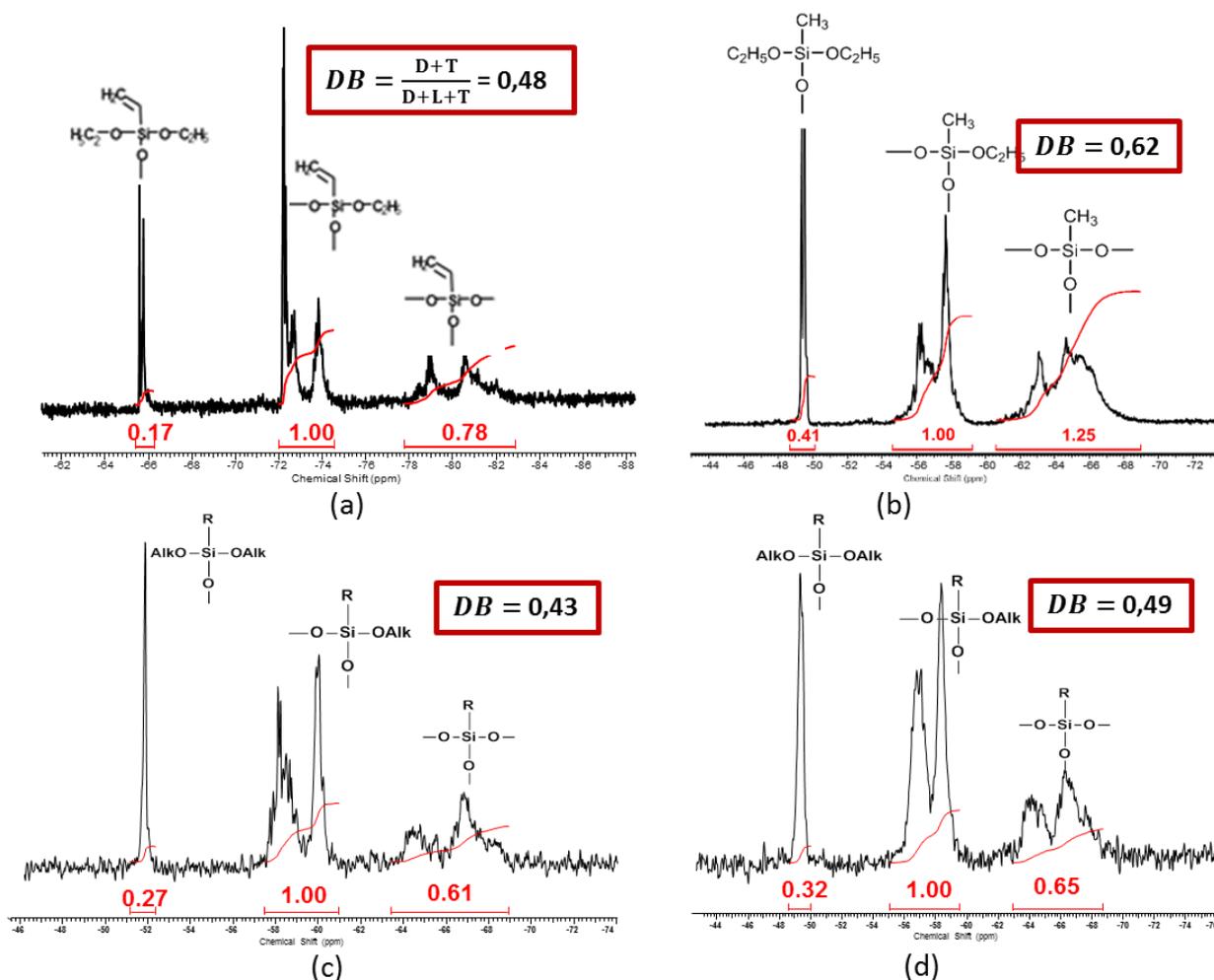


Рис. 14. ^{29}Si -ЯМР - спектры сверхразветвлённых поливинилэтоксисилоксана (a); полиметилэтоксисилоксана (b); полиаминопропилэтоксисилоксана (c); полиэтилендиаминопропилметоксисилоксана (d)

Как правило, в молекулах сверхразветвлённых полимеров, полученных из мономеров 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.

В ряде работ [6, 174] с использованием ацетилацетоната хрома (III) была показана возможность проведения количественного анализа спектров ^{29}Si -ЯМР. Таким образом, соотношения интегральных интенсивностей сигналов в спектрах ^{29}Si -ЯМР позволяют установить относительное количество терминальных, линейных и дендритных звеньев.

Для количественного соотнесения различных звеньев в молекулах сверхразветвлённых полимеров и описания их молекулярных структур целесообразным является использование уравнения для нахождения степени ветвления DB [175]:

$$DB = \frac{D+T}{D+L+T}$$

Степень ветвления является одной из наиболее важных характеристик в структуре сверхразветвлённых полимеров, определяющей такие свойства макромолекул как количество свободного объёма, гидродинамический радиус, температура стеклования, способность к инкапсулированию, механическая прочность, вязкость полимерных растворов и расплавов и пр. В то время как степень ветвления идеального дендримера составляет 1, для менее совершенных полимеров сверхразветвлённого строения, получаемых на основе мономеров АВ₂-типа и обладающих значительно более широким коэффициентом полидисперсности, значение степени ветвления лежит в районе 0,5 [175].

Величина степени ветвления синтезированных полиорганосилоксанов, найденная из уравнения 1, составила 0,62 для сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана, 0,48 в случае поливинилэтоксисилоксана и 0,43; 0,49 соответственно для полиамино- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов. Такие значения хорошо соответствуют характерному для сверхразветвлённых полимеров теоретическому значению степени ветвления $\approx 0,5$.

Было установлено изменение значений степени ветвления целевых сверхразветвлённых полиорганосилоксанов при изменении скорости введения уксусной кислоты при нейтрализации моноватровых солей органоалкоксисилоксанов. Так, при быстром введении уксусной кислоты найденные из спектров ²⁹Si-ЯМР значения DB для полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов (рис.15) оказались ниже значений, полученных при её медленном введении.

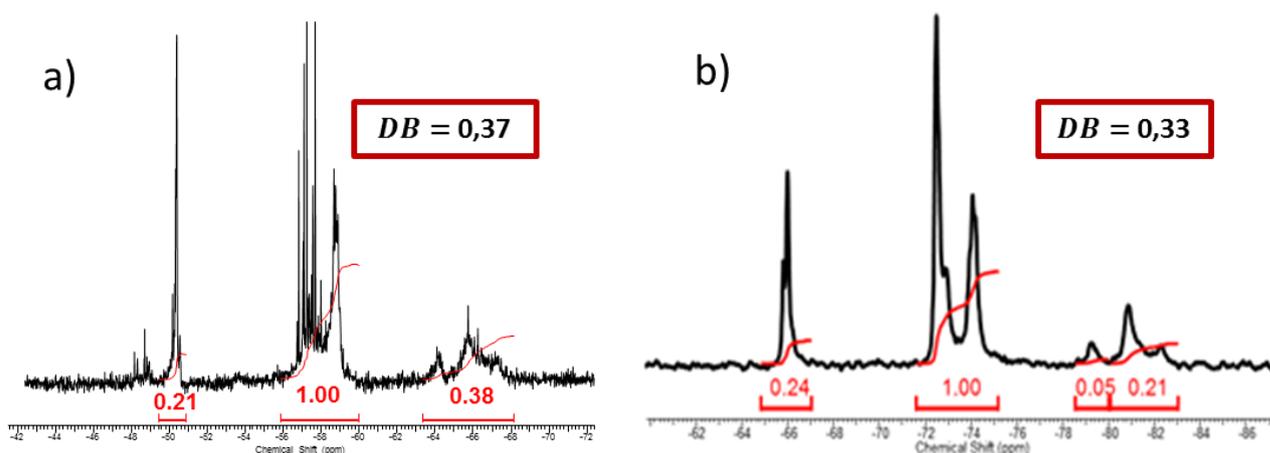


Рис. 15. ^{29}Si -ЯМР – спектры сверхразветвлённых полиметилэтоксисилоксана (a) и поливинилэтоксисилоксана (b).

Такой результат, обусловленный образованием молекул целевых полиорганосилоксанов с более низким относительным содержанием дендритных фрагментов, получаемых при проведении быстрой нейтрализации, является подтверждением эффекта увеличения реакционной способности алкокси-групп в молекулах исходных органоалкоксисиланолатов натрия за счёт перераспределения в них электронной плотности, вызванной наличием натрийоксогруппы [31] (рис.8).

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

Наличие дополнительных сигналов в спектрах ^{29}Si -ЯМР, относящихся к линейным органосилоксановым фрагментам в области от -55 до -57 ppm для полиметил; от -72 до -73 ppm для поливинил; от -57 до -59 ppm для полиаминопропил- и от -56 до -58 ppm для полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов (рис.14) так же позволяет предположить наличие отдельных циклических фрагментов в структурах синтезированных олигоорганосилоксанов [176, 177, 178].

В результате были получены сверхразветвленные полиорганосилоксаны 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.

Большое количество остаточных алкокси- групп в структуре синтезированных полиорганалкоксисилоксанов позволяет проводить их дальнейшую химическую модификацию.

В свою очередь присутствие в полученных полиаминопропилалкоксисилоксанах также большого количества основных амино-групп делает такие системы крайне неустойчивыми и легко конденсирующимися по остаточным алкоксильным группам, позволяя таким образом проводить модификацию полимеров без использования дополнительных катализаторов, делая данный процесс автокаталитическим.

Таким образом в ходе гидролитической конденсации между полиаминопропилалкоксисиланами и триметилсиланолом, автокатализируемой собственными амино - группами полимеров были получены химически более стабильные блокированные варианты полиаминопропилсилоксанов (схема 12)

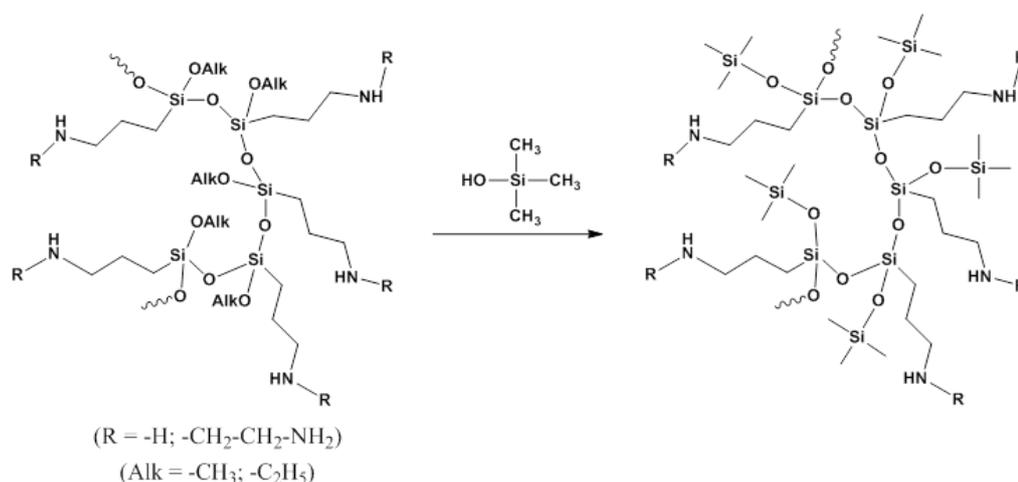


Схема 12. Реакция блокирования сверхразветвлённых полиаминопропилалкоксисиланов триметилсиланолом

Благодаря тому, что данные реакции конденсации силанольных и алкоксисилильных групп, катализируемые аминами протекают по гетерофункциональному механизму с образованием в качестве побочных продуктов соответствующих спиртов [179] и отсутствию процессов гомофункциональной конденсации, сопровождающейся образованием в системе

H_2O , блокирование полиаминопропилсилоксанов проходит в отсутствие побочных реакций внутри- и межмолекулярной “сшивки” полимеров, количественно с сохранением их исходных сверхразветвлённых архитектур о чем свидетельствуют соотношения интенсивностей протонных сигналов в спектрах ЯМР полиаминопропилалкоксисилоксанов до и после реакций блокирования. Полнота протекания реакции блокирования оценивалась методом ^1H -ЯМР спектроскопии (рис.16).

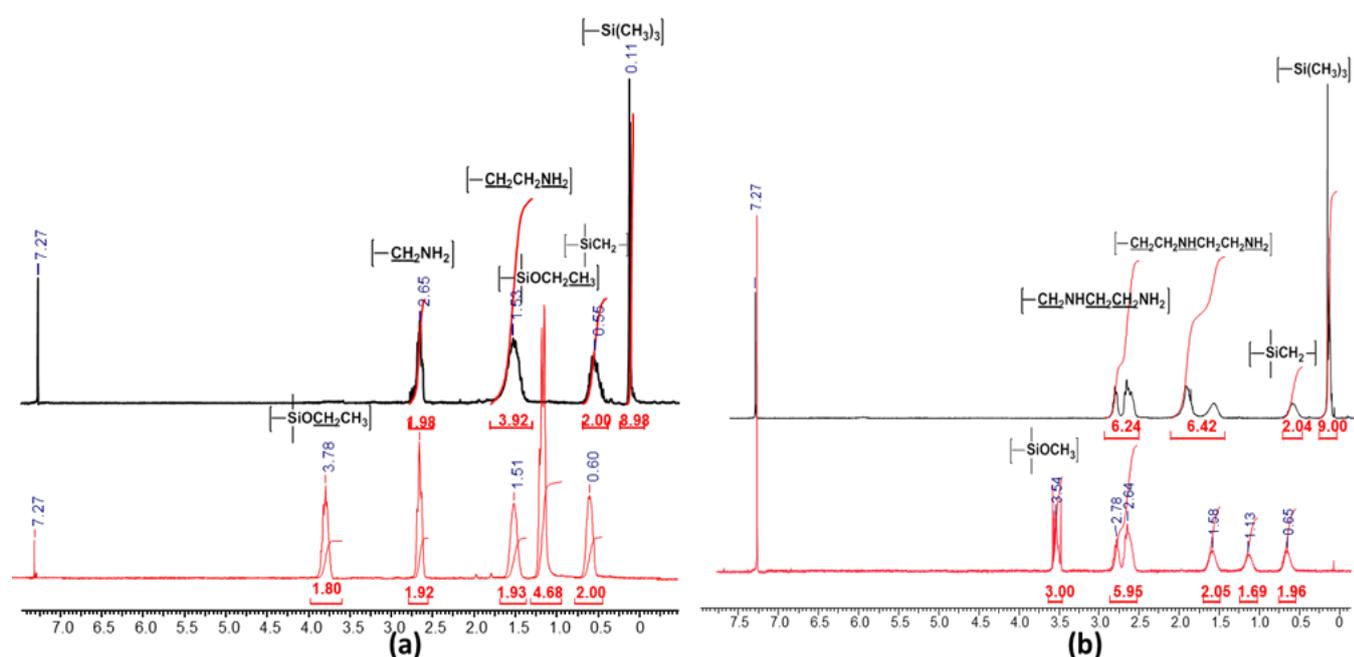


Рис. 16 ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3) полиаминопропилэтоксисилана (a) и полиэтилендиаминопропилметоксисилана (b) до (—) и после (—) блокирования триметилсиланолом.

Варьированием типа блокирующего агента описанный выше способ проведения полимераналогичных превращений синтезированных полиаминопропилалкоксисилоксанов по остаточным алкоксильным группам позволяет получать структуры с различными вариациями органических радикалов и функциональных групп в полимерных структурах.

Таким образом, при использовании в качестве блокирующего агента — диметилвинилсиланола в структуру сверхразветвлённого полиэтилендиаминопропилметоксисилана были введены лабильно реакционноспособные винильные группы (схема 13) в эквимольном исходном

алкоксильным группам количеству, что подтверждается соответствующим спектром ^1H -ЯМР (рис. 17).

