

*На правах рукописи*

**Темников Максим Николаевич**



**Синтез и свойства новой ациклической формы  
полифенилсилсесквиоксана и его производных на базе  
бесхлорной мономерной платформы**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2017

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

**Научный руководитель:****Музафаров Азиз Мансурович**

доктор химических наук, акад. РАН, директор  
ФГБУН «Институт элементоорганических  
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», Москва

**Официальные оппоненты:****Лахтин Валентин Георгиевич**

доктор химических наук, начальник лаборатории  
германийорганических соединений, ГНЦ РФ  
«Государственный научно-исследовательский  
институт химии и технологии  
элементоорганических соединений», Москва

**Иванов Павел Владимирович**

доктор химических наук, профессор кафедры  
химии и технологии элементоорганических  
соединений имени К.А. Андрианова, ФГБОУ ВО  
«Московский технологический университет»,  
Москва

**Ведущая организация:****ФГБУН «Институт катализа им. Г.К. Борескова  
СО РАН», Новосибирск**

Защита состоится в 11 ч. «\_\_» июня 2017 г на заседании диссертационного совета  
Д 002.085.01 в ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.  
Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБУН Институт  
синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института:  
[www.ispm.ru/diss-council.html](http://www.ispm.ru/diss-council.html). Текст автореферата размещён на сайте ВАК при  
Министерстве образования и науки Российской Федерации.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2017 г

Ученый секретарь  
диссертационного совета



кандидат химических наук  
Бешенко М. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования.

Настоящее время характеризуется очень высокими темпами научно-технического прогресса. Отрасли промышленности требуют все новые и новые материалы, заметно превосходящие уже известные по своим свойствам. Основными составляющими таких материалов, безусловно, являются полимеры. Этот факт делает химию высокомолекулярных соединений одним из востребованных разделов науки. В этой связи поиск новых методов синтеза полимеров представляется безусловно актуальной задачей. Одним из подходов к созданию новых полимеров является создание новых архитектурных форм при сохранении химического состава уже известных образцов. Таким образом появились молекулярные щетки, лестничные полимеры, дендримеры, многолучевые звезды и сверхразветвленные полимеры (СРП), имеющие близкие по составу, но принципиально отличающиеся по структуре известные аналоги. Такие соединения представляют большой интерес благодаря сочетанию простоты их получения с комплексом уникальных свойств. Новые архитектурные формы позволили «вдохнуть новую жизнь» в такие широко известные объекты как полиэтиленгликоли, полиизоцианаты, полиарилены и др. В связи с этим безусловно интересными объектами являются сверхразветвленные органосилсесквиоксаны.

Полиорганосилоксаны - первые коммерческие кремнийорганические соединения, которые благодаря своим качествам, присущим органическим и неорганическим полимерам, нашли широкое применение в промышленности и быту. Среди органосилсесквиоксанов особое место занимают фенилсилсесквиоксаны (ПФС). Эти соединения все больше привлекают внимание исследователей как у нас в стране, так и за рубежом. Такое положение обусловлено как практической, так и фундаментальной составляющей. Присутствие фенильного заместителя у атома кремния придает им повышенную термо- и термоокислительную стабильность, радиационную и электростойкость, высокий показатель преломления, что, безусловно, имеет большую прикладную значимость. С другой стороны, ПФС обладают уникальной среди органосилоксанов склонностью к образованию регулярных полициклических структур, что открывает дополнительные возможности с точки зрения изучения взаимосвязи структура - свойства. Таким образом, расширив «линейку» сверхразветвленных полиорганосилсесквиоксанов путем введения в этот ряд фенил-замещенных структур, удастся получить полимерную систему известного состава, уже обладающую ценным комплексом свойств, с новыми физико-химическими параметрами, выходящими за рамки

достигнутого уровня. Решение такой задачи имеет и важную фундаментальную составляющую, поскольку позволит оценить различия между ациклическими и полициклическими формами полифенилсилсесквиоксана и, следовательно, внести вклад в решение задачи структура - свойства для этой группы объектов.

Имея в виду серьезные практические перспективы этих объектов, нужно учитывать современные экономические и экологические требования к производству данных полимеров, начиная от элементарного кремния и заканчивая синтезом сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. Соблюдение этих требований на каждой стадии, от синтеза мономеров до переработки полимеров, позволит перевести эту область химии силиконов на полностью бесхлорную платформу, что соответствует современным тенденциям.

**Цель работы:** Синтез и исследование свойств сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана на базе бесхлорной мономерной платформы.

В основные задачи работы входило:

- 1) Разработка оптимального варианта осуществления прямого синтеза алкоксисиланов на основе сравнительного анализа известных подходов;
- 2) Изучение путей синтеза ациклического полифенилсилсесквиоксана и выбор наиболее эффективного среди них;
- 3) Получение полициклических наночастиц на основе сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана с регулируемым соотношением ядро/оболочка и возможностью модификации периферийного слоя;
- 4) Исследование свойств полученных объектов, а также иллюстрация возможного практического применения.

**Научная новизна и практическая ценность работы.**

В ходе работы впервые было проведено сравнительное исследование различных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов. Было показано, что наиболее перспективным для реализации в промышленности является газофазный метод синтеза. Он отличается высокой производительностью, простотой аппаратного оформления и модернизационным потенциалом. Продемонстрировано влияние УФ – излучения на процесс прямого синтеза алкоксисиланов. Его использование приводит к стационарности процесса, а метиленовые сигналы, детектируемые в высокомолекулярных продуктах реакции, указывают на активацию радикальных процессов.

Была получена новая ациклическая форма полифенилсилсесквиоксана на основе нейтрализации фенилдиалкоксисиланолята натрия и последующей конденсации Si-OH и Si-OAlk групп. Проведено исследование факторов, таких как скорость введения уксусной кислоты, температуры и природы алкокси- групп, влияющих на образование сверхразветвленного полифенил(алкокси)силоксана. Показано, что снижение скорости нейтрализации приводит к получению более высокомолекулярного продукта.

Было установлено, что конденсация  $\text{PhSiH}(\text{O}i\text{-Pr})_2$  в условиях реакции Пирса – Рубинштейна приводит к образованию линейных полифенил(пропокси)силоксанов вместо ожидаемых сверхразветвленных систем, учитывая тот факт, что исходное соединение является мономером АБ<sub>2</sub> - типа, удовлетворяющим условию Флори.

В рамках концепции «макромолекула-частица» на основе синтезированных сверхразветвленных полифенил(этоксисилоксанов был получен ряд функциональных и нефункциональных производных как ациклического строения, так и наногелей с плотным полициклическим ядром с молекулярными массами от 1000 до 8000. При этом, изменяя природу периферийных групп или плотность сшивки ядра, можно регулировать в широких пределах такие физические свойства полученных продуктов, как температура стеклования (от -58 °С и до 104 °С) и энергия активации вязкого течения (от 40 до 195 кДж/моль) .

В качестве возможного практического применения полученных соединений было изучено их использование в качестве сшивающих агентов в составе полимерных композиций на основе диметилсилоксановых и метилфенилсилоксановых олигомеров. Показано, что использование нового сшивающего агента приводит к повышению физико-механических свойств и показателя преломления прозрачных силоксановых композиций, перспективных для применения в светотехнических устройствах.

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в постановке цели и задач исследования, разработке подходов к их решению, непосредственном проведении экспериментов по синтезу мономеров и полимеров, а также анализе и обобщении полученных результатов, их оформлении в виде научных публикаций и докладов.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР, ИК-спектроскопии, ГЖХ, ГПХ.

