

Тихонов Павел Александрович

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕЗД
НА ОСНОВЕ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ РАЗЛИЧНЫХ
ГЕНЕРАЦИЙ**

1.4.7 "Высокомолекулярные соединения (химические науки)"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2022

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Институт Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова»
Российской академии наук (ИСПМ РАН)

Научный руководитель:

Музафаров Азиз Мансурович

доктор химических наук, академик

главный научный сотрудник

лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН

Официальные оппоненты:

Грингольц Мария Леонидовна

доктор химических наук, доцент,

главный научный сотрудник

лаборатории кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

ФГБУН Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН)

Филиппов Александр Павлович

доктор физико-математических наук

главный научный сотрудник

руководитель лаборатории № 16 молекулярной физики полимеров

Института высокомолекулярных соединений РАН (ИВС РАН)

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО "МИРЭА - Российский
технологический университет"

Защита состоится «9» июня 2022 года в 10:00 на заседании диссертационного совета
Д 24.1.116.01 в Институте Синтетических Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Синтетических
Полимерных Материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 24.1.116.01

д. х. н.

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время большое внимание исследователей направлено на изучение влияния архитектуры полимерной макромолекулы известной природы на ее свойства, при сохранении комплекса важнейших параметров, характерных для данного типа полимера. Одним из таких объектов являются силиконы - широкий класс полимерных соединений, обладающий уникальным комплексом свойств, определяющим их промышленное производство и широкое применение в самых различных областях народного хозяйства, от авиации и строительства до медицины и сельского хозяйства. Варьирование архитектуры силиконовой макромолекулы является важнейшим инструментом тонкой настройки потребительских свойств новых объектов и открытия новых областей практического применения, что делает создание новых силоксановых объектов с последовательно изменяемыми параметрами молекулярной структуры весьма актуальным направлением.

Конкретно, перспективным комбинаторным направлением исследований является синтез высоко разветвленных полимеров, основной особенностью которых являются меньшие размеры молекул относительно линейных аналогов по молекулярной массе, более высокая плотность структуры макромолекулы и меньшие значения вязкости. К такого рода объектам относят полимерные щетки, сверхразветвленные полимеры и их регулярная разновидность - дендримеры, H-образные и звездообразные полимеры. Все эти типы высокомолекулярных соединений значительно отличаются по свойствам от своих линейных аналогов, а их главной особенностью является возможность последовательного регулирования структуры и, соответственно, свойств. Большой интерес, с этой точки зрения, вызывают звездообразные структуры, свойства которых в зависимости от строения изменяются в очень широких пределах, по мере изменения молекулярных параметров.

В общем случае, звездообразные структуры представляют собой некоторое количество линейных лучей f , ковалентно связанных одним концом с разветвляющим центром. Число связанных лучей f , также как и их длина, являются важными параметрами, определяющими конечные свойства получаемого продукта. В качестве разветвляющего центра звезды могут использовать как низко-, так и высокомолекулярные соединения. Целенаправленный подбор природы и размеров ядра, а также количества и длины лучей позволяет получать продукт с заданными свойствами.

Большая часть работ в области звездообразных полимеров касается случаев, в которых и ядро, и лучи звездообразных полимеров имеют органическую природу.

Звездообразным полисилоксановым объектам посвящено значительно меньшее число исследований, при этом они касаются, в основном, 3-х - 4-х лучевых звезд, свойства которых лишь незначительно отличаются от линейных объектов. Появление доступных методик синтеза полифункциональных разветвляющих центров, таких как дендримеры, определило возможность синтеза многолучевых систем с хорошей контролируемостью числа лучей в конечном звездообразном полимере. Благодаря таким свойствам, как термостойкость, биологическая инертность, возможность вторичной переработки и низкая вязкость, звездообразные полидиорганосилоксаны позволяют расширить область применения силиконов. Полученные результаты важны и для понимания природы многолучевых звезд как отдельного специфического класса полимерных объектов. Данное исследование посвящено изучению звездообразных полидиметилсилоксанов (ПДМС), которые, с одной стороны, обладают всеми ценными характеристиками этого хорошо известного и широко применяемого полимера, и, с другой стороны являются, носителями новых свойств, характерных для макромолекул-частиц. Для описания взаимосвязи структуры и свойств этих объектов, а именно, длины лучей и их числа, определяемого генерацией исходного карбосиланового дендримера в ядре звезды, на реологические и термические характеристики, необходимо исследование соответствующих гомологических рядов многолучевых звезд с последовательно изменяемыми параметрами молекулярной структуры.