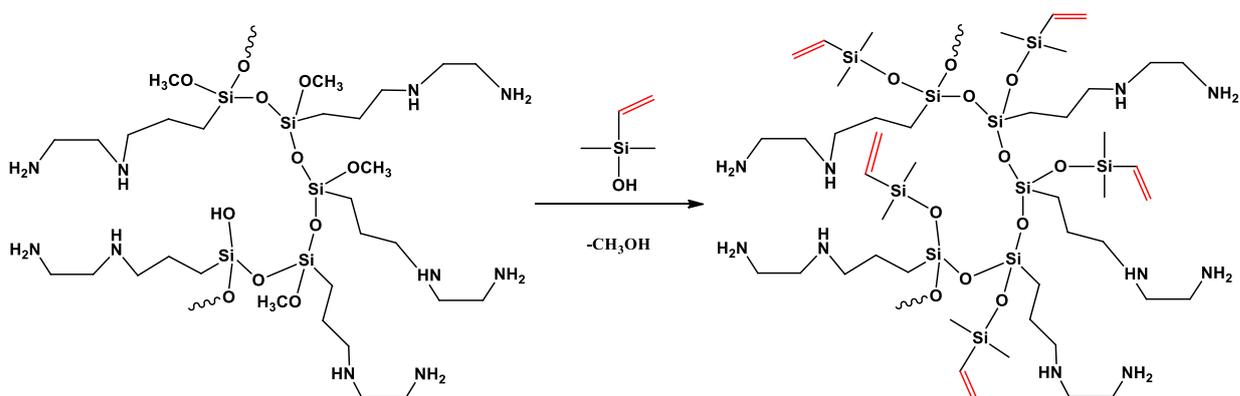


Схема 13. Реакция блокирования сверхразветвлённого полиэтилендиаминпропилэтоксисилоксана диметилвинилсилонолом

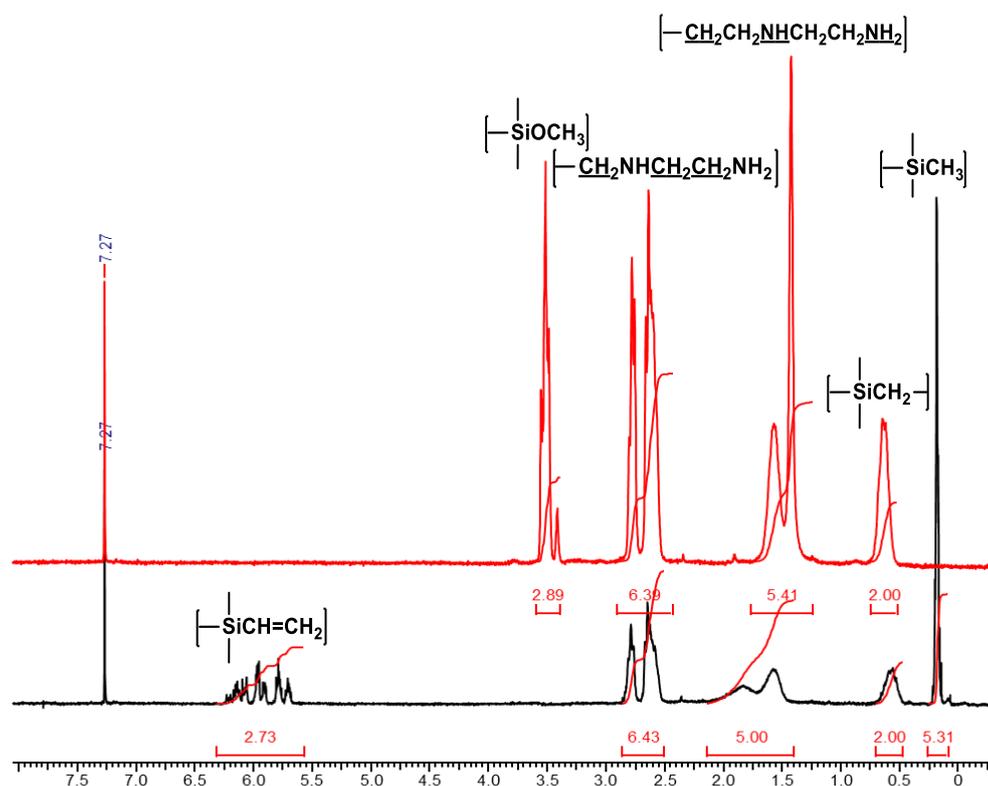


Рис. 17. ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3) полиэтилендиаминпропилметоксисилана до (—) и после (—) блокирования винилдиметилсилонолом (снизу).

В результате вышеописанных полимераналогичных реакций блокирования были получены вязкие жидкости (более вязкие в случае системы с полиэтилендиаминпропильным радикалом).

Блокированные триметилсиланолом сверхразветвленные полиорганосилоксаны с аминопропильным радикалом хорошо смешиваются с большинством полярных и неполярных органических растворителей и не смешиваются с водой. Полисилоксаны с этилендиаминопропильным радикалом хорошо смешиваются с водой, что совершенно нетривиально для полиорганосилоксанов, и с полярными органическими растворителями и не смешиваются с большинством неполярных растворителей, а также плохо смешиваются при комнатной температуре с такими слабополярными органическими растворителями как толуол, ТГФ, этилацетат, но при нагревании с данными растворителями образуют прозрачные растворы.

В случае сверхразветвлённых полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов их остаточные алкокси группы были использованы для синтеза нового типа полиорганосилсесквиоксановых наногелей.

4. 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 сшитую полициклическую структуру полиорганосилсесквиоксана. Данный процесс получения Полиорганосилсесквиоксановых наногелей из сверхразветвленных полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов ранее был исследован и описан в [170,180]. В зависимости от условий реакции степень сшивания может быть различной, и, соответственно, могут быть получены как плотные сетчатые структуры, так и менее сшитые 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 [8, 181].

Таким образом, в работе в условиях «активной среды», то есть в среде безводной уксусной кислоты, которая играет роль как реагента, так и растворителя [182] 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 схеме 14 представлен синтез полиметил- (PMSS) и поливинилсилсесквиоксановых (PVSS) наногелей, с участием блокирующих агентов, отличающихся органической группой – триметилсилильной (TMS) или винилдиметилсилильной (VDMS).

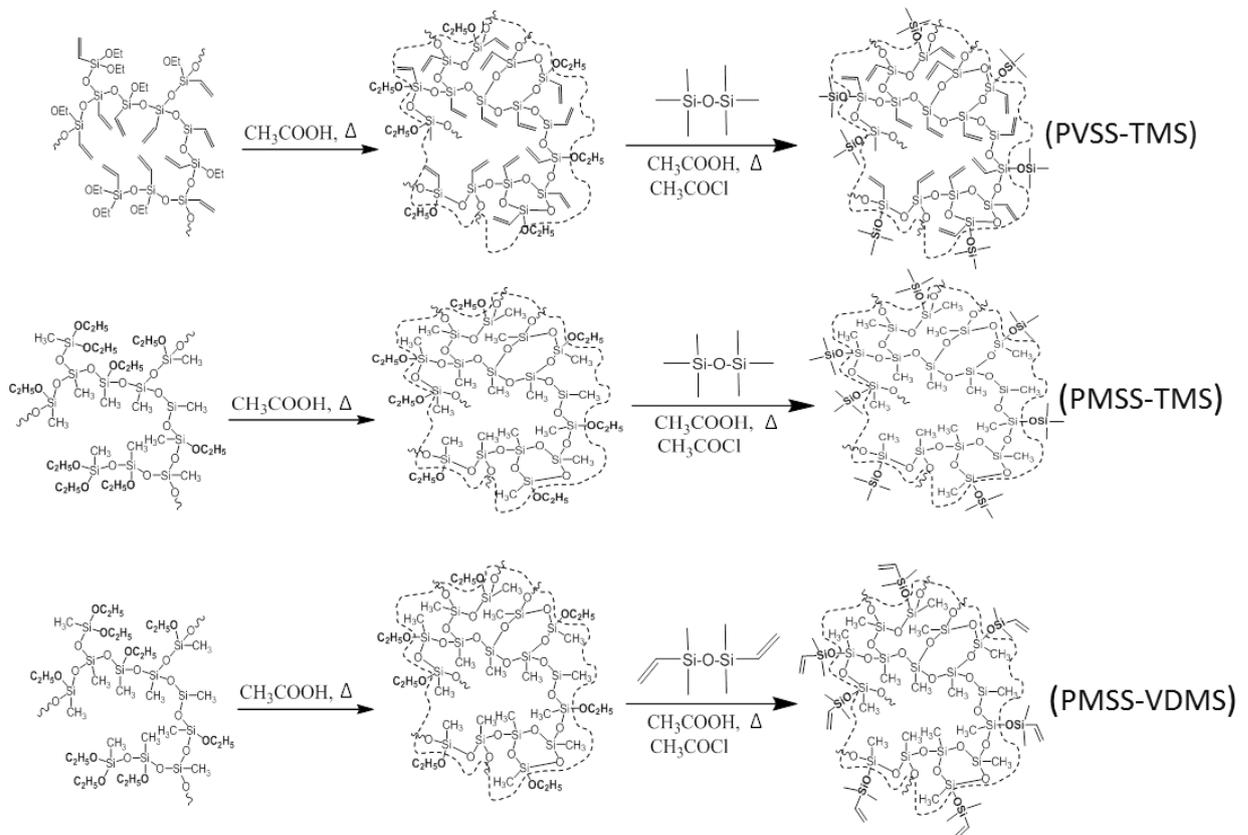


Схема 14. Синтез поливинил- и полиметилсилсесквиоксановых наногелей, заблокированных триметилсилильными PMSS-TMS, PVSS-TMS и винилдиметилсилильными PMSS-VDMS группами.

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.

В общем случае, синтез полиорганосилсесквиоксановых наногелей из соответствующих сверхразветвлённых полиорганосилоксанов включает 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 (схема 15)

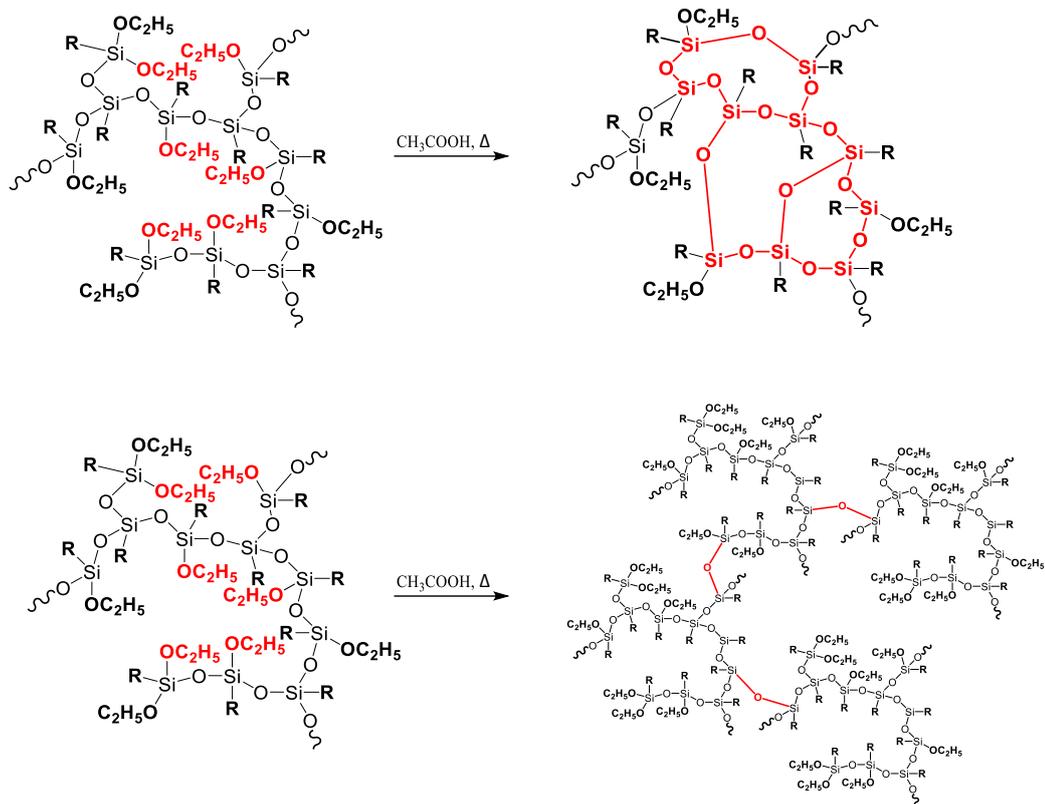


Схема 15. Процессы внутри- и межмолекулярной конденсации при превращении сверхразветвлённого полиорганосилоксана в полиорганосилсесквиоксанный наногель.

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

Регулирование молекулярной массы и, соответственно, размеров полимерных нанобъектов, 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 ^1H -ЯМР по отсутствию сигналов, соответствующих этоксильным группам у атомов кремния (рис.18) и по отсутствию поглощения в области $3300\text{-}3600\text{см}^{-1}$ в ИК-спектрах (рис.19), соответствующему сигналам Si-OH.

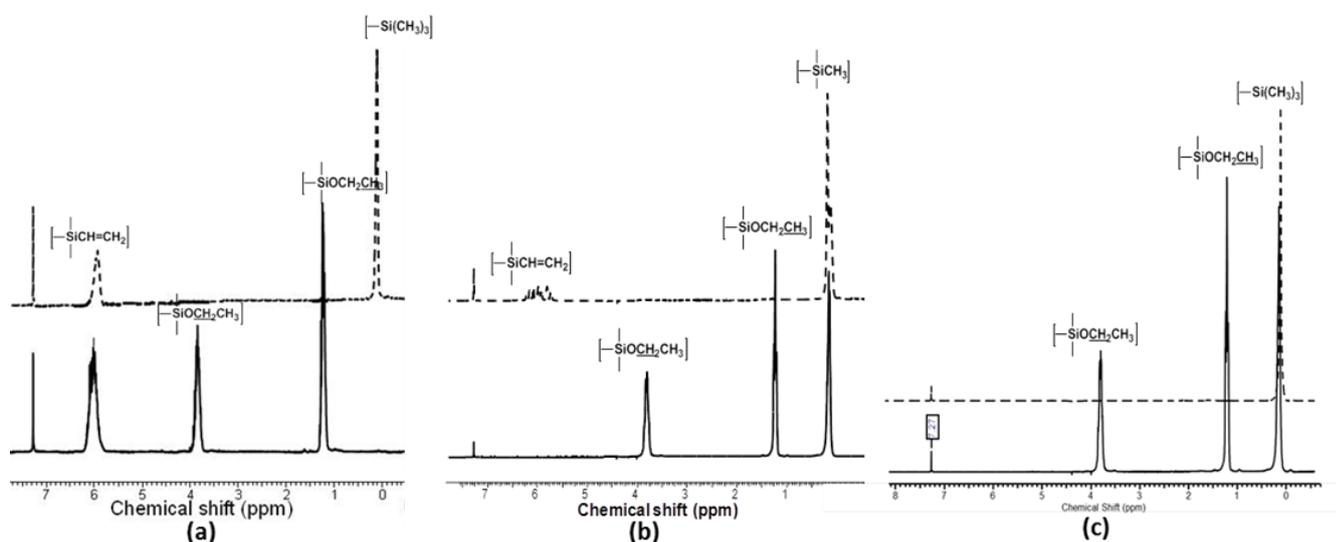


Рис.18а. ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3): (—) сверхразветвлённого поливинил-этоксисилоксана (HBPVES); (- -) поливинилсилсесквиоксан, блокированный гексаметилди-силоксаном (PVSS-TMS).

Рис.18б. ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3): (—) сверхразветвлённого полиметил-этоксисилоксана (HBPMEs); (- -) полиметилсилсесквиоксан, блокированный тетраметилдивинил-дисилоксаном (PMSS-VDMS).

Рис.18с. ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3): (—) сверхразветвлённого полиметил-этоксисилоксана (HBPMEs); (- -) полиметилсилсесквиоксан, блокированный гексаметил-дисилоксаном (PMSS-TMS).