Отдельные материалы диссертации представлены на Международной конференции «2013-9th International Workshop on Silicon-based Polymers», Москва 2013; Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014», Москва 2014; Международной конференции «ISOS XVII, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry», Берлин 2014; V Всероссийской с международным участием конференции и школе для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область 2015; VI Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область 2016.

### **Публикации**

По результатам работы опубликованы 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и 5 тезисов докладов на научных конференциях

### **Объем и структура работы**

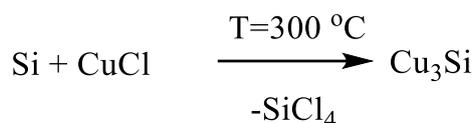
Диссертационная работа изложена на 158 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Библиография насчитывает 179 литературных источников.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **1. Разработка перспективного варианта осуществления прямого синтеза алкоксисиланов на основе сравнительного анализа известных подходов**

На первом этапе диссертационной работы было необходимо определить наиболее перспективный вариант проведения прямого синтеза алкоксисиланов путем сравнения и совершенствования известных из литературы подходов. Для объективной оценки было важно, чтобы все основные факторы, оказывающие влияние на ход процесса: соотношение исходных компонентов, подготовка контактной массы, температура процесса и тип используемого спирта, оставались неизменными, а варьировался только сам метод проведения процесса. В качестве исходных компонентов были использованы металлический кремний торговой марки КР-1 (98%, 140 мкм) и хлорид меди (I) (97%,

Aldrich). Подготовку контактной массы осуществляли путем химической реакции между кремнием и хлоридом меди (Рис. 1):



**Рисунок 1:** Схема реакции взаимодействия кремния с хлоридом меди (I)

Реакция протекала при температуре 300 °С в токе аргона. Соотношение реагентов - 5/1.

Подготовленную контактную массу помещали в реактор одного из представленных в Таб. 1 типа. Реакция протекала при температуре 270 °С в соответствии с уравнением (Рис. 2). В качестве спирта использовались метанол и этанол.



**Рисунок 2:** Схема реакции прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов

Основные параметры процесса, такие как конверсия кремния и селективность по продуктам реакции рассчитывались по следующим формулам (Рис. 3):

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{n(\text{HSi(OAlk)}_3) + n(\text{Si(OAlk)}_4)}{n(\text{Si загруженного})} * 100\%$$

$$\text{Селективность (\%)} = \frac{g \text{ HSi(OAlk)}_3}{\sum g \text{ всех продуктов}} * 100\%$$

$$g = \text{массовая доля продукта по ГЖХ}$$

**Рисунок 3:** Формулы расчета основных параметров процесса

Результаты экспериментов представлены в Таб. 1. Как видно из таблицы, прямой синтез алкоксисиланов был проведен в пяти различных вариантах. При сравнении двух основных типов процесса видно, что жидкофазный вариант (1 в Таб. 1) отличается высокой конверсией кремния и высокой селективностью по HSi(OAlk)<sub>3</sub>. Кроме того, процесс слабо чувствителен к эффекту масштабирования. Тем не менее к минусам такого варианта проведения прямого синтеза можно отнести низкую интенсивность и, как следствие, низкую производительность, а также необходимость использования высококипящего растворителя, что требует более сложного аппаратного оформления.

Газофазный процесс – значительно более простой в плане аппаратного оформления и характеризуется большей производительностью. Селективность смещена в сторону образования тетраметоксисилана, однако среди продуктов реакции был детектирован и метилтриметоксисилан. Его образование возможно из-за дегидратации спирта, приводящей к появлению в системе воды и, как следствие, высокомолекулярных соединений. Кроме этого процесс является чувствительным к масштабированию. Из литературы известно, что введение в реакцию алкилхлорида позволяет сместить селективность в сторону образования гидрид-содержащего продукта. Наши эксперименты показали, что этот факт действительно имеет место. При введении небольших количеств метилхлорида в реактор газофазного типа селективность практически полностью смещалась в сторону образования триалкоксисилана.

Особый интерес представляло изучение воздействия на прямой синтез алкоксисиланов УФ - излучения. Было найдено, что УФ - излучение оказывает значительное влияние на реакцию кремния со спиртом. Процесс становился более стабильным, содержание продуктов реакции в отбираемых по ходу реакции пробах было постоянным, при исчерпании кремния процесс резко останавливался. Кроме этого, в высокомолекулярных продуктах было детектировано наличие метиленовых фрагментов, что говорит об активации радикальных процессов.

Еще одним вариантом осуществления прямого синтеза был жидкофазный процесс при повышенном давлении. Было найдено, что в таком варианте проведения достигается высокая конверсия кремния. Процесс селективен в сторону образования тетраалкоксисилана, что говорит о последовательности образования три- и тетраалкоксисилана, т.е. первоначально образовавшийся триалкоксисилан далее реагирует со спиртом, образуя тетраалкоксисилан.

Таким образом, на первом этапе работы был сделан вывод о том, что среди методов проведения прямого синтеза наиболее перспективным оказывается газофазный вариант, имеющий более высокую производительность, а также возможности дальнейших модификаций. Полученный этим методом тетраалкоксисилан затем можно перевести в фенилтриалкоксисилан – основной прекурсор ациклической формы полифенилсилсесквиоксана – посредством реализованного в промышленности метода магнийорганического синтеза.

**Таблица 1:** Сравнение способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов

№	Метод	Производительность	Сложность аппаратурного оформления	Конверсия кремния	Селектив- ность HSi(OAlk) <sub>3</sub> / MeSi(OAlk) <sub>3</sub> / Si(OAlk) <sub>4</sub> , %	Наличие высокомолекулярных продуктов	Чувствительность к масштабированию
1	Жидкофазный	Низкая	Высокая	Высокая	95/0/5	нет	Низкая
2	Газофазный	Высокая	Низкая	Средняя	15/7/78	есть	Высокая
3	Газофазный с MeCl	Высокая	Низкая	Средняя	94/0/6	есть	.*
4	Газофазный с воздействием УФ - излучения	Высокая	Высокая	Высокая	20/5/75	есть***	.*
5	При повышенном давлении	Низкая	Низкая	Высокая	0/0/100	нет	.*

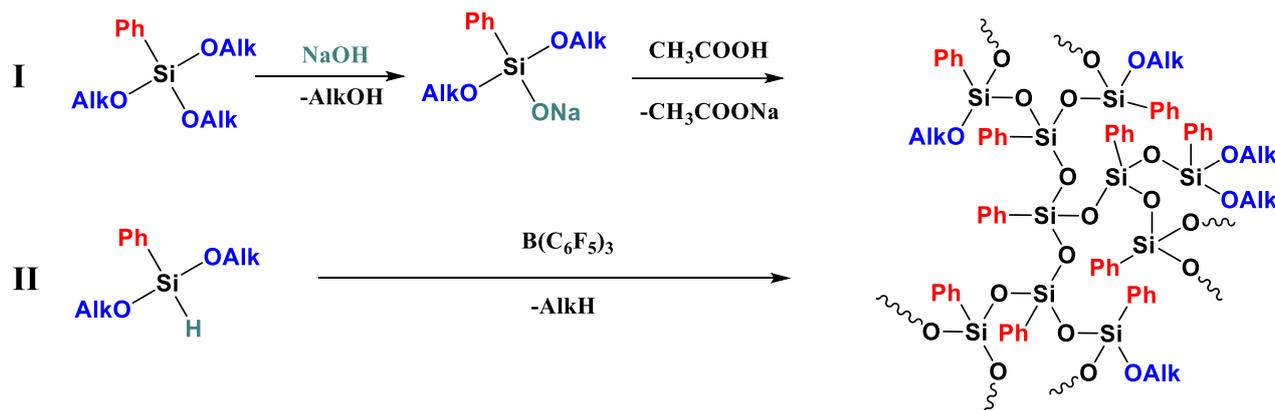
\* - эффект масштабирования не проверялся