Степень разработанности темы. К моменту постановки данной работы в лаборатории ИСПМ РАН были разработаны подходы к синтезу звездообразных ПДМС с числом лучей до 128 включительно, и проведен ряд исследований их свойств. Описан синтез полифункциональных макроинициаторов анионной полимеризации с противоионами лития на основе карбосилановых дендримеров с углеводородным внешним слоем для предотвращения агрегации и обеспечения их растворимости. Было показано, что характеристические вязкости полученных звездообразных ПДМС имеют аномально низкие значения. Исследования полученных объектов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), поляризационно-оптической микроскопии (ПОМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) показали, что строение многолучевых систем приводит к значительному изменению их свойств, вплоть до появления мезофазы, неизвестной ранее для полидиметилсилоксанов. Однако свойства таких объектов в блоке изучены не были, а имеющиеся в литературе данные по органическим аналогам были противоречивы. Необходимость исследования «белых пятен» в описании этих объектов, а именно отсутствие данных по их реологии в блоке, исследованиям самодиффузии и самоорганизации на поверхности, стало определяющим фактором при выборе целей и задач

данной работы. Помимо этого, исследование возможности увеличения числа лучей в звездообразном полимере также являлось актуальной задачей для установления закономерностей поведения последовательно уплотняющихся структур.

Цель и задачи работы: Изучение взаимосвязи строения и свойств рядов звездообразных полидиметилсилоксанов с различными числом и длиной лучей и дендримерным ядром в качестве центра ветвления.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- Синтез индивидуальных полилитиевых производных карбосилановых дендримеров 2, 4, 6 и 8 поколений для получения звездообразных полидиметилсилоксанов с различным числом и длиной лучей.
- Синтез рядов звездообразных ПДМС с различными количествами и длиной лучей путем анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (D_3) с использованием синтезированных дендримеров-инициаторов.
- Исследование строения полученных соединений методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), 1H ЯМР спектроскопии, МУРР, широкополосного ЯМР и атомно-силовой микроскопии (АСМ).
- Изучение реологического и термического поведения звездообразных ПДМС.
- Анализ полученных результатов с точки зрения поведения уплотняющихся при увеличении числа лучей структур, определение перехода к макромолекулам-частицам и далее к коллоидообразным объектам.
- Исследование звездообразного полимера в качестве матрицы в составе магнито-реологической жидкости (МРЖ) с карбонильным железом в качестве дисперсной фазы.

Научная новизна полученных результатов.

- Впервые были синтезированы ряды звездообразных полидиметилсилоксанов с карбосилановыми ядрами, а именно, ряд с количеством лучей f от 8 до 128 и одинаковой длиной лучей, и ряд с $f = 128$ и разными длинами лучей, с доказанным строением макромолекул.

- Впервые было обнаружено, что дендример G8 является пороговым для получения макроинициаторов по данной схеме, то есть в этом случае высокая плотность внешнего

слоя приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к появлению дефектов в структуре. Анионная полимеризация с его использованием приводит к получению звездообразного ПДМС полимодального строения с низким выходом.

- Впервые были получены кривые течения рядов звездообразных полидиметилсилоксанов, в интервале температур от 20 до 120°C. Было обнаружено, что рост количества лучей изменяет характер течения с ньютоновского на псевдопластичный, а увеличение длины луча в 128-лучевых системах – с псевдопластичного на ньютоновский.

- Впервые найдены энергии активации (E_a) вязкого течения звездообразных ПДМС, во всех рассмотренных случаях незначительно отличающиеся от E_a линейного ПДМС (16-19 кДж/моль), что показывает их полимерный, а не коллоидный, как предполагали для многолучевых звезд, характер течения. При этом объекты обладали значительно меньшими значениями вязкости, чем линейные аналоги по молекулярной массе.

- Впервые показано, что использование звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды для карбонильного железа при создании магнитореологической жидкости имеет некоторые преимущества по сравнению с линейным ПДМС: при том, что обе композиции обладают высоким магнитореологическим эффектом, начальная вязкость МРЖ на основе звездообразного ПДМС ниже, чем у линейного аналога, в связи с чем относительный магнитный отклик у данной МРЖ выше; кроме того, предел текучести в магнитном поле в этом случае меньший, чем у аналогичной МРЖ на основе линейного ПДМС. Также тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при $V=1$ Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в широких пределах.