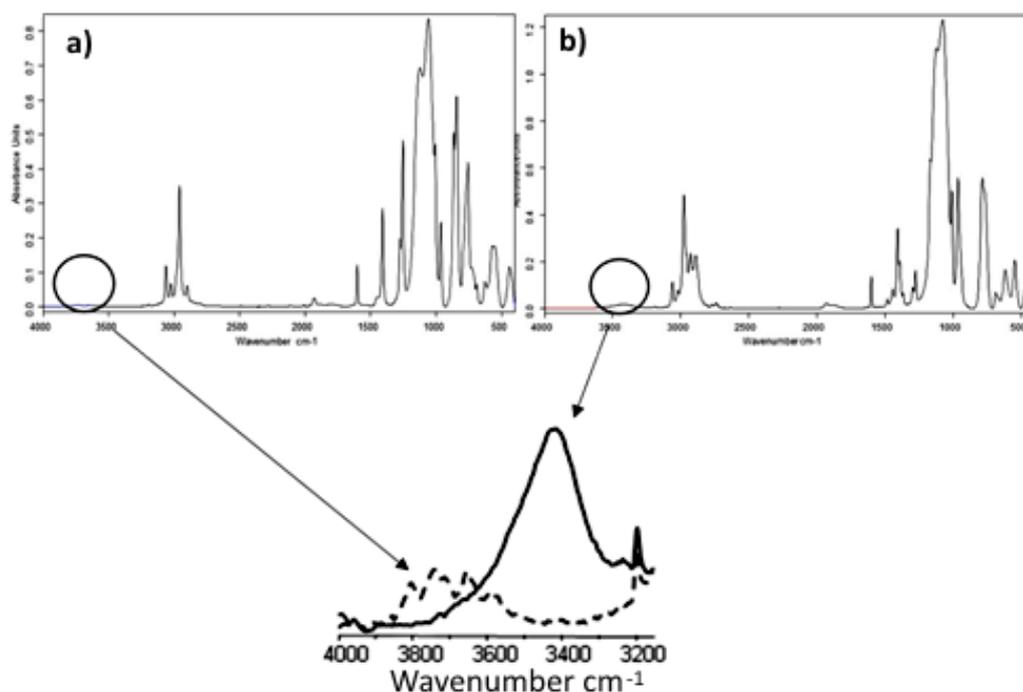


Рис. 19. ИК-спектры блокированного поливинилсилсесквиоксана (PVSS-TMS) (a) и сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана (HPVES) (b).

Косвенным доказательством наличия структуры «ядро-оболочка» в блокированных полиорганосилсесквиоксанах служит их поведение в реакции гидросилилирования (схема 17) 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.

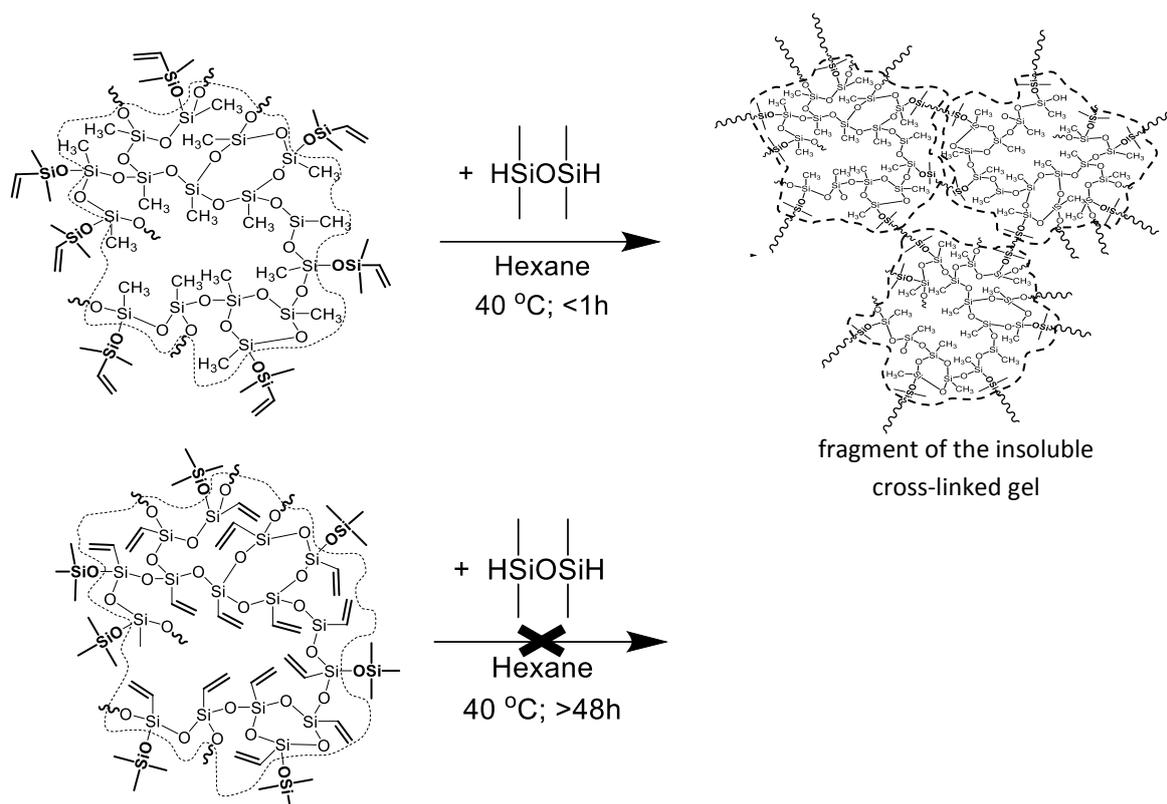


Схема 17. Реакции гидросилилирования *PMSS-VDMS* (сверху) и *PVSS-TMS* (снизу) тетраметилдисилоксаном.

В случае поливинилсилсесквиоксанового наногеля, блокированного гексаметилдисилоксаном и, таким образом обладающего различными органическими заместителями во внутренней сфере частицы и на ее поверхности из спектра ^1H -ЯМР (рис.20) видно, что блокирование растущего поливинилсилсесквиоксана в различные временные интервалы протекания реакции приводит к изменению относительных размеров ядра и оболочки. Так, относительная интегральная интенсивность протонов в блокирующих группах уменьшается на $\sim 40\%$ при увеличении времени конденсации поливинилсилсесквиоксана на 2 часа.

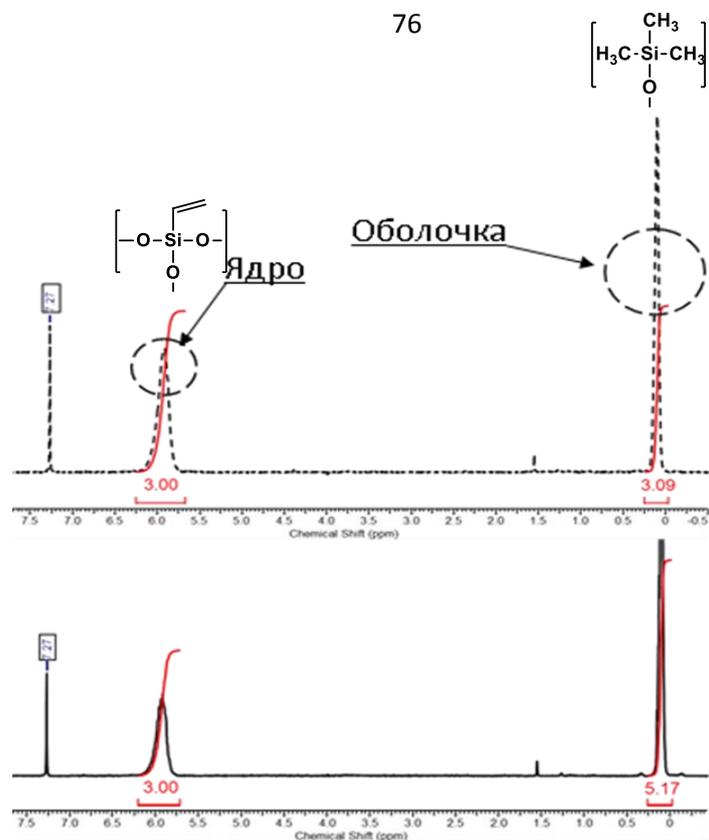


Рис. 20. ¹H-ЯМР-спектры PVSS-TMS наногелей: блокирование через 2 часа конденсации (снизу); блокирование через 4 часа конденсации (вверху).

Суммируя полученные данные, можно констатировать, что получение полиорганосилсесквиоксановых наногелей со структурой типа «ядро-оболочка» возможно осуществить на основе метил- и винилтриэтоксисиланов, через синтез мономеров АВ₂-типа и последующей 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 котором органические группы 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 на поверхности молекулярной структуры наногеля.

Путём регулирования времени и количества вводимого блокирующего агента продемонстрированный подход позволяет изменять относительные размеры ядра и

оболочки, степень циклизации (жесткости) ядра и таким образом регулировать ряд физико-химических свойств синтезированных полиорганосилсесквиоксановых наночастиц.

4.1 Физико-химические свойства полиорганосилсесквиоксановых наногелей.

В результате синтеза полиорганосилсесквиоксанов в распоряжении оказались 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 зависимость для ряда полученных полиорганосилсесквиоксанов между их временами конденсации, композиционным составом макромолекул, а также молекулярными, гидродинамическими и тепло-физическими свойствами.

Исследования ряда физико-химических свойств полиорганосилсесквиоксанов, представленных в настоящей работе, ранее были опубликованы в [170,183,184].

4.1.1 Структурные молекулярно – массовые характеристики полиорганосилсесквиоксанов.

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения полученных полимеров были изучены с помощью метода ГПХ в толуоле с использованием линейных полистирольных стандартов. Сравнение кривых ГПХ образцов PMSS-VDMS PVSS-TMS (рис.21, табл.1) и PMSS-TMS (рис.22, 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

Табл.1 Молекулярно-массовые характеристики PMSS-VDMS и PVSS-TMS

№ образца	Время конденс (ч)	Структурное звено ядра	Структурное звено оболочки	Ядро: оболочка (RSiO _{1,5} : R ₃ 'SiO _{0,5})	M _w	M _w /M _n
1	2	MeSiO _{1,5}	ViMe ₂ SiO _{0,5}	2,22:1	4520	2.1
2	4	MeSiO _{1,5}	ViMe ₂ SiO _{0,5}	2,56:1	9500	4.6
3	2	ViSiO _{1,5}	Me ₃ SiO _{0,5}	1,75:1	2600	1.7
4	4	ViSiO _{1,5}	Me ₃ SiO _{0,5}	2,94:1	7630	3.1

Табл.2 Зависимость молекулярных масс PMSS-TMS от времени реакции доведения блокирующего агента

№ образца	Время конденсации (ч)	Оболочка: Ядро (Me ₃ SiO _{0,5} : MeSiO _{1,5})		M _w
		Начальн. ^a	Конечн. ^b	
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	2370
4	2.67	3.0:1.0	3.0:7.8	6200
5	4.0	3.0:1.0	3.0:9.3	7230
6	5.33	3.0:1.0	3.0:10.2	12000

^aрассчитано из соотношения (кол-во блокирующего агента: кол-во звеньев PMSS).

^bрассчитано из данных элементного анализа для PMSS-TMS.

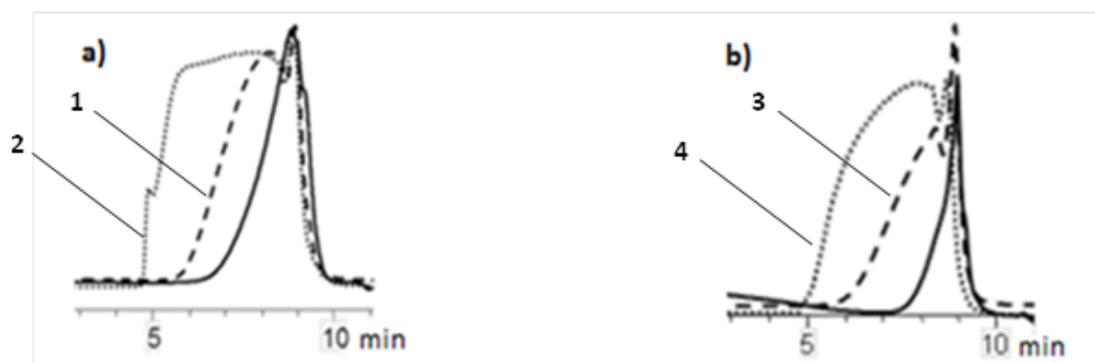


Рис. 21. Кривые ГПХ:

a) (—) HBPMEs; (- -) PMSS-VDMS (2 ч); (•••) PMSS-VDMS (4 ч);

b) (—) HBPVES; (- -) PVSS-TMS (2 ч); (•••) PVSS-TMS (4 ч).

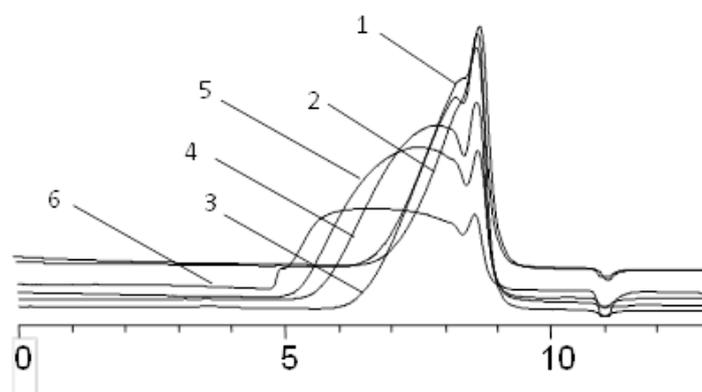


Рис. 22. Кривые ГПХ полиметилсилсесквиоксановых наногелей (PMSS-TMS) с различными временами конденсации (1- 30 мин, 2 - 60 мин, 3 - 80 мин, 4 - 160 мин, 5 - 240 мин, 6 – 320 мин)

4.1.2 Гидродинамические свойства полиметилсилсесквиоксанов.

Исследования гидродинамических свойств, полученных в настоящей работе полиметилсилсесквиоксанов были представлены в [183,184]. Для ряда PMSS-TMS с различными молекулярными массами методом вискозиметрии были найдены соответствующие значения характеристической вязкости $[\eta]$ (таблица 3, рис.23)

Таблица 3. 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_w , г/моль	1500	1600	3800	6800	18000

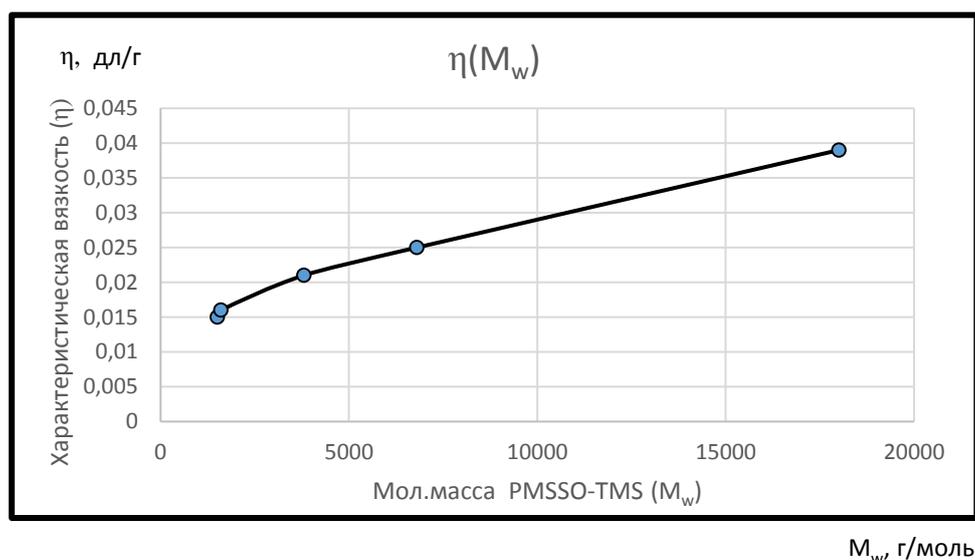


Рис. 23. Зависимость характеристической вязкости полиметилсилсесквиоксанов с различными мол. массами.

Как видно из таблицы 3 и рис. 23, гидродинамические характеристики PMSS-TMS зависят от их молекулярных масс и таким образом от времени их конденсации. Как и ожидалось значения характеристической вязкости PMSS-TMS с ростом молекулярной массы полимеров так же возрастают, однако данный рост в сравнении с изменением значений характеристической вязкости линейных полидиметилсилоксанов с триметилсилильными концевыми группами (так, для PDMS с $M = 3200$ г/моль, $[\eta]=0.025$ дл/г; $M = 10000$ г/моль, $[\eta]=0.080$ дл/г) незначителен и приблизительно соответствует изменению характеристической вязкости циклических PDMS (в этом случае при $M = 3200$ г/моль, $[\eta]=0.025$ дл/г, $M = 10000$ г/моль, $[\eta]=0.031$ дл/г) [185] для которых явление межмолекулярной пенетрации в сравнении с линейными полимерами, обладающими глобулярной структурой, выражено в значительно меньшей степени, и таким образом, гидродинамическое поведение синтезированных полиорганосилсесквиоксанов (PMSS-TMS) может быть описано уравнением Эйнштейна для вязкости растворов, содержащих невзаимодействующие сферические частицы:

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\Phi),$$

где η – вязкость раствора, η_0 – вязкость чистого растворителя, Φ – объемная доля, которую сферы занимают в растворе;

из которого следует, что вязкость раствора не зависит от размера полимера или его молекулярной массы, а зависит только от его концентрации, свидетельствуя таким образом о наличии сферической жёсткой молекулярной структуры частиц, формирующих дисперсную фазу и отсутствии между ними межмолекулярных пенетрационных взаимодействий.