\*\* - высокая производительность в сочетании с стационарностью процесса

\*\*\* - В продуктах обнаружены сигналы, соответствующие метиленовым мостикам

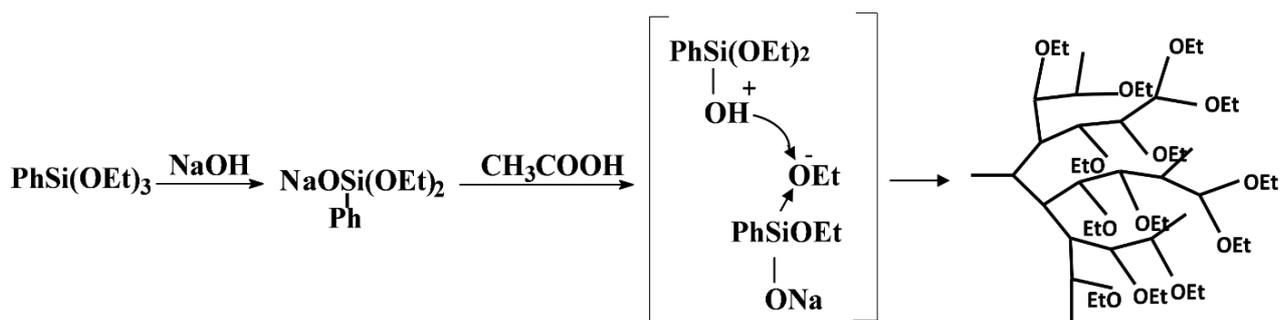
## 2. Изучение методов синтеза ациклического полифенилсилсесквиоксана

На втором этапе диссертационной работы был осуществлен синтез полифенилсилсесквиоксана ациклического строения двумя способами, каждый из которых основан на поликонденсации мономера АВ<sub>2</sub> – типа. Первый предполагает нейтрализацию фенилдиалкоксисиланолята натрия (I Рис. 4) с последующей поликонденсацией фенилдиалкоксисиланола. Второй заключается в каталитической конденсации фенилдиалкоксисилана по реакции Пирса – Рубинштейна (II Рис. 4).



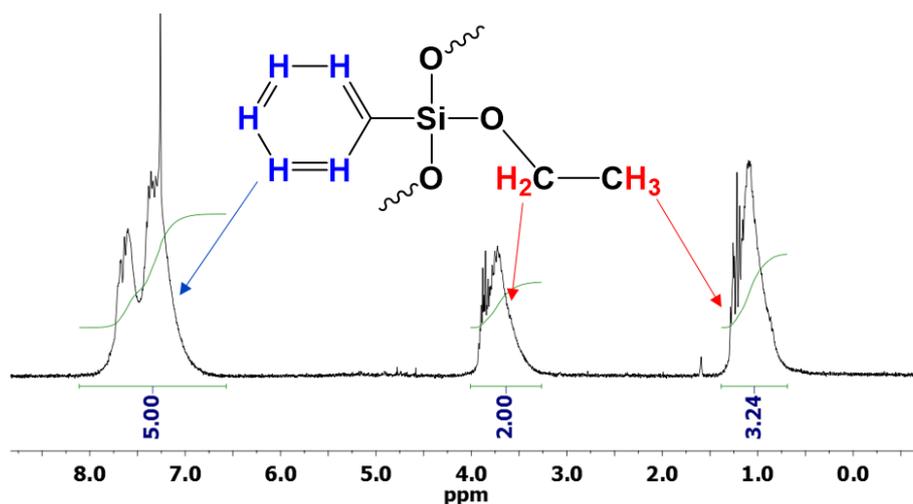
**Рисунок 4:** Два возможных пути получения ациклической формы ПФС, I – нейтрализация фенилдиэтоксисиланолята натрия, II – реакция Пирса –Рубинштейна

При реализации первого подхода сверхразветвленный полифенил(этокси)силоксан (СРПФЭОС) образуется из фенилдиэтоксисиланолята натрия в соответствии с механизмом, приведенным на Рис. 5.



**Рисунок 5:** Механизм образования СРПФЭОС

Определяющим этапом реакции является взаимодействие образовавшегося при нейтрализации силанола с активированной алкокси - группой в составе еще не прореагировавшего силанолята натрия. Полученное таким образом соединение – прозрачная низковязкая жидкость с ММ = 600 а.е.м.. Из спектра <sup>1</sup>H-ЯМР (Рис. 6) видно, что интегральные интенсивности фенильных и этоксильных групп имеют соотношение 1/1, что говорит о стехиометрическом протекании гетерофункциональной конденсации между Si-OH и Si-OAlk группами.

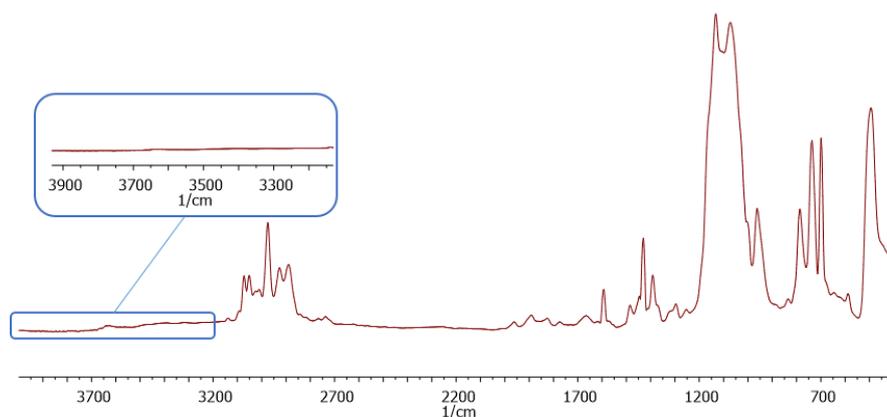


**Рисунок 6:**  $^1\text{H}$ -спектр ЯМР (растворитель  $\text{CDCl}_3$ ) сверхразветвленного полифенил(этоксисилоксана), полученного на основе продуктов нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия

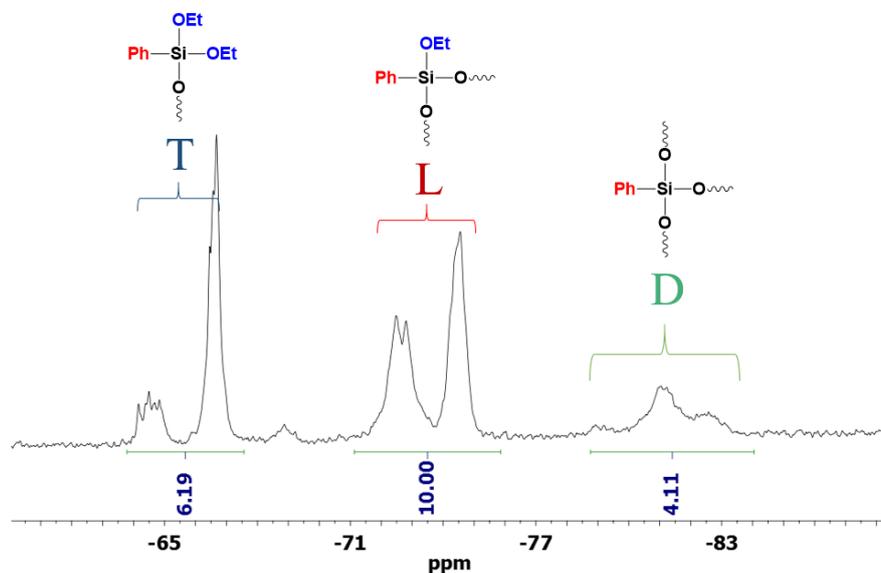
Из данных ИК спектроскопии (Рис. 7) следует, что в полученных продуктах отсутствуют сигналы, соответствующие полосе поглощения Si-OH групп ( $3300\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о исчерпывающем прохождении гетерофункциональной конденсации. По данным спектра  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР (Рис. 8) полученное вещество обладает тремя типами атомов кремния, причем максимальной интенсивностью обладает сигнал, относящийся к атому кремния в составе звена  $-\text{[PhSi(OCH}_2\text{CH}_3)\text{-O]}-$ . Сигналы, соответствующие моно- и три-замещенным атомам кремния  $-\text{[PhSi-O]}_{1.5}-$  и  $-\text{[PhSi(OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{-O]}-$ , имеют схожую интенсивность, что коррелирует с данными спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР. То есть, структура продукта поликонденсации имеет высокофункциональную сверхразветвленную структуру, содержащую фенилсилесквиоксанные дендритные звенья (D), терминальные фенилдиэтоксисилильные звенья (Т) и линейные фенил(этоксисилильные звенья (L - линейные). Соотношение их количества, то есть степень ветвления полимера, является значимой характеристикой продукта, определяющей такие параметры, как температура стеклования, механическая прочность, вязкость растворов и расплавов, способность к инкапсулированию мономерных соединений. Количественно степень ветвления полимера определяют, как отношение суммы «идеальных» силесквиоксанных и концевых звеньев к общему числу звеньев в полимере. Для регулярной структуры дендримера степень ветвления равна 1, для более дефектных сверхразветвленных структур – обычно не превышает 0,7. Для полученных полимеров это значение составляет 0,5.

Так как в ходе прямого синтеза алкоксисиланов возможно получать как, тетраметокси- так и тетраэтоксисилан, принципиальным представилось исследование

влияние типа алкокси-группы при нейтрализации силанолята натрия на структуру образующегося продукта. Было найдено, что как в случае этокси-, так и в случае метокси-функциональных силанов образуются полифенилалкоксисилоксаны сверхразветвленного строения.



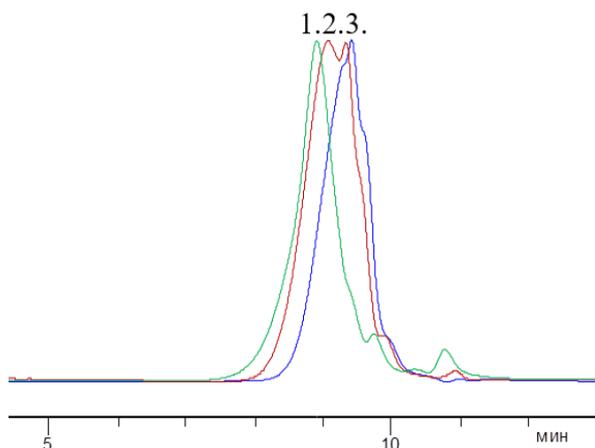
**Рисунок 7:** ИК спектр (растворитель  $CCl_4$ ) сверхразветвленного полифенил(этокси)силоксана, полученного на основе фенилдиэтоксисиланолята натрия



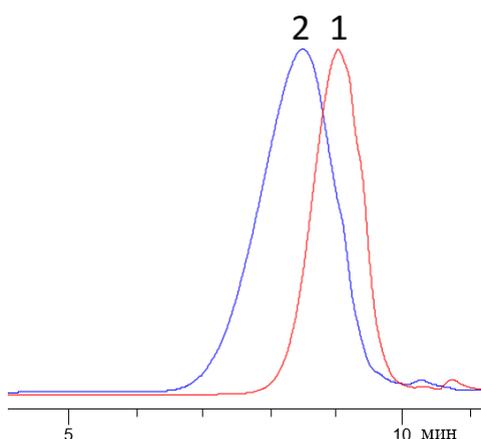
**Рисунок 8:**  $^{29}Si$ -ЯМР спектр (растворитель  $CDCl_3$  с добавлением  $Cr(AcAc)_3$ ) продукта нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия, где Т – терминальный, L – линейный и D – дендритный тип звеньев

Далее было исследовано влияние условий нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия на характеристики полученных СРПЭОС. Было найдено, что при увеличении времени введения уксусной кислоты ММ продукта растёт с 600 до 1000 а.е.м. (Рис. 9), что подтверждает приведенный выше механизм поликонденсации, так как замедление скорости введения уксусной кислоты увеличивает

время существования фенилдиэтоксисиланолята натрия. Понижение температуры процесса приводит к аналогичному результату (Рис. 10) – увеличению молекулярной массы образующегося продукта. Такой результат также можно объяснить тем, что при пониженной температуре скорость нейтрализации невелика, и в системе присутствует избыток активированных Si-OAlk в составе  $\text{PhSi}(\text{OEt})_2\text{ONa}$ , что приводит к получению продуктов с большей молекулярной массой.



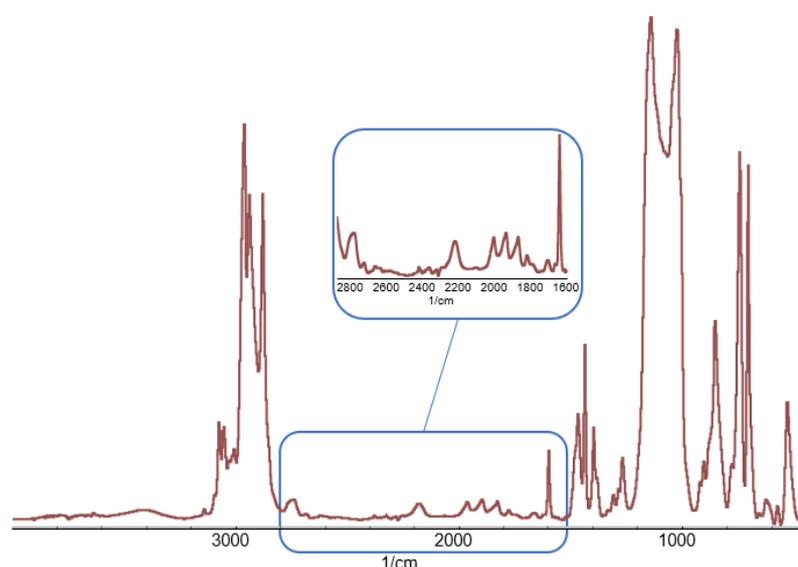
**Рисунок 9:** Кривые ГПХ полученных СРПЭОС при скорости введения уксусной кислоты: 1) 0,02 мл/мин ММ – 1000; 2) 0,23 мл/мин ММ – 800; 3) введение кислоты сразу в полном количестве ММ – 600