Теоретическая и практическая значимость работы: На примере двух рядов звездообразных ПДМС показаны влияние таких параметров, как число и длина силоксановых лучей, на реологические и термические свойства в блоке. Из полученных значений энергии активации вязкого течения и самодиффузии видно, что полученные системы имеют полимерный, а не коллоидный характер течения, в отличие от большинства данных, представленных в литературе для органических звездообразных полимеров различной природы.

Продемонстрирована возможность применения звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды в составе магнитореологической жидкости с карбонильным железом. Сравнения с аналогичной МРЖ на основе линейного полимера показали больший относительный магнитный отклик, а также возможность регулирования свойств

полученной композиции в более широких пределах. Получение звездообразных ПДМС возможно из коммерчески доступных веществ.

Методология и методы исследования. Методология работы заключалась в установлении зависимости свойств звездообразных ПДМС от их структуры на основе исследования характеристик рядов с изменением количества и длины лучей, и влияния их, преимущественно, на термические и реологические характеристики. Строение и чистоту полученных полимеров подтверждали с помощью методов ГПХ, ^1H ЯМР спектроскопии, статического светорассеяния. Термические исследования проводили с использованием ДСК, реологические – на реометре с измерительным узлом конус-плоскость. Двумерные картины рассеяния высокого разрешения были получены при помощи системы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Также для изучения самоорганизации полученных объектов на поверхности свежесколотой слюды использовался метод АСМ, исследования самодиффузии проводили методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля.

Положения, выносимые на защиту. 1) Энергия активации вязкого течения, также как и энергия активации самодиффузии, для звездообразных ПДМС с числами лучей до 128 незначительно отличается от значений для линейных аналогов, что говорит о полимерном характере их течения. 2) Разветвляющий центр на основе карбосиланового дендримера 8-й генерации находится за границей возможностей получения регулярных узкодисперсных звездообразных ПДМС по дивергентной стратегии синтеза. 3) Применение звездообразного ПДМС в качестве дисперсной среды в составе магнитореологической жидкости с карбонильным железом приводит к ряду преимуществ в свойствах МРЖ по сравнению с линейным ПДМС.

Личный вклад автора. Автор выполнил синтез и выделение всего ряда промежуточных соединений и конечных полимеров, начиная со второй генерации карбосиланового дендримера. Кроме того, автор осуществлял анализы методами ГПХ и газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), реологические измерения кривых течения полученных полимеров, принимал участие в характеристизации соединений методами ^1H ЯМР спектроскопии, ДСК, интерпретации полученных данных. Автор благодарит Музафарова А.М. (ИСПМ РАН) за постановку целей и задачи исследования, консультации и советы по работе, Татаринову Е.А. (ИСПМ РАН) за помощь в освоении методики синтеза дендримеров, Черкаева Г.В. (ИСПМ РАН) за полученные спектры ^1H ЯМР и помощь в интерпретации результатов, Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за анализ полученных продуктов методом аналитической ГПХ и ГЖХ и помощь в интерпретации результатов, Василенко

Н.Г. (ИСПМ РАН) за помощь с постановкой задач и ценные рекомендации на всех этапах работы, Васильева В.Г. (ИНЭОС РАН) за помощь в освоении реометра для необходимых реологических измерений и интерпретации полученных данных, Васильева С.Г. (ИПХФ РАН) за помощь в исследовании процессов самодиффузии и интерпретации полученных данных, Галлямова М.О. (Физический факультет МГУ) за исследование полученных объектов методом АСМ и помощь в интерпретации результатов, Крамаренко Е.Ю. и Кострова С.А. (Физический факультет МГУ) за исследования магнитореологических жидкостей на основе многолучевых звезд, Бузина М.И. (ИНЭОС РАН) за получение кривых ДСК и помощь в их описании и интерпретации.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается современными физико-химическими методами анализа, оцененными специалистами с многолетним опытом, воспроизводимостью известной методики получения звездообразных полимеров, а также тем, что при публикации данные результаты проходили экспертную оценку рецензентов при публикации в российских и зарубежных журналах, входящих в перечень Web of Science.