Похожие низкие значения характеристической вязкости были получены для ряда сверхразветвлённых полимеров (напр. фторированных поликарбосиланов [186] или полифениленгерманов [187]). Однако, вышеупомянутые сверхразветвлённые полимеры характеризуются наличием в их составе тяжелых элементов - фтора и германия, повышающих внутримолекулярную плотность полимеров, тогда как низкие значения характеристической вязкости PMSS – TMS могут быть объяснены более плотной в сравнении с клубком линейного полимера, структурой, состоящей звеньями внутримолекулярных полициклов [183].

Свидетельством наличия внутримолекулярных циклов и увеличения их количества в структуре полиорганосилсесквиоксанов с увеличением времени конденсации до введения блокирующего агента, т.е. увеличения внутримолекулярной плотности являются найденные значения удельного объёма полимеров \bar{v} (cm^3g^{-1}), которые, как и следовало ожидать, с увеличением времени конденсации убывают (табл. 4).

Рост относительного содержания дендритных (D) звеньев, формирующих внутримолекулярные циклы в структуре полиорганосилсесквиоксанов, был подтвержден расчётами, проведёнными основываясь на данных элементного анализа (табл.4), показавшими увеличение их относительного количества с увеличением времени конденсации.

Таким образом, гидродинамические характеристики синтезированных полиорганосилсесквиоксанов зависят от относительного содержания дендритных и терминальных звеньев (табл.4), то есть от композиционного состава полимеров,

их молекулярных масс и таким образом от времени конденсации до введения блокирующего агента [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

Табл.4. Зависимость молекулярных и гидродинамических характеристик PMSS – TMS от времени конденсации						
№ образца	t (мин)	T : D	$M_w \times 10^{-3}$ (г/моль)	\bar{v} (см ³ /г)	$[\eta]$ (см ³ /г)	Rh (нм)
1	30	1:1.8	-	0.973	-	-
2	60	1:2	1.5	0.958	1.5	0.8
3	80	1:2.2	1.6	0.955	1.6	0.9
4	160	1:2.6	3.8	0.920	2.1	1.4
5	240	1:3.1	6.8	0.901	2.5	2.1
6	320	1:3.4	18	0.885	3.9	2.9

4.1.3 Теплофизические свойства.

4.1.3.1 Термостабильность полиорганосилсесквиоксанов. ТГА и ДТА.

Исследования теплофизических свойств, описываемых в настоящей работе полиорганосилсесквиоксанов были представлены в [170]. Термостойкость синтезированных наногелей определяли методом ТГА с использованием узких фракций PVSS-TMS и PMSS-VDMS (рис.24)

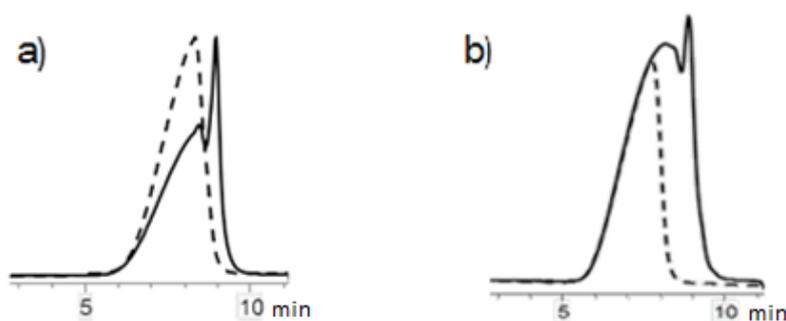


Рис. 24а. ДТА (—) PVSS-TMS (2 ч) с $M_w = 2600$; (---) высокомолекулярная фракция PMSS-TMS (2 ч) с $M_w = 4500$ (по данным ДТА);

Рис. 24б. ГПХ (—) PMSS-VDMS (2 ч) с $M_w = 4520$; (- -) высокомолекулярная фракция PMSS-VDMS (2 ч) с $M_w = 7500$ (по данным ГПХ)

Разложение наногеля PMSS-VDMS происходит в широком температурном интервале, 500-700°C (рис.25, 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.25, 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°C (рис.25, кр.1), тогда как на воздухе образец начинает терять массу при существенно более высоких температурах (рис.25, кр.2). Повышенная устойчивость PVS-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°C химической реакции подтверждается небольшим экзоэффектом на кривой ДТА (рис.26, кр.1'). Основному же переходу на воздухе с $T_{\text{onset}(5\%)} = 350^\circ\text{C}$ соответствует значительно больший скачок на кривой ДТА (рис.26, кр.1').

Плато на кривой ТГА PVS-TMS в аргоне в диапазоне 320-490°C (рис.25, кр.1) связано с протеканием полимеризации винильных групп и образованием термически устойчивого полимера.

Из того, что масса остатка после проведения ТГА превышает массу SiO_2 в структуре силсесквиоксана, следует, что потеря массы прекращается частично за счёт полимеризации винильных групп.

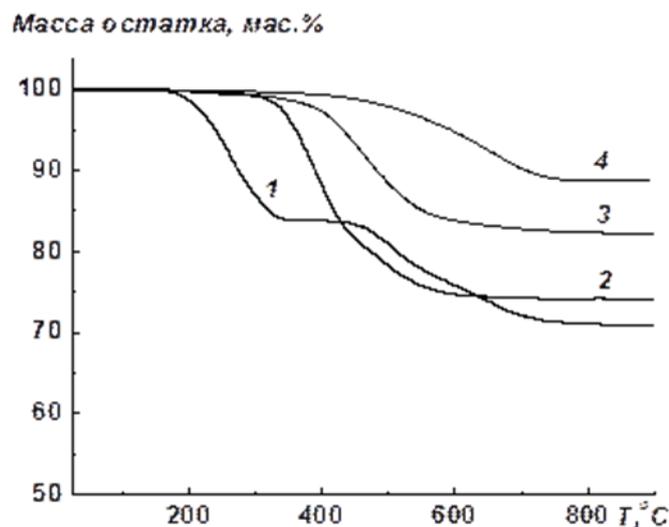


Рис. 25 Кривые ТГА для фракционированных образцов PVSS-TMS (2,1) и PMSS-VDMS (3, 4) на воздухе и в аргоне при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

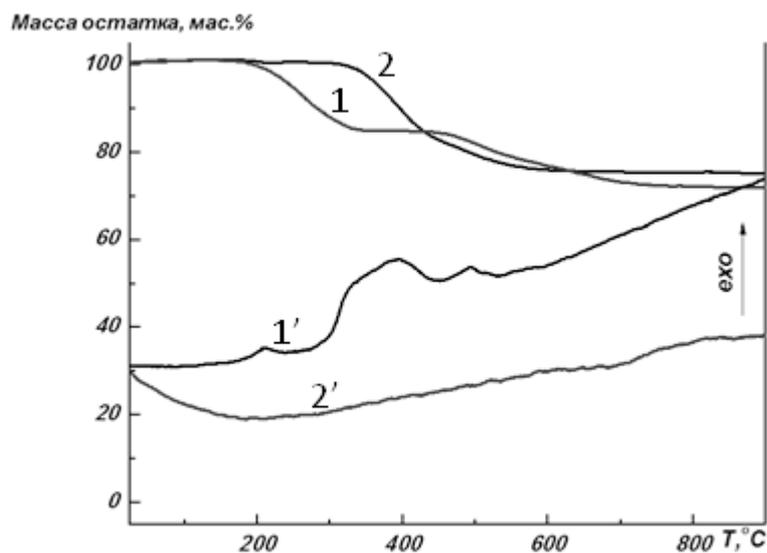


Рис. 26 Кривые ТГА для фракционированных образцов PVSS-TMS (1,2) и ДТА PVSS-TMS (1',2') на воздухе и в аргоне при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

4.1.3.2. Определение температуры стеклования методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Несомненным достоинством калориметрических исследований является

возможность получения комплекса количественных данных о термодинамических свойствах полимеров в широком диапазоне температур, что позволяет выявить их связь с составом и структурой соединений.

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 полиметилсилсесквиоксановые частицы, блокированные гексаметилдисилоксаном (PMSS-TMS).

Было найдено, что при увеличении времени конденсации НВРМЕС до момента введения одинакового количества блокирующего агента-гексаметилдисилоксана происходит значительное повышение температуры стеклования целевых полиметилсилсесквиоксанов (PMSS-TMS). При относительно небольшом изменении соотношения размеров ядра ($\text{MeSiO}_{1,5}$) и оболочки ($\text{Me}_3\text{SiO}-$) в синтезируемых образцах $T_{\text{ст}}$ изменяется на порядок (табл.5, образцы 3 и 6), что должно быть следствием повышения жесткости образующихся структур, в свою очередь обусловленное прохождением процесса внутримолекулярного циклообразования в ходе конденсации.

Табл.5 Зависимость температуры стеклования PMSS-TMS от времени реакции до введения блокирующего агента					
№ образца	Время конденсации (ч)	Оболочка: Ядро (Me ₃ SiO _{0,5} :MeSiO _{1,5})		T _{ст} (ДСК)	M _w
		Начальн. ^a	Конечн. ^b		
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

^aрассчитано из соотношения (кол-во блокирующего агента: кол-во звеньев PMSS).

^bрассчитано 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.6), T_{ст} образующихся полимерных наночастиц также несколько изменяется. При этом молекулярные параметры получаемых полиметилсилсесквиоксанов (рис.27) 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.

Табл.6 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. ^a	Конечн. ^b		
3	1,33	1:3	2,2:1	-77	2370
7	1.33	1:2	2,2:1	-67	3300
8	1.33	1:1	2,2:1	-62	3540

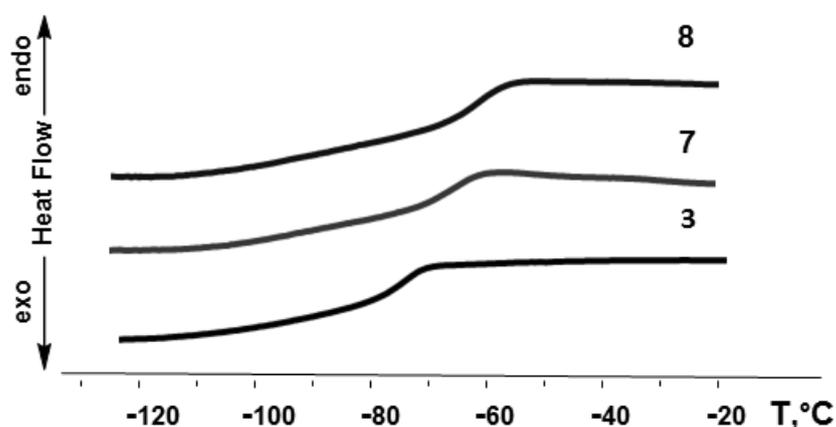


Рис. 27. Кривые ДСК для *PMSS-TMS* (№ 3,7,8)

Данные ДСК, полученные для полимеров 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) 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.28, Табл.7).

Табл. 7 Термические и мол-массовые характеристики PVSS-TMS и PMSS-VDMS						
Наногель	№	Мол-ое звено оболочки	Мол-ое звено ядра	Ядро:Оболочка ($R_3SiO_{0,5}:R'SiO_{1,5}$)	M_w	$T_{ст}, ^\circ C$
PVSS-TMS	1	$ViSiO_{1,5}$	$Me_3SiO_{0,5}$	1.75:1	2600	-85
	2	$ViSiO_{1,5}$	$Me_3SiO_{0,5}$	2.94:1	7630	-37
PMSS-VDMS	3	$MeSiO_{1,5}$	$ViMe_2SiO_{0,5}$	2.22:1	4520	-58
	4	$MeSiO_{1,5}$	$ViMe_2SiO_{0,5}$	2.56:1	9500	-39

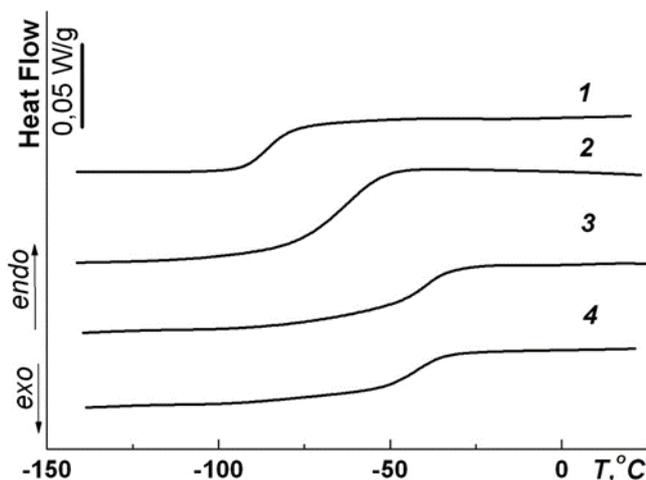


Рис.28. Кривые ДСК для PVSS-TMS (1,3) и PMSS-VDMS-(2, 4) с временами конденсации 2 ч (1, 2) и 4 ч (3, 4) при скорости нагрева $10^\circ C/мин$.

5. Применение полиорганосилсесквиоксановых наногелей

5.1 Получение методом МПС железосодержащих нанокомпозитов на основе PMSS-VDMS матриц

Кремнийорганические полимеры сверхразветвленного строения термически стабильны, устойчивы к окислению, обладают хорошими диэлектрическими свойствами и высокой совместимостью со многими полимерными материалами. [6, 188, 189] Эти системы, модифицированные наночастицами металлов, могут быть

перспективны при создании гибридных материалов, обладающих каталитическими, магнитными, антифрикционными и другими функциональными свойствами.

Взаимодействие кремнийорганических систем с атомами и наночастицами переходных металлов Pt и Au, полученных методом металло-парового синтеза, является перспективным способом создания микрогетерогенных металлокомплексных катализаторов и наноматериалов [190, 191].

В свою очередь сочетание магнитных свойств наночастиц Fe с хорошими диэлектрическими свойствами и физиологической инертностью кремнийорганических полимеров сверхразветвленного строения может быть весьма эффективным при создании магнитных изоляторов, радиопоглощающих систем и для различных биологических приложений [192, 193].

Методом металло-парового синтеза (МПС) эффективного способа получения активных моно- и биметаллических наночастиц и материалов [194, 195, 196, 197] на основе синтезированных полиорганосилсесквиоксановых матриц с лабильными винильными группами (PMSS-VDMS) были синтезированы новые железосодержащие кремнийорганические полимерные композиционные материалы [198].

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 $T_{разл} \approx -40^\circ\text{C}$, синтез которого невозможен традиционными методами, но осуществим в одну стадию методом МПС [199, 200, 201] (схема 18).