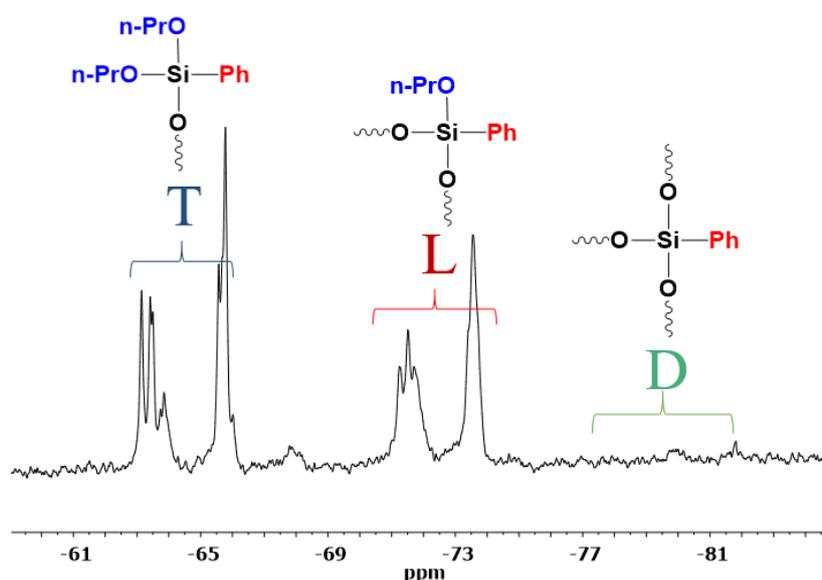
**Рисунок 10:** Кривые ГПХ полученных СРПЭОС при 60 °С ММ – 900, при 0 °С ММ – 1500

Для реализации второго подхода (II Рис. 4) к синтезу ациклической формы ПФС в качестве исходного мономера выступал фенилдипропоксисилан. Анализ продуктов реакции Пирса - Рубинштейна показал, что ММ полученного продукта составляет 1000 а.е.м. Из данных ИК-спектроскопии (Рис. 11) следует, что в продукте реакции не остается

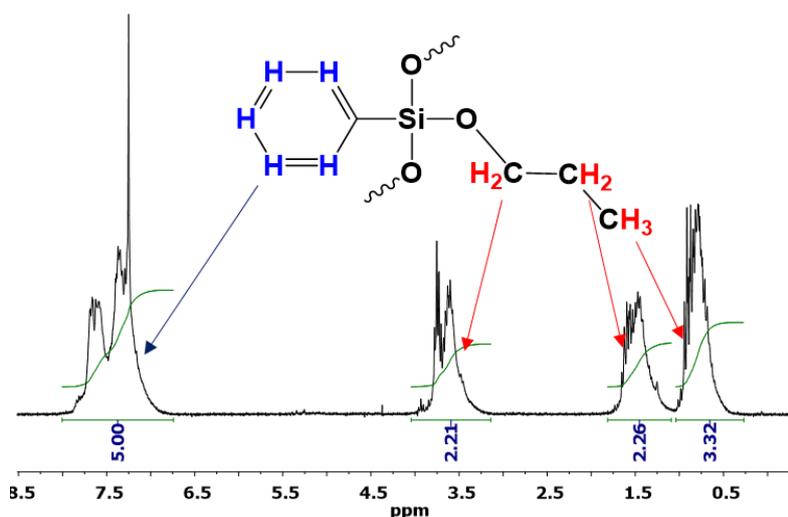
гидридсилильных групп, так как сигналы, соответствующие полосе поглощения Si-H групп ( $2100-2250\text{ см}^{-1}$ ) практически отсутствуют. Это свидетельствует о полном протекании реакции в выбранных условиях. Однако из спектра  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР (Рис. 12) видно, что образовавшийся полимер не содержит дендритных звеньев и состоит только из линейных фенилпропоксисилокси- и терминальных фенилдипропоксисилокси- звеньев. Это в сочетании с данными  $^1\text{H}$ -ЯМР (Рис. 13), из которых следует завышенное количество пропокси- групп, т.е. избыток терминальных звеньев, свидетельствует о получении линейного продукта, что является нетривиальным результатом для такого процесса, а полученный линейный фенилпропоксисилоксан представляет собой новый перспективный полифункциональный полимер.



**Рисунок 11:** ИК спектр (растворитель  $\text{CCl}_4$ ) – продуктов реакции Пирса – Рубинштейна



**Рисунок 12:**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектр (растворитель  $\text{CDCl}_3$  с добавлением  $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$ ) – продуктов реакции Пирса - Рубинштейна



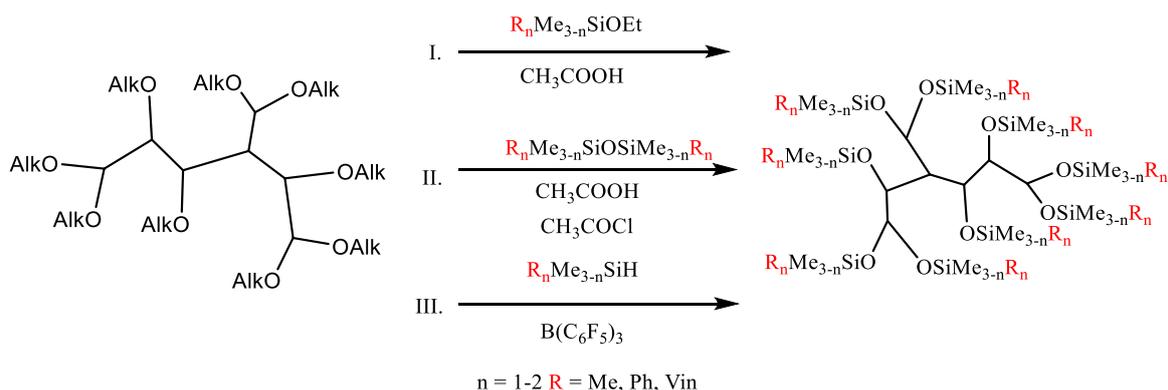
**Рисунок 13:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр (растворитель  $\text{CDCl}_3$ ) – продуктов реакции Пирса - Рубинштейна

Таким образом, второй способ не приводит к получению сверхразветвлённого продукта, однако образование линейного полимера из мономера  $\text{AB}_2$  - типа является интересным результатом.

В связи с тем, что СРПФС образовывался лишь по первому способу, дальнейшие исследования были направлены на получение, анализ и последующее применение производных на основе полимеров, полученных этим способом.

### 3. Получение полициклических наночастиц на основе сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана с регулируемым соотношением ядро/оболочка и возможностью модификации периферийного слоя

Наличие большого количества функциональных алкокси - групп в составе СРПЭОС определяет возможность их модификации с получением различных нефункциональных сверхразветвленных полимеров, которую можно проводить тремя различными способами (Рис. 14):