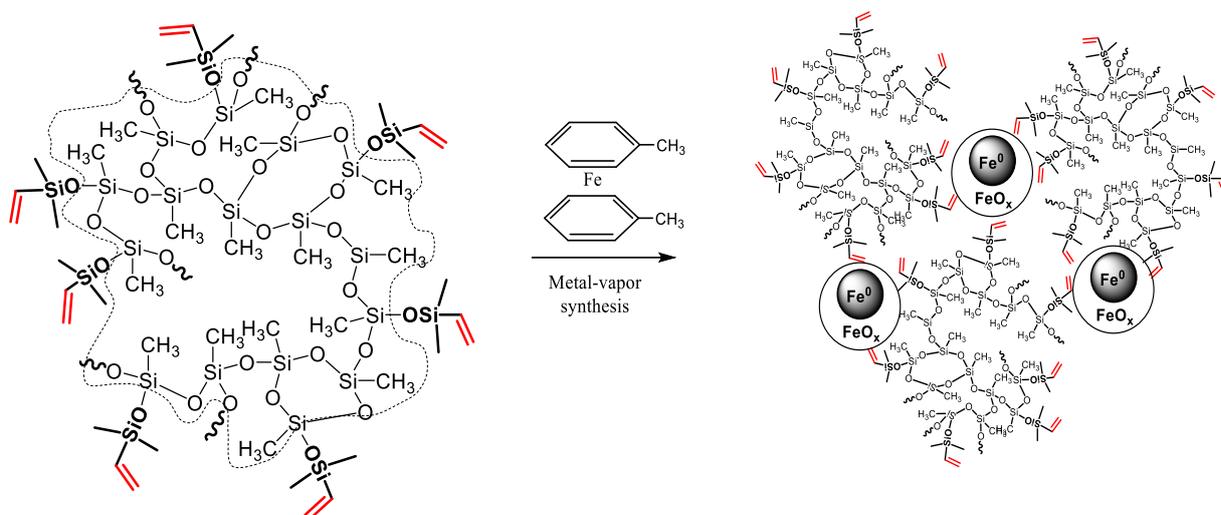


Схема 18. Стабилизация наночастиц железа винил-содержащей полиорганосилсесквиоксановой матрицей (PMSS-VDMS)

Использованными в работе [198] методами ПЭМ, РФЭС, мессбауэровской спектроскопии было найдено, что кремнийорганические наногели стабилизируют частицы Fe^0 и Fe_2O_3 с размерами 2-4 нм. (рис.29)

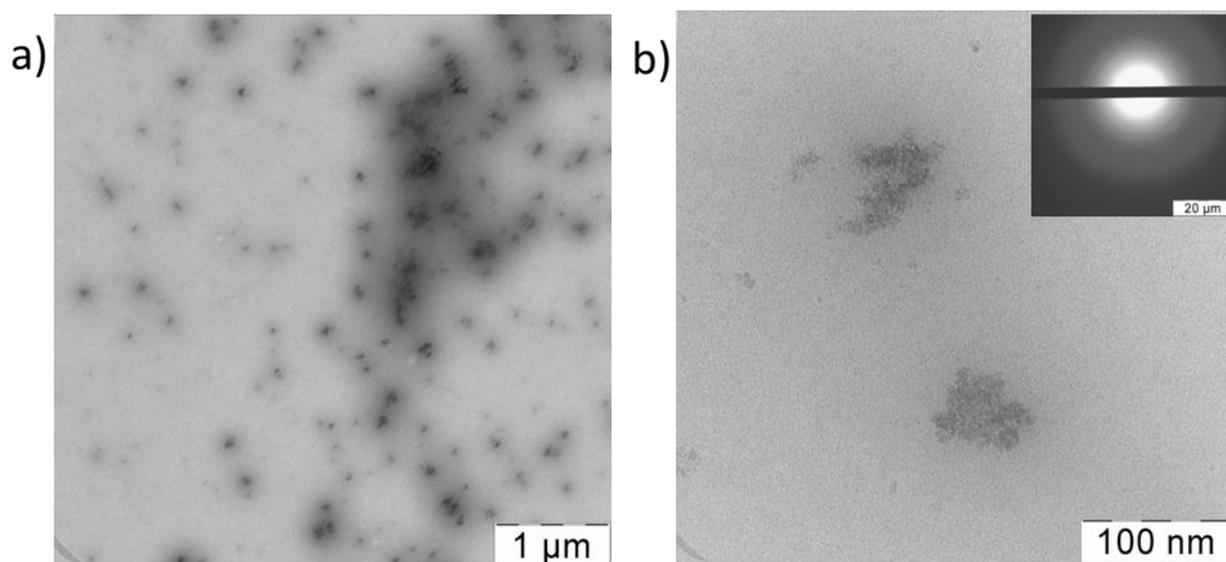


Рис. 29 Микрофотографии ПЭМ коллоидной суспензии $\text{Fe}/\text{PMSS-VDMS}$ в *n*-гептане и (b) дифракционная рентгенограмма в правом верхнем углу.

5.2 Координация и стабилизация наночастиц Ag сверхразветвлёнными полиаминопропилсилоксановыми матрицами (HPEDAPS)

Синтезированные сверхразветвлённые полиаминопропилсилоксаны были использованы в качестве координационных полимерных матриц для комплексообразования и стабилизации наночастиц серебра, которые являются одними из наиболее востребованных неорганических нанообъектов ввиду их широкого использования в катализе [202], биосенсорике [203] и др. научных областях, а так же широко востребованных ввиду их антибактериальной и противомикробной активности [204].

При проведении реакций между синтезированными матрицами (HPEDAPS) с –NH-CH₂-CH₂-NH₂ группами и солью серебра AgBF₄ в среде ацетонитрила (рис.) методами УФ-спектроскопии и ДСР было установлено образование координационных комплексов между этилендиамными группами полимера и солью Ag(I) (рис.30а) о чём свидетельствует изменение УФ-спектра поглощения полимерной матрицы после её модификации солью серебра, характеризующегося смещением края коротковолновой полосы поглощения, относящейся к аминогруппам [205] в длинноволновую область, и появлением в данном спектре слабой полосы (плеча) с максимумом 235 нм (рис.30а).

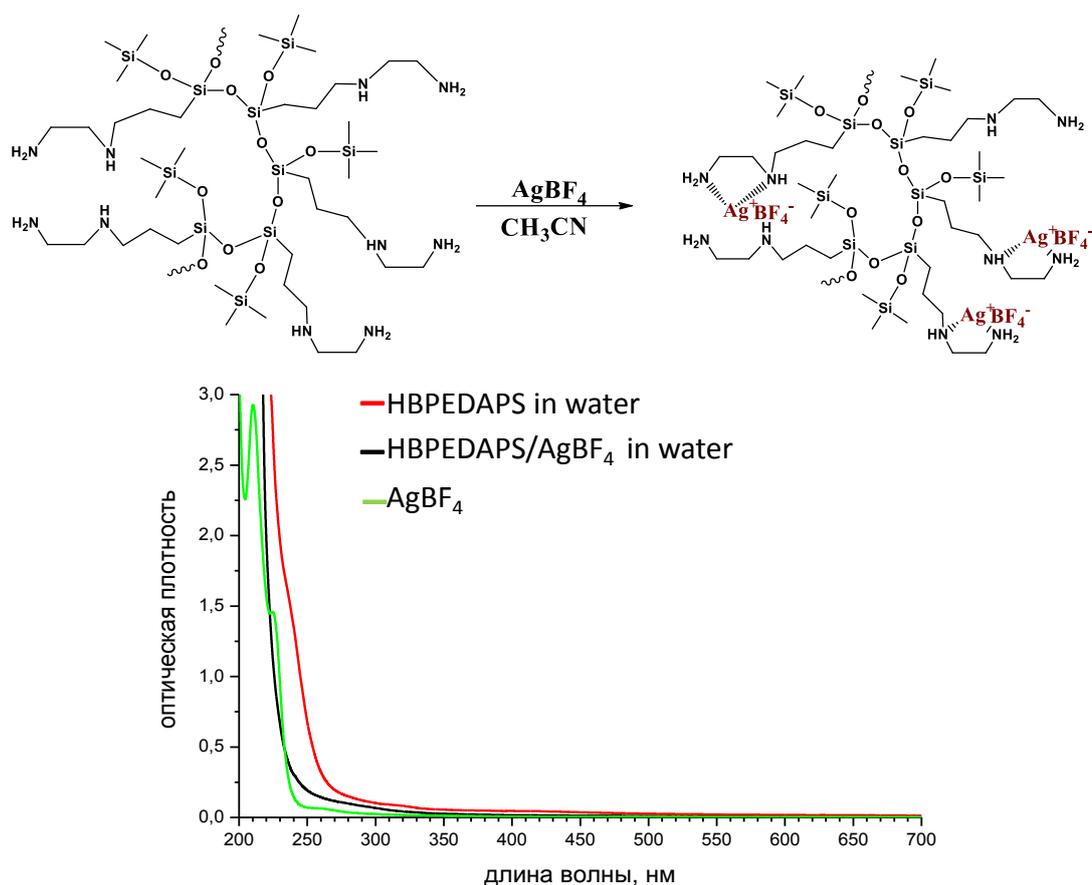


Рис.24а Реакция между сверхразветвлённым блокированным полиаминопропилсилоксаном (HBPEDAPS) и $\text{Ag}(\text{BF})_4$ в ацетонитриле (сверху) и УФ – спектры продуктов и исходных реагентов (снизу)

Основываясь на возможности получения металлических наночастиц, в том числе и наночастиц Ag, путём восстановления различных солей соответствующих переходных металлов спиртами [206] для получения наночастиц серебра была проведена реакция между (HBPEDAPS) и $\text{Ag}(\text{BF})_4$ в среде метанола (рис.30b).

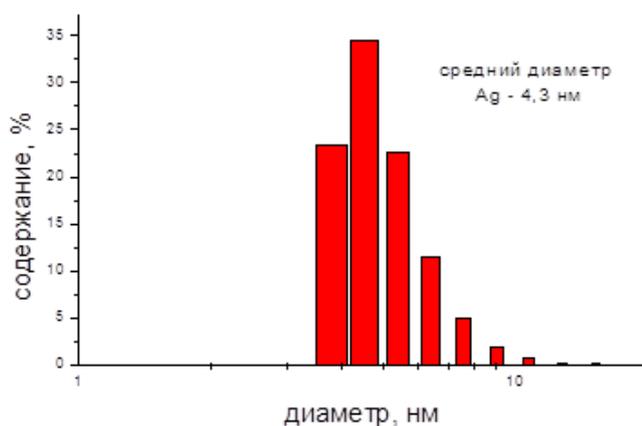
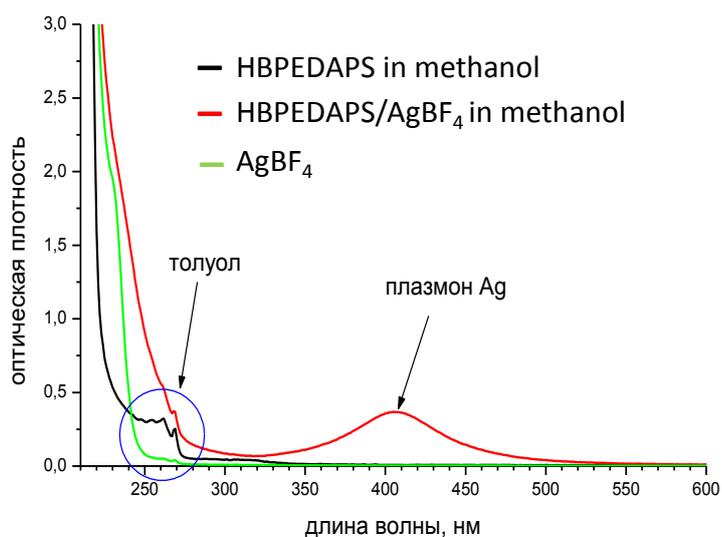
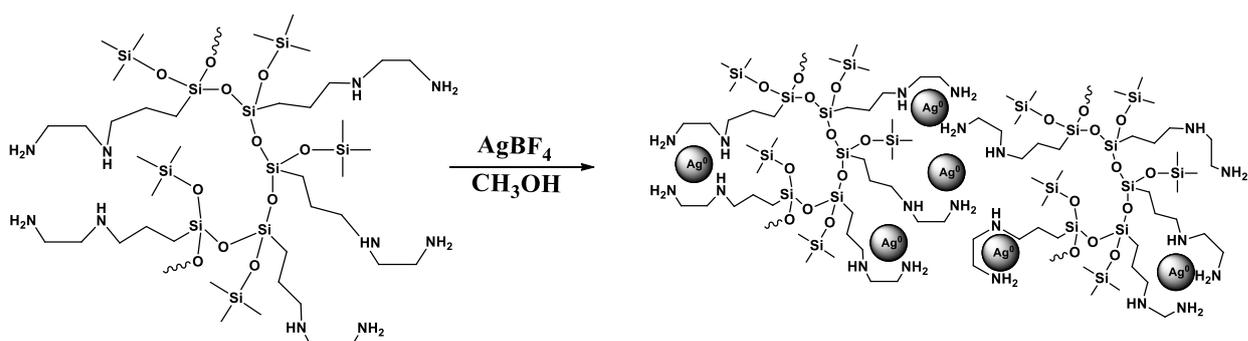


Рис. 30b Реакция между сверхразветвлённым блокированным полиаминопропилсилоксаном (HPAPS) и $Ag(BF_4)$ в метаноле (сверху), УФ – спектры продуктов и исходных реагентов (посередине) и спектр ДСР (снизу)

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.30b). Дальнейший анализ продукта методом ДСР показал наличие в образце наночастиц Ag со средним диаметром 4 нм (рис.30b).

ВЫВОДЫ

1) Впервые на основе мононатрийоксоорганосилоксанов – мономеров АВ₂-типа, в соответствии с условием Флори [10] разработан синтез сверхразветвлённых полиметил-, поливинил-, полиамин- и полиэтилендиаминопропилалкоксисилоксанов с узкими молекулярно-массовыми распределениями и степенями ветвления, соответствующими полимерам со сверхразветвлённой молекулярной архитектурой ~ 0,5.

2) Найдено, что реакция ряда промышленно доступных аминопропилтриалкоксисилоксанов с NaOH является простым и эффективным способом синтеза кремнийорганических мономеров с двумя типами химически независимых функциональных -ONa и -OAlk (где Alk = -CH₃; -C₂H₅) групп и функциональной аминогруппой. Показано, что полученные соединения представляют собой перспективные мономеры АВ₂ - 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» [182]) с последующим блокированием растущих частиц позволяет получать структурированные полиорганосилесквиоксанные 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, обладающих структурой типа «ядро-оболочка» [136].

4) Показано, что регулируя время введения и количество блокирующего агента, разработанный подход позволяет контролировать в молекулярной структуре синтезируемых систем такие параметры как относительные размеры ядро-оболочки, степень циклизации (жесткости) ядра, и, таким образом, регулировать ряд физико-химических свойств целевых полиорганосилесквиоксанов.

5) Найдено, что синтезированные винилсодержащие полиорганосилсесквиоксанные 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^0 и Fe_2O_3 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.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автору работы хотелось бы выразить благодарности:

В первую очередь научному руководителю д.х.н., академику РАН **Музафарову Азизу Мансуровичу** за руководство, поддержку и предоставление возможностей работать и зарабатывать, осваивая такое интересное и увлекательное ремесло как синтетическая химия.

Огромное спасибо всему дружному **коллективу лаборатории № 1 ИСПМ РАН** за тёплую атмосферу взаимопомощи и отзывчивости, а также терпимость и альтруизм всех сотрудников лаборатории.

Особенно автор благодарен следующим людям – сотрудникам ИСПМ, ИНЭОС и ИВС РАН без которых настоящая работа не была бы выполнена:

-**Татариновой Е.А.** (ИСПМ РАН) за обучение азам работы в химической лаборатории и введение в синтетическую кремнийорганическую химию;

-**Миленину С.А.** (ИСПМ РАН) за моральную, идейную, материальную поддержку и всегдашнюю готовность прийти на помощь словом и делом;

-**Черкаеву Г.В.** (ИСПМ РАН) за всю базу ЯМР - спектроскопии, мастерство анализа и огромную помощь в интерпретации спектроскопических данных;

-**Демченко Н.В.** (ИСПМ РАН) за весь спектр ГПХ исследований;

-**Мешкову И.Б.** (ИСПМ РАН) за помощь в организации материальной базы и использование при написании настоящей работы полученных им некоторых данных;

-**Василенко Н.Г.** (ИСПМ РАН) за редакционную и идейную помощь при написании статей и подготовке настоящей работы;

-**Калининой А.А.** (ИСПМ РАН) за руководство в организационно-бюрократических вопросах;

-**Свидченко Е.А.** (ИСПМ РАН) за проведение УФ-спектроскопических исследований и интерпретацию полученных результатов;

-**Бузину М.И.** (ИНЭОС РАН) за исследования термических характеристик синтезированных полимеров методами ДСК и ТГА;

-Василькову А.Ю. (ИНЭОС РАН) за практическое применение синтезированных систем;

-Амировой А.И. (ИВС РАН) за исследования физико-химических свойств растворов полученных в работе полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Королев, Г.В. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров / Г.В. Королев, М.Л. Бубнова // *Высокомолекулярные соединения*. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357-1388
2. Yaochen Zheng Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications / Yaochen Zheng, Sipei Li, Zhulin Wenga and Chao Gao // *Chem. Soc. Rev.* 2015, Vol. 44, pp. 4091-4130
3. Gao, C. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications / C. Gao, D. Yan // *Prog. Polym. Sci.* 2004, № 29, pp. 183-275
4. Galo, J.A. Molecular Chemistry of Sol–Gel Derived Nanomaterials / J.A. Galo, A. Soler-Illia // *Angewandte Chemie*, 2009, Vol.121, № 47, pp. 8980–8981.
5. Kazakova, V.V. Hyperbranched Poly(ethoxysiloxanes): Synthesis and Properties / V.V. Kazakova, V.D. Myakushev, T.V. Strelkova, A.M. Muzafarov // *Polymer Science, Ser. A*, 1999, Vol. 41, №3, pp. 283-290
6. Jaumann, M. Hyperbranched Polyalkoxysiloxanes via AB₃-Type Monomers / M. Jaumann, E.A. Rebrov, V.V. Kazakova, A.M. Muzafarov, W.A. Goedel, M. Moller // *Macromol. Chem. Phys*, 2003, № 204, pp. 1014–1026
7. Agrawal, G. Microgel/SiO₂ hybrid colloids prepared using a water soluble silica precursor / G. Agrawal, M. Schürings, X. Zhu, A. Pich // *Polymer*, 2012, № 53 pp. 1189-1197
8. Voronina, N.V. Hybrid Organo-Inorganic Globular Nanospecies: Transition from Macromolecule to Particle / N.V. Voronina, I. B. Meshkov, V. D. Myakushev, T. V. Laptinskaya, V. S. Papkov, M. I. Buzin, M. N. Il'ina, A. N. Ozerin, A. M. Muzafarov // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2010, Vol. 48, pp. 4310–4322
9. Maier, G. An approach to hyperbranched polymers with a degree of branching of 100% / G. Maier, G. Zech, B. Voit, H. Komber // *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, 199, pp. 2655-2664
10. P.J Flory. Molecular Size Distribution in Three Dimensional Polymers. VI. Branched Polymers Containing A-R-Bf-1 Type Units. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. V. 74. № 11. pp. 2718-2723

11. D.A. Tomalia, H.D. Durst. Genealogically directed synthesis: starburst/cascade dendrimers and Hyperbranched structures. // Top. Cur. Chem. 1993. V. 165. P.193-213
12. Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, NY 1953
13. Flory, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers: I, Gelation / P.J. Flory // 1941 J. Am. Chem. Soc. № 63, 3083-3090
14. Flory, P. J. II, Trifunctional branching units / P.J. Flory // J. Am. Chem. Soc. 1941, № 63, 3091-3096
15. Flory, P. J. III, Teterafunctional branching units / P.J. Flory // J. Am. Chem. Soc. 1941, №63, 3096-3100
16. US 6384172 B1. Hyperbranched polycarbosilanes, polycarbosiloxanes, polycarbosilazenes and copolymers thereof / Dvornic, P. R.; Hu, J.; Meier, D. J.; Nowak, R. M; 2002
17. US 6534600 B2. Hyperbranched polyureas, polyurethanes, polyamidoamines, polyamides and polyesters / Dvornic, P. R.; Hu, J.; Meier, D. J.; Nowak, R. M.; Parham, P. L; 2003
18. US 6646089 B2. Hyperbranched polymers with latent functionality and methods of making same / Dvornic, P. R.; Hu, J.; Meier, D. J.; Nowak, R. M; 2003
19. US 6812298 B2. Hyperbranched polymers by multimonomer polymerization / Dvornic, P. R.; Hu, J.; Meier, D. J.; Nowak, R. M.; Parham, P. L. 2004]
20. Mathias, L. J. Hyperbranched poly(siloxysilanes) / L. J. Mathias, T. W. Carothers // J. Am. Chem. Soc. 1991. - Vol. 113, № 10, P. 4043-4044
21. Muzafarov, A. M. Organosilicon dendrimers: volume-growing polyallylcarbosilanes / A.M. Muzafarov, O.B. Gorbatshevich, E.A. Rebrov, G.M. Ignat'eva, T.B. Chenskaya, V.D. Myakushev, A.F. Bulkin, V.S. Papkov // Polym. Sci. 1993, № 35, 1575-1580
22. Казакова В.В. Синтез сверхразветвлённых этилсиликатов – неорганических дендритных систем / В.В. Казакова, В.Д. Мякушев, Т.В. Стрелкова, Н.Г. Гвазава, А.М. Музафаров // Докл. АН 1996, Т. 349, № 4, с. 486–489

23. Brinker, C. J. "Sol-Gel Science" / C.J. Brinker, G.W. Scherer // Academic Press, London 1990
24. Green, W. H. White phosphors from a silicate-carboxylate sol-gel precursor that lack metal activator ions / W.H. Green, K.P. Le, J. Grey, T.T. Au, M.J. Sailor // Science 1997, № 276, pp. 1826-1828
25. Liepins, E. A multinuclear NMR spectroscopy study of alkoxysilanes // E.A. Liepins, I. Zicmane, E. Lukevics // J. Organomet. Chem. 1986, № 306, pp. 167-182
26. Hook, R. J. A ^{29}Si -NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes / R.J. Hook // J. Non-Cryst. Solids 1996, № 195, pp. 1-15
27. Unger, K. Poröses Siliciumdioxid mit variierbarer und reproduzierbarer Hohlraumstruktur aus Polyäthoxysiloxan / J. Unger, Schick-Kalb, B. Straube // Colloid Poly. Sci. 1975, № 253, pp. 658-664
28. Unger, K. K. "Porous Silica. Its properties and use as support in column chromatography" / K.K. Unger // Elsevier Amsterdam, 1979
29. Sakka, S. Hydrolysis and polycondensation of dimethyldiethoxysilane and methyltriethoxysilane as materials for the sol-gel process / S. Sakka, Y. Tanaka, T. Kokubo // J. Non-Cryst. Solids 1986, № 82, pp. 24-30
30. US 6251981. Polyalkoxysiloxane compounds, process for producing the same, and coating composition containing the same / S. Tanaka, H. Kobayashi, K. Ooba, M. Sekiguchi, N. Matsuzoe, H. Katsumata; 2001
31. Rebrov, E.A. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: Synthesis and Properties E.A. Rebrov, A. M. Muzafarov // Heteroatom Chemistry 2006, Vol. 17, № 6, pp. 514-541
32. Bazant, V. Chemistry of Organosilicon Compounds / V. Bazant, V. Chvalovsky, J. Rathousky // Academic Press, New York, 1965
33. Spialter, L. Mechanism of the reaction of ozone with the silicon-hydrogen bond / L. Spialter, L. Pazdernik, S. Bernstein, W.A. Swansinger, G.R. Buell, M.E. Freeburger // J. Am. Chem. Soc. 1971, № 93, pp. 5682-5686
34. Corey, E. J. Generation of 1.DELTA.g oxygen from triethylsilane and ozone / E.J. Corey, M.M. Mehrotra, A.U. Khan // J. Am. Chem. Soc. 1986, № 108, pp. 2472-2473

35. Doyle, M. High-Temperature Proton Conducting Membranes Based on Perfluorinated Ionomer Membrane-Ionic Liquid Composites / Doyle, M.; Choi, S. K.; Proulx, G. J. *Electrochem. Soc.* 2000, 147, pp. 34-37
36. Friedel, C.; Crafts // *J. Ann. chim. phys.* 1866, 9, pp. 10
37. Zhu, X. One-Pot Synthesis of Hyperbranched Polyethoxysiloxanes / X. Zhu, M. Jaumann, K. Peter, M. Muller, C. Melian, A. Adams-Buda, D.E. Demco, B. Blumich // *Macromolecules* 2006, № 39, pp 1701-1708
38. Rubinsztajn S, Cella J // *Polymer Prepr* 2004, 45, pp. 635–636
39. Gevorgyan, V. A novel reduction of alcohols and ethers with a HSiEt₃catalytic B(C₆F₅)₃ system / V. Gevorgyan, J.X. Liu, M. Rubin, S. Benson, Y. Yamamoto // *Tetrahedron Lett.* 1999, № 40, pp. 8919-8922
40. Thompson D.B. Rapid Assembly of Complex 3D Siloxane Architectures / D.B. Thompson, M.A. Brook // *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, № 130, pp. 32-33
41. Jaumann M. Hyperbranched Polyalkoxysiloxanes Synthesis, Characterization and Applications / M. Jaumann // RWTH Aachen University 2008, p.106;
42. Tu Cam Le Computational simulation of hyperbranched polymer melts under shear / Tu Cam Le // Swinburne University of Technology, 2010, Chapter 5 Structural properties of hyperbranched polymers, pp. 41-89
43. Schmidt, M. "Simultaneous static and dynamic light scattering: application to polymer structure analysis" in *Dynamic Light Scattering: The method and some applications* / Schmidt, M.; Ed.: Brown, W // Claredon Press, Oxford, 1993, pp. 373-406
44. Axelson, D. E. Size exclusion chromatography and low-angle laser light scattering. Application to the study of long chain-branched polyethylene / D.E. Axelson, W.C. Knapp // *J. Appl. Polym. Sci.* 1980, № 25, pp. 119-123
45. Percec, V. Visualizable Cylindrical Macromolecules with Controlled Stiffness from Backbones Containing Libraries of Self-Assembling Dendritic Side Groups / V. Percec, C.H. Ahn, W.D. Cho, A.M. Jamieson, J. Kim, T. Leman, M. Schmidt, M. Gerle, M. Muller S. Prokhorova, S.S. Sheiko, S.Z.D. Cheng, A. Zhang, G. Ungar, D.J.P. Yearley // *J. Am. Chem. Soc.* 1998, № 120, pp. 8619-8631

46. Gerle, M. Main Chain Conformation and Anomalous Elution Behavior of Cylindrical Brushes As Revealed by GPC/MALLS, Light Scattering, and SFM / M. Gerle, K. Fischer, S. Roos, A. H. E. Müller, M. Schmidt, S.S. Sheiko, S. Prokhorova, M. Müller // *Macromolecules* 1999, 32, 2629-2637
47. Mays, J. W. Hadjichristidis, N. "Polymer Characterization using dilute solution viscosimetry" in *Modern Methods of Polymer Characterization* / 47. Mays, J. W. Hadjichristidis, N.; Eds.: Barth, H. G.; Mays, J. W. // John Wiley & Sons, New York, 1991, pp. 227-269.
48. Bohdanecky, M. "Viscosity of Polymer Solutions" / Bohdanecky, M.; Kovar, J. // Elsevier Science Publishing Company Inc., NY, 1982
49. Frechet, J.M.J. Dendrimers and Hyperbranched Polymers: Two Families of Three-Dimensional Macromolecules with Similar but Clearly Distinct Properties / J.M.J. Frechet, C.J. Hawker, I. Gitsov, J.W.J. Leon // *Macromol. Sci. A* 1996, № 33, pp. 1399-1425
50. Tomalia, D. A. A New Class of Polymers: Starburst-Dendritic Macromolecules / D.A. Tomalia, H. Baker, J. Dewald, M. Hall, G. Kallos, S. Martin, J. Roeck, J. Ryder, P. Smith // *Polymer J.* 1985, № 17, pp. 117-132
51. Simon, P.F.W. Characterization of Highly Branched Poly(methyl methacrylate) by Solution Viscosity and Viscoelastic Spectroscopy / P.F.W. Simon, A. H. E. Müller, T. Pakula // *Macromolecules* 2001, № 34, pp. 1677-1684
52. Frechet, J.M.J. Self-condensing vinyl polymerization: an approach to dendritic materials / J.M.J. Frechet, M. Henmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M.R. Leduc, B. Grubbs // *Science* 1995, № 269, pp. 1080-1083
53. Voit, B. I. Dendritic polymers: from aesthetic macromolecules to commercially interesting materials / B.I. Voit // *Acta Polym.* 1995, № 46, pp. 87-89
54. Gaynor, S. G. Synthesis of Branched and Hyperbranched Polystyrenes / S.G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski // *Macromolecules* 1996, № 29, pp. 1079-1081
55. Turner, S. R. All-aromatic hyperbranched polyesters with phenol and acetate end groups: synthesis and characterization / S.R. Turner, B.I. Voit, T.H. Mourey // *Macromolecules* 1993, 26, 4617-4623

56. Z. Grubisic A universal calibration for gel permeation chromatography / Z. Grubisic, R. Rempp, H. Benoit // *J. Polym. Sci. Ser. B.* 1967, № 5, pp.753-759
57. Hong, B. Highly Branched Dendritic Macromolecules with Core Polyhedral Silsesquioxane Functionalities / B. Hong, T.P.S. Thoms, H.J. Murfee, M.J. Lebrun // *Inorg. Chem.* 1997, № 36, pp. 6146-6147
58. Rader, H. J. MALDI-TOF mass spectrometry in polymer analytics, 1. Monitoring the polymer-analogous sulfonation reaction of polystyrene / H.J. Rader, J. Spickermann, K. Mullen // *Macromol. Chem. Phys.* 1995, № 196, pp. 3967-3978
59. Schriemer, D. C. Detection of High Molecular Weight Narrow Polydisperse Polymers up to 1.5 Million Daltons by MALDI Mass Spectrometry / D.C. Schriemer, L. Li // *Anal. Chem.* 1996, 68, pp. 2721-2725
60. Rader, H. J. MALDI-TOF mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers / H.J. Rader, W. Schrepp // *Acta Polym.* 1998, 49, pp. 272-293
61. Nielen, M.W.F. Maldi time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers / M.W.F. Nielen // *Mass Spectrometry Reviews* 1999, 18, pp. 309-344
62. Sheiko, S. S. Solid-like states of a dendrimer liquid displayed by scanning force microscopy / S.S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignatjeva, A.M. Muzafarov, J. Spickermann, H.J. Rader, M. Muller // *Macromolecular. Rapid. Comm.* 1996, 17, pp. 283-297
63. Rader, H. J. MALDI-TOF mass spectrometry in polymer analytics, 2†. Molecular weight analysis of rigid-rod polymers /H.J. Rader, J. Spickermann, M. Kreyenschmidt, K. Mullen // *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 3285-3296
64. Guttman, C. Mass spectroscopy and SEC of SRM 1487, a low molecular weight poly(methyl methacrylate) standard / C. Guttman, W.R. Blair, P.O.J. Danis // *Polym. Sci. Part B Polymer Phys.* 1997, 35, pp. 2409-2419
65. Thomson, B. Characterisation of low molecular weight polymers using matrix assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry / B. Thomson, K. Suddaby, A. Rudin, G. Lajoie // *Eur. Polym. J.* 1996, 32, pp. 239-256
66. Guttman, C. M. NIST-Sponsored Interlaboratory Comparison of Polystyrene Molecular Mass Distribution Obtained by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization

Time-of-Flight Mass Spectrometry: Statistical Analysis / C.M. Guttman, S.J. Wetzel, W.R. Blair, B.M. Fanconi, J.E. Girard, R.J. Goldschmidt, W.E. Wallace, D.L. VanderHart // *Anal. Chem.* 2001, 73, pp. 1252-1262

67. Burgath, A. Role of cyclization in the synthesis of hyperbranched aliphatic polyesters / A. Burgath, A. Sunder, H. Frey // *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, pp. 782-791

68. Sunder, A. Controlled Synthesis of Hyperbranched Polyglycerols by Ring-Opening Multibranching Polymerization / A. Sunder, R. Hanselmann, H. Frey, R. Mulhaupt, R. // *Macromolecules* 1999, 32, pp. 4240-4246

69. Hanton, S.D. Mass Spectrometry of Polymers and Polymer Surfaces / S.D. Hanton // *Chem. Rev.* 2001, 101, pp. 527-570

70. Yun, H. Polymer characterization using packed capillary size exclusion and critical adsorption chromatography combined with maldi-tof mass spectrometry / H. Yun, S.V. Olesik, E.H. Marti // *J. Microcolumn Sep.* 1999, 11, pp. 53-61

71. Kelts, L. W. "Molecular Building Blocks in low ph Silicon Sol-Gels: A ^{29}Si -NMR Study" in *Better Ceramics through Chemistry III* / Kelts, L. W., Armstrong, N. J., Eds.: Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R. // *Mater.Res.Soc.Proc.*, Pittsburgh, 1988, 121, pp. 519 - 522.

72. Mazúr, M. The time evolution of the sol-gel process: ^{29}Si NMR study of the hydrolysis and condensation reactions of tetraethoxysilane / Mazúr, M., Mlynarik, V., Valko // *M. Appl. Magn. Reson.* 2000, 18, pp. 187-197

73. Hook, R. J. A ^{29}Si -NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes / Hook, R. J. // *J. Non-Cryst. Solids* 1996, 195, pp. 1-15

74. Pouxviel, J. C. NMR study of the sol/gel polymerization / Pouxviel, J.C., Boilot, J. P.; Beloeil, J. C.; Lallemand, J. Y. // *J. Non-Cryst. Solids* 1987, 89, pp. 345-360

75. Boulos, E. N. Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Silicon Ethoxide and Titanium Ethoxide Sols: Resonance Assignments and Solution Stability" in *Better Ceramics through Chemistry III*, / Boulos, E. N., Carduner, K. R., Carter, R. O., Best, M. F., Eds.: Brinker, C. J.; Clark, D. E.; Ulrich, D. R. 1988, pp. 531-535.