**Рисунок 14:** Схема модификации СРПЭОС путем замещения алкокси - групп

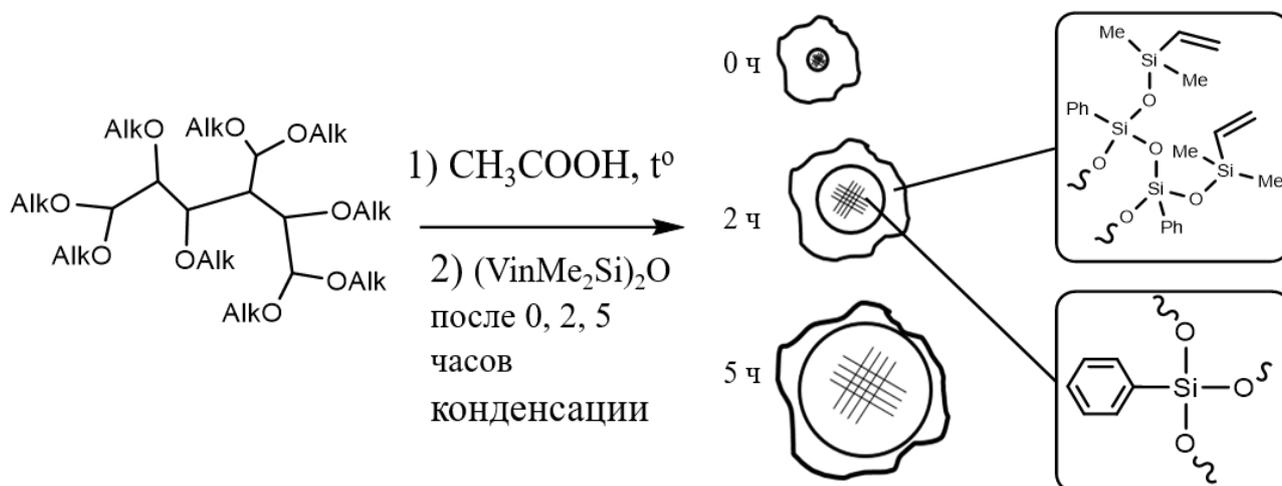
I и II (Рис. 14) – традиционные для данных объектов способы и подразумевают замещение алкокси- групп в условиях активной среды, представляющей собой безводную уксусную кислоту. Однако получение истинно ациклической структуры возможно лишь по способу III, в котором триорганосилан замещает алкокси- группы в условиях реакции Пирса - Рубинштейна. Таким образом были получены СРПФС с различными терминальными группами. Исследование физических свойств синтезированных образцов показало, что природа концевых групп оказывает значительное влияние на температуру стеклования и термостабильность. Температура стеклования при переходе от триметилсилильной к метилдифенильной увеличивается на 60 °С. Термостабильность повышается от 220 до 375 °С соответственно (Таб. 2):

**Таблица 2:** Физические свойства полученных СРПФС

Концевая группа	ММ*	T <sub>c</sub> , °С	T 5% масс потерь, °С
Me <sub>3</sub> SiO-	1100	-58.00	220
VinMe <sub>2</sub> SiO-	1000	-49.00	250
MePh <sub>2</sub> SiO-	1000	2.50	375

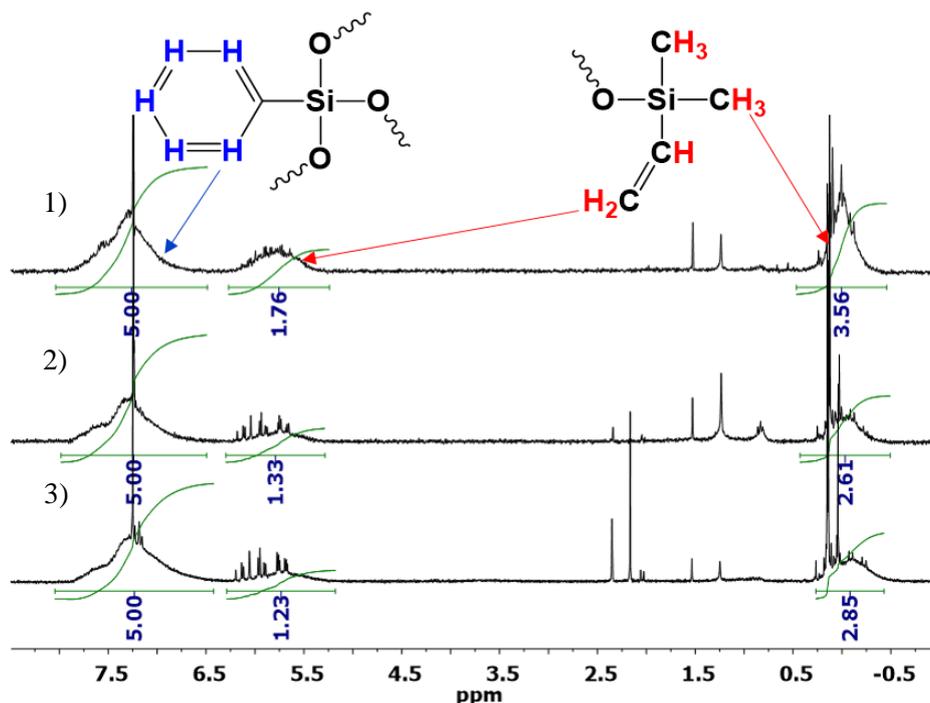
\*- по полистирольным стандартам

Универсальность полученных объектов заключается в возможности модификации не только периферийных концевых групп, но и внутримолекулярной циклизации самого ядра сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. При этом регулирование соотношений этих реакций в общем процессе формирования конечной структуры определяет соотношение ядра и оболочки формируемых объектов. Основным фактором, влияющим на этот параметр, является время конденсации в уксусной кислоте до добавления блокирующего агента (Рис. 15).

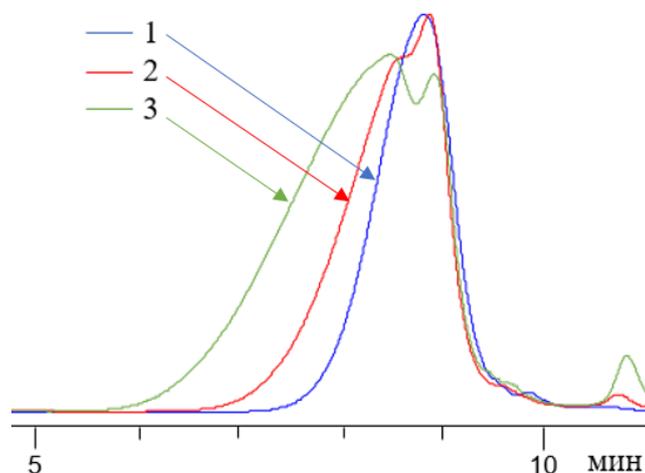


**Рисунок 15:** Схема получения ПФС - наногелей

Таким способом были получены так называемые "наногели" с различным соотношением ядро/оболочка. Из спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР (Рис 16) видно, что увеличение времени конденсации в уксусной кислоте приводит к увеличению доли ядра в этом соотношении, что связано с получением полимера с более плотной сшивкой. Анализ данных ГПХ (Рис. 17) полученных продуктов говорит о том, что увеличение времени конденсации в уксусной кислоте до добавления блокирующего агента также приводит к увеличению молекулярной массы наногеля.



**Рисунок 16:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектры полученных при различном времени конденсации наногелей перед введением блокирующего агента: 1) 0 ч., 2) 2 ч., 3) 5 ч.



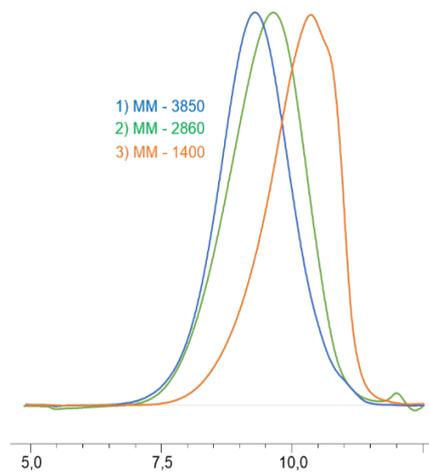
**Рисунок 17:** ГПХ кривые полученных при различном времени конденсации наногелей 1) 0 часов ММ – 1000; 2) 2 часа ММ – от 10000, Мпика 1200; 3) 5 часов ММ – от 32000, Мпика 1500

Таким образом, нами продемонстрирована возможность модификации СРПФЭОС как посредством замещения периферийных функциональных групп, так и при помощи внутримолекулярной циклизации ядра с одновременным ростом ММ макромолекулы за счет межмолекулярной конденсации. То есть, в зависимости от условий гетерофункциональной конденсации можно получать как сверхразветвленные функциональные и нефункциональные полифенилсилсесквиоксаны, так и аналогичные наногели с различной плотностью сшивки и размерами фенилсилсесквиоксанового ядра и поверхностным слоем различной природы.

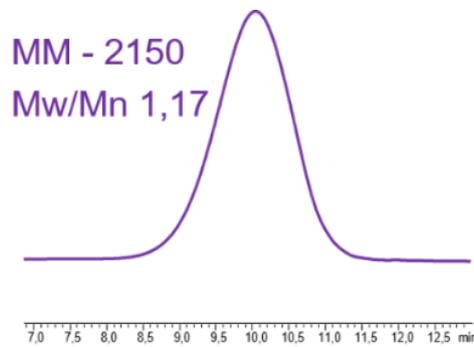
#### **4. Исследование свойств полученных объектов, а также иллюстрация возможного практического применения**

Из вышесказанного ясно, что полученные сверхразветвленные полифенил(этокси)силоксаны можно модифицировать как по параметрам ядра, так и по природе оболочки. При этом вариации возможны в обеих составляющих. Так, свойства полученного полимера должны зависеть как от природы блокирующих групп периферии (что было продемонстрировано), так и от степени сшивки и размера ядра. Чтобы проверить этот тезис, нами был синтезирован по схеме I (Рис 14) наногель с высокой молекулярной массой. В качестве блокирующего агента использовали диметилфенил(этокси)силан. Полученный полифенилсилсесквиоксан был расфракционирован путем дробного переосаждения. Кроме наногелей был получен их сверхразветвленный аналог по схеме III на Рис.14 Как уже говорилось, модификация по этой схеме исключает образование циклических фрагментов в продукте. В таком варианте в качестве монофункционального мономера использовался диметилфенилсилан. На Рис. 18 представлены ГПХ – кривые выделенных фракций наногеля с указанием их молекулярных масс. Полученный по схеме III образец имел узкое молекулярно-массовое распределение и ММ = 2150 а.е.м. (Рис. 19) по полистирольным стандартам.

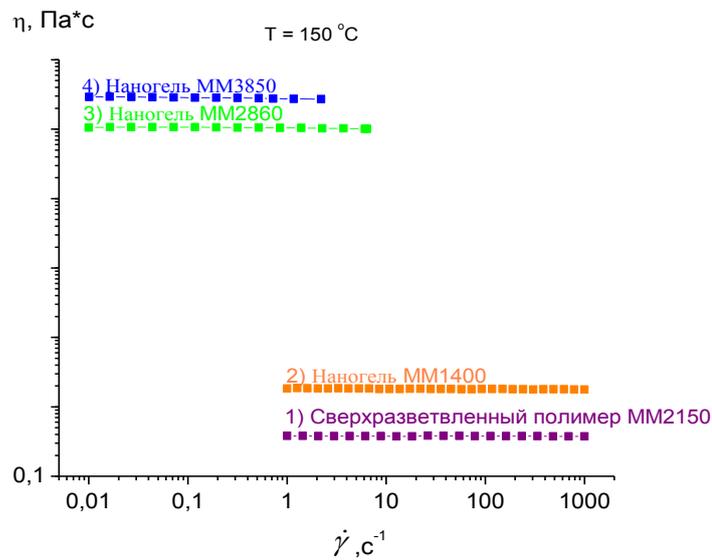
Анализ кривых течения при 150 °С (Рис. 20) показывает, что вязкость всех образцов не зависит от скорости сдвига. Это говорит о том, что все полученные соединения - ньютоновские жидкости. При увеличении молекулярной массы наногеля увеличивается и вязкость, однако стоит отметить, что при переходе от молекулярной массы 1400 к 2860 а.е.м. вязкость возрастает многократно. Вязкость же сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана имеет наименьшее значение. Похожая ситуация имеет место и при рассмотрении температуры стеклования образцов (Таб. 3). Её значение минимально для СРПФС и резко увеличивается при переходе к плотно сшитым ПФС наногелям.



**Рисунок 18:** ГПХ кривые выделенных фракций наногеля



**Рисунок 19:** ГПХ кривая полученного СРПФС



**Рисунок 20:** График зависимости вязкости от скорости сдвига при T = 150 °C

Такое скачкообразное изменение физических свойств при минимальных изменениях в химическом составе является характерной особенностью, присущей данным объектам, и это хорошо иллюстрирует взаимосвязь между структурой и свойствами

полученных полимеров. Значения энергий активации наногелей имели очень высокую величину (Таб. 3). В случае же сверхразветвленного полифенилсилсексвиоксана и наиболее низкомолекулярного наногеля энергию активации определить не удалось, т.к. зависимость вязкости от температуры в координатах Аррениуса не прямолинейна.

**Таблица 3:** Физические характеристика полученных ПФС

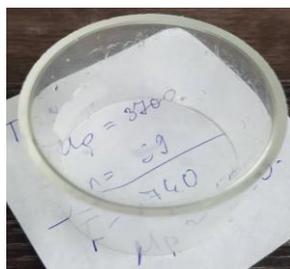
№	Тип полимера	Молекулярная масса	Еа, кДж/моль	T <sub>5%</sub> массовых потерь, °С	T <sub>с.</sub> , °С
1	Сверхразветвленный	2150	-*	445	-34
2	Наногель	1400	-*	410	29
3	Наногель	2860	186	450	97
4	Наногель	3850	195	450	104

\* - нельзя определить, т.к. зависимость вязкости от температуры не прямолинейна

Перспективы практического применения продемонстрированы на примере получения композиций, где ПФС наногель с винильными терминальными группами использовался в качестве отверждающего агента для ПДМС в одном случае (Рис. 21) и метилфенильного сополимера в другом случае (Рис. 22). В первом случае были получены 4 пленки с содержанием наногеля 5,10,20 и 30% соответственно.



**Рисунок 21:** Фотография полученных пленок (на верхней части колец) на основе ПДМС и наногеля



**Рисунок 22:** Фотография полученной пленки (на верхней части колец) на основе метилфенильного сополимера и наногеля

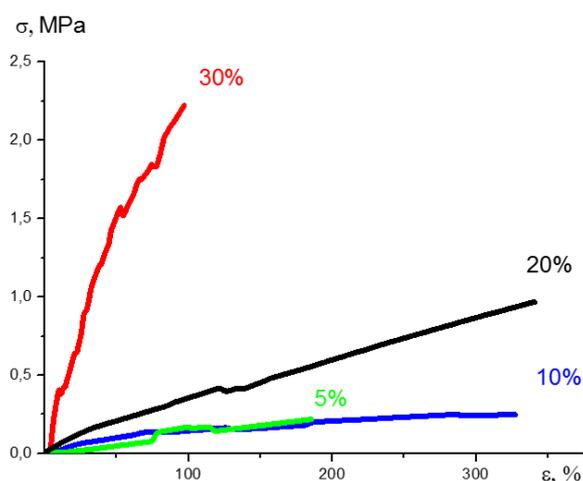
(Все пленки были полностью прозрачны, что следует из разборчиво читаемых через них надписей.)