76. Brus, J. ^{29}Si NMR Study of Distribution of Oligomers in Polycondensation of Tetraethoxysilane / Brus, J., Karhan J., Kotlik, P. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1996, 61, pp. 691- 703
77. Sugahara, Y. Polysiloxane formation from a tetraethoxysilane-ethyl alcohol-oxalic acid system / Sugahara Y., Sato, S., Kuroda, K., Kato, C. // *J. Non-Cryst. Solids* 1992, 147-148, pp. 24-29
78. Bourget, L. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica / Bourget, L. Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux // *A. J. Non-Cryst. Solids* 1998, 242, pp. 81-91
79. Dong, H. Methyltrimethoxysilane Sol-Gel Polymerization in Acidic Ethanol Solutions Studied by ^{29}Si NMR Spectroscopy / Dong, H., Lee, M.; Thomas, R. D.; Zhang, Z.; Reidy, R. F.; Mueller, D. W. J. // *Sol-Gel Sci. Techn.* 2003, 28, pp. 5-14
80. Harris, R. K. ^{29}Si nuclear magnetic resonance studies of some oligo- and polymeric siloxanes / Harris, R. K., Kimber, B. J. // *J. Organomet. Chem.* 1974, 70, pp. 43-49
81. Klemperer, W.G. "A Molecular Building Block Approach to the Synthesis of Ceramic Materials" in *Better Ceramics Through Chemistry II* / Klemperer, W.G.; Mainz, V.V.; Millar, D.M.; Eds.: Brinker, C. J., Clark, D. E., and Ulrich, D. R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, Material Research Society, Pittsburgh, pp. 3-13.
82. Hoebel, D. A. NMR Study on the Hydrolysis, Condensation and Epoxide Ring-Opening Reaction in Sols and Gels of the System Glycidoxypropyltrimethoxysilane-Water-Titaniumtetraethoxide / Hoebel, D. A., Nacken, M.; Schmidt, H. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 1998, 12, pp. 169-179
83. Klemperer, W.G. "Solid State Multinuclear Magnetic Resonance Study of the Sol Gel Process using Polysilicate Precursors" in *Better Ceramics Through Chemistry II* / Klemperer, W.G.; Mainz, V.V.; Millar, D.M., Eds.: Brinker, C. J., Clark, D. E., and Ulrich, D. R. // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, Material Research Society, Pittsburgh, pp. 15-25.
84. Pouxviel, J.-C. "Kinetics Study of the acidic catalyzed Polymerization of tetraethoxysilane by ^{29}Si NMR" in *Better Ceramics Through Chemistry III* / Pouxviel, J.-C.; Boilot, J.P.; Eds.: Brinker, C. J., Clark, D. E., and Ulrich, D. R. // *Mat. Res. Soc.*

Symp. Proc. Vol. 121, Material Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1988, pp. 37-42

85. Vega, A.J.; Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR / Vega, A.J., Scherer, G.W. // *J. Non-Cryst. Solids* 1989, 111, 153-166.

86. Sadasivan, S. Alcoholic Solvent Effect on Silica Synthesis—NMR and DLS Investigation / Sadasivan, S.; Dubey, A. K.; Li, Y.; Rasmussen, D. H. // *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 1998, 12, pp. 5-14

87. Yoldas, B.E. Effect of molecular separation on the hydrolytic polycondensation of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ / Yoldas, B.E. // *J. Non-Cryst. Solids* 1986, 82, pp. 11-23

88. Roth, M. J. Hydrosilane cleavage reactions accelerated by tartaric acid and dimethyl sulphoxide / Roth, M. J.; Brook, M. A.; Penny, H. B. J. *Organomet. Chem.* 1996, 521, pp. 65-74

89. Kim, Y. H. "Hyperbranched Polymers" in *Star and Hyperbranched Polymers* / Kim, Y. H.; Webster, O.; Eds.: Mishra, M. K.; Kobayashi, S. // Marcel Dekker Inc., New York, 1999, pp. 201-238

90. Bruchmann B and Brigitte V, *Hyperbranched polymers: synthesis, properties and applications* / Bruchmann B. and Brigitte V; ed. by Yan D, Gao C, and Frey H. // John Wiley & Sons, Inc. Publication, Canada, 2011, pp. 415-44

91. Kim, Y. H. Hyperbranched polymers 10 years after / Kim, Y. H. // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* 1998, 36, № 11, pp. 1685-1698

92. Kazakova, V.V. Hyperbranched Poly(ethoxysiloxanes): Synthesis and Properties / V.V. Kazakova, V.D. Myakushev, T.V. Strelkova, A.M. Muzafarov // *Polymer Science, Ser. A*, 1999, Vol. 41, №3, pp. 283-290

93. Anderson, D. R. "Infrared, Raman and Ultraviolet Spectroscopy" in *Analysis of Silicones* / Anderson, D. R. Ed.: Smith, A. L. // John Wiley & Sons, New York, 1974, pp. 247-323

94. Mauritz, K. A. Microstructural evolution of a silicon oxide phase in a perfluorosulfonic acid ionomer by an in situ sol-gel reaction. 1. Infrared spectroscopic studies / Mauritz, K. A.; Warren, R. M. // *Macromolecules* 1989, 22, 1730-1734

95. Mauritz, K. A. [Perfluorosulfonate ionomer]/silicate hybrid membranes via base-catalyzed in situ sol-gel processes for tetraethylorthosilicate / Mauritz, K. A. // Payne, J. T. J. Membrane. Sci. 2000, 168, pp 39-51
96. Burchard, W. Particle Scattering Factors of Some Branched Polymers / Burchard, W. // Macromolecules 1977, 10, pp. 919-927
97. Kajiwara, K. Dilute Solution Properties of Randomly Branched Polymer Systems. I. The Particle Scattering Factor / Kajiwara, K. Ribeiro, C. A. // Macromolecules 1974, 7, pp. 121-128
98. de Lange, R. S. A. Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS / de Lange, R. S. A.; Hekkink, J. H. A.; Keizer, K.; Burggraaf, A. J. // J. Non-Cryst. Solids 1995, 191, pp. 1-16
99. Kazakova, V. V.; Rebrov, E. A.; Myakushev, V. D.; Strelkova, T. V.; Ozerin, A. N.; Ozerina, L. A.; Chenskaya, T. B.; Sheiko, S. S.; Sharipov, E. Yu.; Muzafarov, A. M. "From a Hyperbranched Polyethoxysiloxane toward Molecular Forms of Silica: A Polymer-Based Approach to Monitoring of Silica Properties. " in Silicones and Silicone-Modified Materials - ACS Symposium Series 729 - Ch. 34, Eds.: Clarson, S. J.; Fitzgerald, J. J.; Owen, M. J.; Smith, S. D. // American Chemical Society, Washington, D.C., 2000, pp. 503-515
100. Hawker, C. J. One-step synthesis of hyperbranched dendritic polyesters / Hawker, C. J.; Lee, R.; Fréchet, J. M. J. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, pp. 4583-4588
101. Wooley, K. L. Influence of shape on the reactivity and properties of dendritic, hyperbranched and linear aromatic polyesters / Wooley, K. L., Fréchet, J. M. J.; Hawker, C. J. // Polymer 1994, 35, pp. 4489-4495
102. Hawker, C. J. Molecular Ball Bearings: The Unusual Melt Viscosity Behavior of Dendritic Macromolecules / Hawker, C. J., Farrington, P. J.; Mackay, M. E.; Wooley, K. L.; Frechet, J. M. J. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 4409-4410
103. Gryshchuk, O. Toughening of vinylester-urethane hybrid resins through functionalized polymers / Gryshchuk, O., Jost, N. Karger-Kocsis, J. // J. Appl. Polym. Sci. 2002, 84, pp. 672-680

104. Oh, J. H. Curing behavior of tetrafunctional epoxy resin/hyperbranched polymer / Oh, J. H., Tang, J., Lee, S. H. // *Polymer* 2001, 42 , pp. 8339-8347
105. Emerick, T. Hyperbranched aromatic epoxies in the design of adhesive materials / Emerick, T., Chang, H. T., Frechet, J. M. J.; Woods, J.; Baccei, L. // *Polym. Bull.* 2000, 45 , pp. 1-7
106. Kazakova V. Synthesis and Characterization of Hybrid Core–Shell Systems Based on Molecular Silicasols / Kazakova V, Zhiltsov A, Gorbatshevitch O, Meshkov I, Pletneva M, Demchenko V, Cherkaev G and Muzafarov A. // *J. Inorg Organomet Polym* 2012, 22, pp. 564-576
107. Muzafarov, A. M. Degradable Hyperbranched Poly(bis(undecenylloxy)-methylsilane)s / Muzafarov, A. M., Golly, M.; Moller, M. // *Macromolecules* 1995, 28 , pp. 8444-8446
108. EP 1424360 Hochfliessfähige Polymerzusammensetzungen mit verzweigten Fliesshilfsmitteln / Braig T, Joachimi D, Persigehl P and Van Mullekom R, 2003.
109. Mancyzk, K. Highly branched high solids alkyd resins / Mancyzk, K., Szewczyk, P. // *Prog. Org. Coat.* 2002, 44 , pp. 99-109.
110. Zhu, S. W. Synthesis of new combined 2,2,6,6-tetramethylpiperidine–2-hydroxyphenylbenzotriazole 1,3,5-triazine derivatives as stabilizers for polymers / Zhu, S. W., Shi, W. F. // *Polym. Degrad. Stab.* 2002, 75, pp. 543-550.
111. Lange, J. Barrier coatings for flexible packaging based on hyperbranched resins / Lange, J.; Stenroos, E.; Johansson, M.; Malmstroem, E. // *Polymer* 2001, 42 , pp. 7403-7410.
112. Zou, J. H. Encapsulation and Controlled Release of a Hydrophobic Drug Using a Novel Nanoparticle-Forming Hyperbranched Polyester / Zou, J. H., Shi, W. F.; Wang, J.; Jun, B. // *Macromol. Biosci.* 2005, 5, pp. 662-668.
113. Tian, H. Y. Micellization and Reversible pH-Sensitive Phase Transfer of the Hyperbranched Multiarm PEI-PBLG Copolymer / Tian, H. Y., Chen, X. S.; Lin, H.; Deng, C.; Zhang, P. B.; Wei, Y.; Jing, X. B. // *Chem.sEur. J.* 2006, 12, pp. 4305-4312.

114. Wang, C. H. Polymer-DNA Hybrid Nanoparticles Based on Folate-Polyethylenimine-Block-Poly(L-Lactide) / Wang, C. H., Hsiue, G. H. // *Bioconjugate Chem.* 2005, 16, pp. 391-396.
115. Chakib Hajji Hyperbranched Polymers as Platforms for Catalysts / Chakib Hajji, Rainer Haag // *Top Organomet Chem* 2006 20, pp. 149–176
116. Dermody, D. L. Chemically Grafted Polymeric Filters for Chemical Sensors: Hyperbranched Poly(acrylic acid) Films Incorporating β -Cyclodextrin Receptors and Amine-Functionalized Filter Layers / Dermody, D. L.; Peez, R. F.; Bergbreiter, D. E.; Crooks, R. M. // *Langmuir* 1999, 15 , pp. 885-890
117. Vollprecht, M. Quantification of quaternary mixtures of low alcohols in water: temporal-resolved measurements with microporous and hyperbranched polymer sensors for reduction of sensor number / Vollprecht, M.; Dieterle, F.; Busche, S.; Gauglitz, G.; Eichhorn, K.-J.; Voit, B. // *Anal. Chem.* 2005, 7 , pp. 5542-5550.
118. Pilar M, Armada G, Losada J, Cuadrado I, Alonso B, Gonzalez B, Casado CM and Zhang J // *Sens. Actuators, B: Chem.* B101 (1-2): 143 (2004).
119. Zou, H.; Wu, S. S.; Shen, J. Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chem. Rev.* 2008, 108, pp. 3893–3957
120. Kalia, S. *Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials* / Kalia, S.; Haldorai, Y. // Springer: London, 2015.
121. Chauhan, B. P. S. *Hybrid Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Applications* / Chauhan, B. P. S. // Wiley: Hoboken, NJ, 2011
122. Zhu X, One-Pot Synthesis of Hyperbranched Polyethoxysiloxanes / Zhu X, Jaumann M, Peter K, Möller M, Melian C, Adams-Buda A, et al. // *Macromolecules* 2006; 39 pp.1701-1708
123. Abe Y. Oligo- and Polysiloxanes / Abe Y., Gunji T. // *Prog Polym Sci* 2004; 29, pp. 149-182
124. Qizheng Dou Preparation of polypropylene/silica composites by in-situ sol–gel processing using hyperbranched polyethoxysiloxane / Qizheng Dou, Xiaomin Zhu, Karin Peter, Dan E. Demco, Martin Moller, Claudiu Melian // *J. Sol-Gel Sci Technol* 2008, 48, pp. 51–60

125. S. Benita, *Microencapsulation: Methods and Industrial Applications* / S. Benita // Taylor & Francis, New York, London, 2nd edn, 2006
126. S. K. Ghosh *Functional Coatings: by Polymer Microencapsulation* / S. K. Ghosh // Wiley-VCH, Weinheim, 2006
127. J. M. Lakkis, *Encapsulation and Controlled Release Technologies in Food Systems* / J. M. Lakkis // Blackwell, Ames, 1st edn, 2007
128. R. K. Iler *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica* / R. K. Iler // Wiley, New York, 1979.
129. M. Pagliaro *Silica-based materials for advanced chemical applications* / M. Pagliaro // RSC Pub., Cambridge, 2009
130. C. Barbe *Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System* / C. Barbe, J. Bartlett, L. G. Kong, K. Finnie, H. Q. Lin, M. Larkin, S. Calleja, A. Bush and G. Calleja, *Adv. Mater.*, 2004, 16, pp. 1959–1966
131. R. Ciriminna, *From Molecules to Systems: Sol–Gel Microencapsulation in Silica-Based Materials* / R. Ciriminna, M. Sciortino, G. Alonzo, A. de Schrijver and M. Pagliaro, *Chem. Rev.*, 2011, 111, pp. 765–789
132. F. Q. Tang *Mesoporous silica nanoparticles: synthesis, biocompatibility and drug delivery* / F. Q. Tang, L. L. Li, D. Chen // *Adv. Mater.*, 2012, 24, pp. 1504–1534
133. H. L. Wang, X. *All-Silica Colloidosomes with a Particle-Bilayer Shell* / H. L. Wang, M. Zhu, L. Tsarkova, A. Pich and M. Moller // *ACS Nano*, 2011, 5, pp. 3937–3942
134. Y. L. Zhao *Microencapsulation of Hydrophobic Liquids in Closed All-Silica Colloidosomes* / Y. L. Zhao, Y. Q. Li, D. E. Demco, X. M. Zhu and M. Moller // *Langmuir*, 2014, 30, pp. 4253–4261
135. C. Zhang, *Encapsulation of Laccase in Silica Colloidosomes for Catalysis in Organic Media* / C. Zhang, C. Y. Hu, Y. L. Zhao, M. Moller, K. L. Yan and X. M. Zhu // *Langmuir*, 2013, 29, 15457–15462
136. Воронина, Н.В. *Исследование свойств органо-неорганических молекулярных наночастиц, полученных различными методами* / Воронина, Н.В. // МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва 2009, С. 65

137. Richard G. Jones *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications* (1st ed.) / Richard G. Jones, Waltaru Ando, Julian Chojnowski, Dodrecht // The Netherlands: Kluwer Academic Publishers 2000, pp. 157-183
138. J.-W. Xa *Preparation and Characterization of Core–Shell Particles Containing Perfluoroalkyl Acrylate in the Shell* J.-W. Xa, I. U. Park, S.-B. Lee, D.-K. Kim, *Macromolecules*, 2002, 35, pp. 6811-6818
139. G. R. Hendrickson *Design of Multiresponsive Hydrogel Particles and Assemblies* / G. R. Hendrickson, M. H. Smith, A. B. South and L. A. Lyon // *Adv. Funct. Mater.*, 2010, 20, pp. 1697–1712
140. C. D. Jones *Shell-Restricted Swelling and Core Compression in Poly(N-isopropylacrylamide) Core–Shell Microgels* / C. D. Jones, L. A. Lyon // *Macromolecules*, 2003, 36, pp. 1988–1993
141. W.-H. Li *Monodisperse Cross-Linked Core–Shell Polymer Microspheres by Precipitation Polymerization* / W.-H. Li, H. D. H. Stover // *Macromolecules*, 2000, 33, pp. 4354–4360
142. N. Sasa *Surface-activated photopolymer microgels* / N. Sasa, T. Yamaoka // *Adv. Mater.*, 1994, 6(5), pp. 417–421
143. A. K. Khan *Preparation of core-shell emulsion polymer and optimization of shell composition with respect to opacity of paint film* / A. K. Khan, B. C. Ray, S. K. Dolui // *Prog. Org. Coat.*, 2008, 62, pp. 65–70
144. Rajib Ghosh Chaudhuri *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications* / Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria, *Chem. Rev.* 2012, 112, pp. 2373–2433
145. Rajib Ghosh Chaudhuri *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications* / Rajib Ghosh Chaudhuri and Santanu Paria // *Chem. Rev.* 2012, 112, pp. 2373–2433
146. Liz-Marzan, L. M. *Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles* / Liz-Marzan, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. // *Langmuir* 1996, 12, pp. 4329-4335.