Исследование механических свойств полученных пленок показало, что увеличение содержания ПФС - наногеля в отвержденной композиции приводит к значительному увеличению модуля Юнга (Таб. 4):

**Таблица 4:** Физические характеристики полученных композиций

№	Пленка	Показатель преломления при 20 °С	Модуль Юнга, МПа	Напряжение при разрыве, МПа	Деформация до обрыва, %
1	PDMS**	1.4055	-	-	-
2	PDMS + 5% наногеля	1,4119	0,06	0,22	280
3	PDMS + 10% наногеля	-*	0,21	0,25	355
4	PDMS + 20% наногеля	-*	0,65	0,97	380
5	PDMS + 30% наногеля	1,4323	3,6	2,23	80
6	Наногель + Сополимер	1,5467	-*	-*	-*

При переходе от 5% содержания наногеля к 30% (Рис. 23) его значение увеличивается в 60 раз. Вместе с этим деформация до разрыва снижается с 355% до 80%. По-видимому, такой эффект вызван тем, что помимо роли сшивающего агента наногель начинает играть роль наполнителя. Еще одним параметром, оказавшимся чувствительным к содержанию наногеля оказался показатель преломления, который увеличивался с увеличением содержания наногеля. Для композиции с метилфенильным сополимером это значение максимально и составляет 1,5467. Композиции с таким показателем преломления перспективны для применения в качестве материалов волноводов и других светотехнических устройств



**Рисунок 23:** График зависимости деформации от напряжения

## 5. Заключение

Таким образом, в ходе работы был реализован весь путь получения новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана, начиная с элементарного кремния и заканчивая сверхразветвленными полимерами и наногелями на их основе. Исследование различных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов позволило выявить наиболее перспективный. Так, при сравнении газофазного и жидкофазного метода предпочтительным оказывается первый. Главные преимущества этого метода – простое аппаратное оформление, высокая интенсивность процесса и образование продуктов, содержащих Si-C связь. Значительный эффект на процесс прямого синтеза оказывает УФ-излучение. Было показано, что меняется характер процесса, становясь значительно более стационарным. Активируются радикальные процессы, что видно по метиленовым пикам в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Полученный прямым синтезом тетраалкоксисилан возможно перевести в фенилтриэтоксисилан реакцией Гриньяра.

Была разработана и реализована схема получения новой, ациклической формы полифенилсилсесквиоксана на основе фенилтриэтоксисилана. Полученный СРПЭОС был охарактеризован комплексом физических методов исследования. Определены факторы, влияющие на его образование. В отличие от этого способа, конденсация фенилдипропоксисилана в условиях реакции Пирса – Рубинштейна не приводила к получению сверхразветвленного полимера. Исследования показали, что продуктом является линейный полифенил(пропокси)силоксан. Такой результат весьма нетривиален, так как обычно конденсация мономера  $\text{AB}_2$  – типа приводит к получению разветвленной трехмерной структуры. На основе синтезированных по первому способу сверхразветвленных полифенил(этокси)силоксанов возможно получение широкого ряда продуктов. Высокофункциональная структура может быть трансформирована в нефункциональную как с сохранением ациклического скелета, так и с образованием сшитых наногелевых частиц с внешней оболочкой. Введенный блокирующий триорганосилильный агент оказывает значительное влияние на свойства макромолекулы и может легко варьироваться в зависимости от требований, предъявляемых к материалу. Показаны варианты возможно практического применения синтезированных полимеров. Так, ПФС – наногель может выступать в качестве отверждающего агента в различных композициях. Его содержание оказывает значительный эффект на механические и оптические свойства полученного материала.

## ВЫВОДЫ

- 1) Впервые в рамках одной работы проведено сравнительное исследование различных способов проведения прямого синтеза тетраметокси- и тетраэтоксисиланов - основы бесхлорной платформы получения фенилалкоксисиланов. Показано, что наиболее перспективным вариантом проведения процесса является газофазный метод синтеза в проточном реакторе;
- 2) Впервые получены экспериментальные данные, подтверждающие эффективность УФ-излучения для активации контактной массы, обеспечивающей стационарное течение процесса прямого синтеза алкоксисиланов. Идентификация силилзамещенных метиленовых фрагментов в составе продуктов реакции указывает на активизацию радикальных процессов при использовании УФ- активации;
- 3) Впервые синтезированы полифенил(этокси)силоксановые олигомеры ациклической сверхразветвленной структуры путем нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия с последующей гетерофункциональной конденсацией **Si-OH** и **Si-OAlk** групп. Показано, что среди факторов, определяющих высокие молекулярные массы поли(этокси)фенилсилсесквиоксанов наиболее эффективным является снижение температуры реакции до 0 °С, так как при этом дольше сохраняются активированные формы алкоксисилильных групп в промежуточных продуктах реакции;
- 4) Обнаружена уникальная селективность реакции Пирса - Рубинштейна на основе фенилдипропоксисилана. Несмотря на то, что этот мономер имеет структуру  $AB_2$  и полностью соответствует условию Флори для синтеза сверхразветвленных систем, в результате реакции впервые получены линейные полифенил(этокси)силоксаны с узким молекулярно-массовым распределением.
- 5) На основе синтезированных сверхразветвленных ПФЭОС был получен ряд функциональных и нефункциональных производных как ациклического строения, так и наногелей с плотным полициклическим ядром, с молекулярными массами от 1000 до 8000 а.е.м. При этом, изменяя природу периферийных групп или плотность сшивки ядра, можно регулировать такие физические свойства, как температура стеклования (от -58 и до 104 °С), энергия активации вязкого течения (от низких значений до 195 кДж/моль) полученных продуктов в широких пределах.
- 6) Показано, что полифенилсилоксановые наногели с диметилвинилсилильными группами в составе макромолекул могут быть использованы в качестве сшивающих агентов в полимерных композициях на основе диметилсилоксановых линейных олигомеров или метилфенилсилоксановых разветвленных олигомеров. Использование нового сшивающего агента приводит к повышению физико-механических свойств и показателей преломления прозрачных силоксановых композиций, перспективных для применения в светотехнических устройствах.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

- **Temnikov, Maksim N.**, Zhiltsov, Andrey S., Kotov, Valery M., Krylova, Irina V., Egorov, Mikhail P., Muzafarov, Aziz M. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes, *Silicon*, 2015, **7**, 69-78
- **Temnikov, Maxim N.**, Buzin, Mikhail I., Demchenko, Nina V., Cherkaev, Georgii V., Vasilenko, Nataliya G., Muzafarov, Aziz M., Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties, *Mendeleev Communications*, 2016, **26**, 121-123
- **M.N. Temnikov**, D.I. Shragin, M.I. Buzin, M.A. Muzafarov, «Synthesis of hyperbranched polyphenylsilsesquioxanes», *2013-9th International Workshop on Silicon-based Polymers, Moscow*
- **М.Н. Темников**, А.М. Музафаров, «Исследование влияния различных условий на образование сверхразветвлённых полифенилалкоксисилоксанов» Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры - 2014», Москва
- **M.N. Temnikov**, N.V. Demchenko, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov, «Synthesis and Study of Properties of Hyperbranched Polyphenylsilsesquioxanes and Nanogels on Its Basis», *ISOS XVII BERLIN 2014, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry, Abstracts*, Berlin, August, 3-8, 2014
- **М. Н. Темников**, М. И. Бuzин, Н. В. Демченко, Г. В. Черкаев, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров, «Синтез сверхразветвленного полифенилэтоксисилоксана и его гидролитическая поликонденсация в различных условиях», *V Всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты»* 4–9 октября 2015 года, Московская область, отель «Гелиопарк Лесной».
- **М.Н. Темников**, С.Н. Зимовец, М.И. Бuzин, Г.В. Черкаев, В.Г. Васильев, В.И. Соколов, А.М. Музафаров, «Синтез и свойства сверхразветвленного полифенилэтоксисилоксана и наногелей на его основе», *VI Всероссийская с международным участием школа-конференция для молодых ученых "Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты"*, Октябрь 09-14 2016