147. Poovarodom, S. Investigation of the core-shell interface in gold@silica nanoparticles: a silica imprinting approach / Poovarodom, S.; Bass, J. D.; Hwang, S. J.; Katz, A. // *Langmuir* 2005, 21, pp. 12348-12356
148. Alejandro-Arellano M. Silica-coated metals and semiconductors. Stabilization and nanostructuring / Alejandro-Arellano M.; Ung, T.; Blanco, A.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M. // *Pure Appl. Chem.* 2000, 72, pp. 257-267
149. Aliev, F. G. Layer-By-Layer Assembly of Core-Shell Magnetite Nanoparticles: Effect of Silica Coating on Interparticle Interactions and Magnetic Properties / Aliev, F. G.; Correa-Duarte, M. A.; Mamedov, A.; Ostrander, J. W.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L. M.; Kotov, N. A. *Adv. Mater.* 1999, 11, pp. 1006-1010
150. Correa-Duarte, M. A. Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure / Correa-Duarte, M. A.; Giersig, M.; Liz-Marzan, L. M // *Chem. Phys. Lett.* 1998, 286, pp. 497-501
151. Kobayashi, Y. Preparation of amine-free silica-coated AgI nanoparticles with modified Stöber method / Kobayashi, Y.; Shimizu, N.; Misawa, K.; Takeda, M.; Ohuchi, N.; Kasuya, A.; Konno, M. *Surf. Eng.* 2008, 24, pp. 248-252
152. Rogach, A. L. "Raisin Bun"-Type Composite Spheres of Silica and Semiconductor Nanocrystals / Rogach, A. L.; Nagesha, D.; Ostrander, J. W.; Giersig, M.; Kotov, N. A. // *Chem. Mater.* 2000, 12, pp. 2676-2685
153. Zhu, M. Q. CdSe/CdS/SiO₂ core/shell/shell nanoparticles / Zhu, M. Q.; Han, J. J.; Li, A. D. Q // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2007, 7, pp. 2343-2348
154. Li, T. Preparation of Ag/SiO₂ Nanosize Composites by a Reverse Micelle and Sol-Gel Technique / Li, T.; Moon J.; Morrone, A. A.; Mecholsky, J. J.; Talham D. R.; Adair, J. H. // *Langmuir* 1999, 15, pp. 4328-4334
155. Ung, T. Controlled Method for Silica Coating of Silver Colloids. Influence of Coating on the Rate of Chemical Reactions / Ung, T.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. // *Langmuir* 1998, 14, pp. 3740-3748.
156. Fu, W. Preparation and characteristics of core-shell structure nickel/silica nanoparticles / Fu, W.; Yang, H.; Chang, L.; Li, M.; Bala, H.; Yu, Q.; Zou, G. // *Colloids Surf. A* 2005, 262, pp. 71-75

157. Mazaleyrat, F. Silica coated nanoparticles: Synthesis, magnetic properties and spin structure / Mazaleyrat, F.; Ammar, M.; LoBue, M.; Bonnet, J. P.; Audebert, P.; Wang, G. Y.; Champion, Y.; Hytch, M.; Snoeck, E.J. *Alloys Compd.* 2009, 483, pp. 473-478
158. Wang, G. Preparation of Iron Particles Coated with Silica / Wang, G., Harrison, A. // *Colloid Interface Sci.* 1999, 217, pp. 203-207
159. Zhang, X. F. Synthesis, structure and magnetic properties of SiO₂-coated Fe nanocapsules / Zhang, X. F.; Dong, X. L.; Huang, H.; Lv, B.; Zhu, X. G.; Lei, J. P.; Ma, S.; Liu, W.; Zhang, Z. D. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007, 454455, pp. 211-215
160. G. Kickelbick, D. Hybrid Inorganic–Organic Core–Shell Nanoparticles from Surface-Functionalized Titanium, Zirconium, and Vanadium Oxo Clusters / Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel, E. Moons, *Chem. Mater.*, 2002, 14, pp. 4382–4389
161. L. D. Carlos Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future / L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. d. Z. Bermudez and S. J. L. Ribeiro // *Adv. Mater.*, 2009, 21, pp. 509–534
162. C. Philippot New core–shell hybrid nanoparticles for biophotonics: fluorescent organic nanocrystals confined in organosilicate spheres / C. Philippot, F. Dubois, M. Maurin, B. Boury, A. Prat and A. Ibanez // *J. Mater. Chem.* 2012, 22, pp. 11370–11378
163. J.-J. Wang Synthesis of Monodispersed Wurtzite Structure CuInSe₂ Nanocrystals and Their Application in High-Performance Organic–Inorganic Hybrid Photodetectors J.-J. Wang, Y.-Q. Wang, F.-F. Cao, Y.-G. Guo and L.-J. Wan // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, pp. 12218–12221
164. Palkovits, R. Polymerization of w/o Microemulsions for the Preparation of Transparent SiO₂/PMMA Nanocomposites / Palkovits, R.; Althues, H.; Rumpelcker, A.; Tesche, B.; Dreier, A.; Holle, U.; Fink, G.; Cheng, C. H.; Shantz, D. F.; Kaskel, S. // *Langmuir* 2005, 21, pp. 6048-6053
165. Sertchook, H. Submicron Silica/Polystyrene Composite Particles Prepared by a One-Step Sol–Gel Process / Sertchook, H., Avnir, D. // *Chem. Mater.* 2003, 15, pp. 1690-1694

166. Xie, X. L. Structure-property relationships of in-situ PMMA modified nano-sized antimony trioxide filled poly(vinyl chloride) nanocomposites / Xie, X. L.; Li, R. K. Y.; Liu, Q. X.; Mai, Y. W. *Polymer* 2004, 45, pp. 2793-2802
167. Xu, P. Synthesis of TiO₂-SiO₂/polymer core-shell microspheres with a microphase-inversion method / Xu, P.; Wang, H.; Lv, R.; Du, Q.; Zhong, W.; Yang, Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2006, 44, pp. 3911-3920
168. Jones, D. N. *Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 3. Selenium, Silicon, Boron, Compounds*, Pergamon Press: London, 1979
169. Патент РФ № 2592061 Натрийокси(аминопропил)диалкоксисиланы и способ их получения / Музафаров А.М., Мигулин Д.А., Миленин С.А., 2016
170. Migulin D. Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes 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
171. RU 2574381 Сверхразветвленные полиалкоксиметилсилсесквиоксаны и способ их получения / Музафаров Азиз Мансурович, Мешков Иван Борисович, Бычкова Александра Александровна, Василенко Наталия Георгиевна Тебенева Надежда Андреевна, 2013
172. Casseday P. Richers Insights into the Hydrolytic Polymerization of Trimethoxymethylsilane. Crystal Structure of (MeO)₂MeSiONa / Casseday P. Richers, Jeffery Bertke, Thomas B. Rauchfuss // *Inorg. Chem.* 2016, 55, pp. 5744-5746
173. M. Maric, C.W. Macosko, *SPE/ANTEC 1999 Proceedings (Society of Plastics Engineers Annual Technical Conference and Exhibit//Antec)* // CRC Press; 1 edition, 1999, pp. 2786-2790
174. S. Altmann and J. Pfeiffer The Hydrolysis/Condensation Behaviour of Methacryloyloxyalkylfunctional Alkoxysilanes: Structure-Reactivity Relations / S. Altmann and J. Pfeiffer // *Monatshefte für Chemie* 2003, 134, pp. 1081-1092
175. Holter, D. Degree of branching in hyperbranched polymers / Holter, D.; Burgath, A.; Frey, H. *Acta Polym.* 1997, 48, pp. 30-35

176. Brus, J. ^{29}Si -NMR study of distribution of oligomers in polycondensation of tetraethoxysiloxane / Karhan, J.; Kotlik, P. // *Collect. Czech. Chem. Commun.* - 1996, 61, pp. 691-703
177. Pouxviel, J. C. NMR study of the sol/gel polymerization / Boilot, J. P.; Beloeil, J. C.; Lallemand, J. Y. // *J. Non-Cryst. Solids* - 1987, 89, pp. 345-360
178. Marsmann, ^{29}Si -NMR - untersuchungen an polykieselsäureestern / H. C.; Meyer, E.; Vongehr, M.; Weber, E. F. // *Macromol. Chem.* 1983, 184, pp. 1817 – 1822
179. M. Guibergia-Pierron and G. Sauvet «Heterofunctional condensation of alkoxy silanes and silanols - I. synthesis of definite polysiloxane networks» / *Eur. Polym. J.* 1992, 28, 1, pp. 29-36
180. Патент РФ № 2574381 Кремнийорганические наногели с модифицированной поверхностью и способ их получения / Музафаров А.М., Мигулин Д.А., Мешков И.Б., Калинина А.А., Василенко Н.Г., 2015
181. Andrey S. Zhiltsov Synthesis and Characterization of Organo-Inorganic Nanoobjects Based on Hyperbranched Polyethoxysiloxanes / Andrey S. Zhiltsov, Konstantin L. Boldyrev, Olga B. Gorbatsévitch, Valentina V. Kazakova, Nina V. Demchenko, Georgiy V. Cherkaev, Aziz M. Muzafarov // *Silicon* 2015, 7, pp.165–176
182. Egorova E Polycondensation of alkoxy silanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes / Egorova E, Vasilenko N, Demchenko N and Tatarinova E, *Doklady Chemistry* 2009, 424, pp. 15-18
183. 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
184. 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;

185. Dodgson, K. Studies of Cyclic and Linear Poly(dimethylsiloxanes): 1. Limiting Viscosity Number-Molecular Weight Relationships / Dodgson, K.; Semlyen, J. A.; Polymer 1977, 18, pp.1265-1268
186. Amirova, A. Temperature Dependence of the Hydrodynamic and Conformational Properties of Hyperbranched Polycarbosilanes/ Amirova, A.; Sheremetyeva, N.; Filippov A. // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2013, 18, pp. 339–345
187. Simonova, M., Conformation of the Linear-Dendritic Block Copolymers of Hyperbranched Polyphenylenegermane and Linear Poly(methylmethacrylate) / Simonova, M., O. Zamyshlyayeva, O.; A. Simonova, A.; Filippov A. // Int. J. Polym. Anal. Charact, 2015, 20, pp. 223–230
188. T. Carothers Silicon-based Stars, Dendrimers and hyperbranched polymers / T. Carothers, L. Mathias // Advances in Dendritic Macromolecules 1995, 2, pp. 101-121
189. Frey H. Silicon-Based Dendrimers / H. Frey, C. Schlenk // Dendrimers II: Architecture, Nanostucture and Supramolecular Chemistry 2000, 210, pp. 70-123
190. G. Uccello-Barretta A new platinum vapor-derived highly efficient hydrosilylation catalyst: NMR structural investigation / G. Uccello-Barretta, F. Balzano, C. Evangelisti, P. Raffa, A. Mandoli, S. Nazzi and G. Vitulli // J. Organomet. Chem. 2008, 693, pp. 1276-1282.
191. Prasad B.L.V. Gold Nanoparticles as Catalysts for Polymerization of Alkylsilanes to Siloxane Nanowires, Filaments, and Tubes / B.L.V. Prasad, S.I. Stoeva, C.M. Sorensen, V. Zaikovski and K.J. Klabunde // J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, pp. 10488-10489
192. Суздаев И.П. Электронные и магнитные свойства кластерных наноконкомпозитов на основе Fe-Au, приготовленных бинарным металло-паровым синтезом / И.П.Суздаев, Ю.В.Максимов, АЮ. Васильков, А.В.Наумкин, В.Л.Подшибихин, И.О.Волков // Российские нанотехнологии 2008, т.3, № 1-2, с. 76-81
193. Laurent S. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications / S.

Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C.Robic, L.V. Elst and R.N. Muller // Chem. Rev. 2008, 108, pp. 2064-2110

194. J. Schneider Metallorganic Routes to Nanoscale Iron and Titanium Oxide Particles Encapsulated in Mesoporous Alumina: Formation, Physical Properties, and Chemical Reactivity / J. Schneider, N. Czap, J. Hagen, J. Engstler, J. Ensling, P. Gütlich, U. Reinöehl, H. Bertagnolli, F. Luis, L. J. de Jongh, M. Wark, G. Grubert, G. L. Hornyak and R. Zanoni // Chem. Eur. J., 2000, 6, 4305-4321.

195. Easom K.A. Nanoscale magnetic particles. New methods to surface protected metallic and immiscible bimetallic clusters/particle / K.A. Easom, K.J.Klabunde, C.M. Sorensen and G.C. Hadjipanayis // Polyhedron, 1994, 13, pp. 1197-1223

196. Vasilkov A.Y. An XPS study of the synergetic effect of gold and nickel supported on SiO₂ in the catalytic isomerization of allylbenzene / A.Y.Vasilkov S.A.Nikolaev, V.V.Smirnov, A.V.Naumkin, I.O.Volkov, V.L.Podshibikhin // Mendeleev Communication 2007, 17, pp. 268-270

197. Vasilkov A.Y. XPS/TEM characterisation of Pt[BOND]Au/C cathode electrocatalysts prepared by metal vapour synthesis / A.Y. Vasilkov, A.V. Naumkin, I.O. Volkov, V.L. Podshibikhin, G.V. Lisichkin, A. R. Khokhlov // Surf. Interface Anal. 2010, v. 42, pp. 559-563

198. Vasilkov A.Y. Development of new hybrid materials, based on the iron nanoparticles, stabilized with the functional “core-shell” structured polyorganosilsesquioxane / A.Y. Vasilkov, D.A. Migulin, A.V. Naumkin, O.A. Belyakova, Y.V. Zubavichus, S.S. Abramchuk, Y.V. Maksimov, S.V. Novichikhind and A.M. Muzafarov // Mendeleev Commun. 2016, 26, pp. 187–190

199. Asirvatham V.S. Metal Atom Synthesis and Structure of (eta.6-Toluene)bis(trichlorosilyl)iron Dihydride: An Unusual Iron(IV) Complex / V.S. Asirvatham, Z. Yao and K.J. Klabunde // J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, pp. 5493-5494

200. Yao Z. Unusual Iron (IV) Complexes: Metal Atom Syntheses and Studies of (eta.6-arene)Fe(H)₂(SiCl₃)₂ (Arene = Benzene, Toluene, p-Xylene) / Z. Yao, K. J. Klabunde and A. S. Asirvatham, Inorg. Chem., 1995, 34, pp. 5289-5294

201. Schneider J.J. Hydroxo Hydrido Complexes of Iron and Cobalt (Sn–Fe–Sn, Sn–Co–Sn): Probing Agostic Sn---H–M Interactions in Solution and in the Solid State / J.J. Schneider, J. Hagen, N. Czap, C. Krüger, S. A. Mason, R. Bau, J. Enslin, P. Gülich and B. Wrackmeyer // *Chem. Eur. J.* 2000, 6, pp. 625-635
202. Sun T. Silver clusters and chemistry in zeolites / Sun T, Seff K. // *Chem Rev.* 1994, 94, pp.857–870
203. Xiong D *Chem Commun (Camb)* / Xiong D, Chen M, Li H // 2008, 7, pp. 880-882
204. Reddy G.A Nanosilver review / Reddy G.A., Joy J.M., Mitra T, Shabnam S, Shilpa T. // *Int J Advanc Pharm.*, 2012, 2, pp. 9–15
205. Штерн Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии / Штерн, Тиммонс // М.: Мир, 1974.
206. S. Аyyappa et al. Nanoparticles of Ag, Au, Pd, and Cu produced by alcohol reduction of the salts / S. Аyyappa et al. // *J. Mater. Res.*, 12, pp. 398-401