Апробация работы. Результаты работы также представлялись в качестве стендовых докладов на 6 российских и международных конференциях: Международная конференция «MODERN TRENDS IN DENDRIMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS», 1-4 октября, **2017**, Москва, Россия; XIV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», 3–6 июня, **2018**, Москва, Россия; 9th European Silicon Days, 9-12 Сентября **2018**, Саарбрюккен, Германия; VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные объекты и полимерные нанокомпозиты», 7-12 октября, **2018**, Москва, Россия; 12th International Workshop on Silicon-Based Polymers (ISPO 19), 21-25 июля, **2019**, Кирю, Япония; Международная конференция «Chemistry of organoelement Compounds and Polymers 2019», 18-22 ноября, **2019**, Москва, Россия

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 научных статьи и 1 обзор в журналах, входящих в Web of Science и перечень ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, выводов, экспериментальной части, синтеза и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 183 страницах печатного текста, включает 73 рисунка, 11 таблиц и список цитируемой литературы из 130 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** работы обозначается актуальность исследований по звездообразным полимерам, особенности их свойств по сравнению с линейными аналогами, свойства силиконов, отличающие их от остальных классов полимеров, возможность регулировать строение звездообразного полимера для получения желаемых свойств, благодаря которой и формируется цели и задачи данной работы – исследование зависимости свойств звездообразных полидиметилсилоксанов от числа и длины лучей. **Литературный обзор** включает в себя историю синтеза и изучения звездообразных полимеров, сравнение характеристик, преимущественно реологических, линейных и звездообразных полимеров, модели поведения и релаксаций напряжений у обоих типов, методы анализа структуры звездообразных полимеров в опубликованных работах, а также их исследования с помощью реологических, термических и рентгеновских методов. Описаны на основании соответствующих публикаций возможности практического применения звездообразных полимеров и области промышленности, в которых уже наблюдается применение звездообразных полимеров. Рассмотрены работы по методикам синтеза звездообразных полимеров, преимущества и недостатки каждого синтетического пути, обусловлен выбор дивергентной стратегии в данной работе. И последний раздел посвящен звездообразным полимерам с силоксановыми структурными элементами, которым в литературе уделено значительно меньшее внимание, чем органическим аналогам. Выводы, на основании всего вышеизложенного в литературе, показывают незавершенность исследования звездообразных систем с карбосилановой и силоксановой составляющей. Глава **Результаты и их обсуждение** содержит основные результаты работы и состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен получению объектов исследования – рядов звездообразных полидиметилсилоксанов, первый из которых содержит ПДМС с разным количеством лучей и приблизительно одинаковой длиной в ~ 60 диметилсилоксановых звеньев, второй – ряд из 128-лучевых систем, но с длиной луча, меняющейся от 33 до 114 диметилсилоксановых звеньев. Второй раздел посвящен изучению физико-химических свойств полученных рядов звездообразных ПДМС, в которые входят исследования методом ДСК, измерение кривых течения и определение по ним энергии активации вязкого течения, исследования методом малоуглового рентгеновского рассеяния, определение коэффициентов самодиффузии и определение на их основе энергии активации самодиффузии, а также визуализация полученных звездообразных ПДМС методом АСМ. Третий раздел посвящен созданию композиций на основе звездообразного и линейного ПДМС с карбонильным железом, из которых получены магнитореологические жидкости и сравниваются их реологические характеристики при отсутствии и наличии магнитного

поля величинами до 1 Тл включительно. **Экспериментальная часть** содержит описание использованных материалов и параметры оборудования, которые использовались для анализа синтезированных соединений физико-химическими методами, и далее описание всех методик синтеза карбосилановых дендримеров, дидодецилметилсилана (ДДМС), ДДМС-производных карбосилановых дендримеров, полилитиевых инициаторов на основе дендримеров и непосредственно звездообразных полимеров.

Раздел 2.1. Получение объектов исследования – рядов звездообразных полидиметилсилоксанов

Для синтеза звездообразных полимеров необходимо было сначала синтезировать разветвляющиеся центры – карбосилановые дендримеры с оболочкой из диаллилметилсилильных групп по классической схеме, включающей в себя реакцию гидросилилирования метилдихлорсилана и реакцию Гриньяра с аллилхлоридом (Рисунок 1):

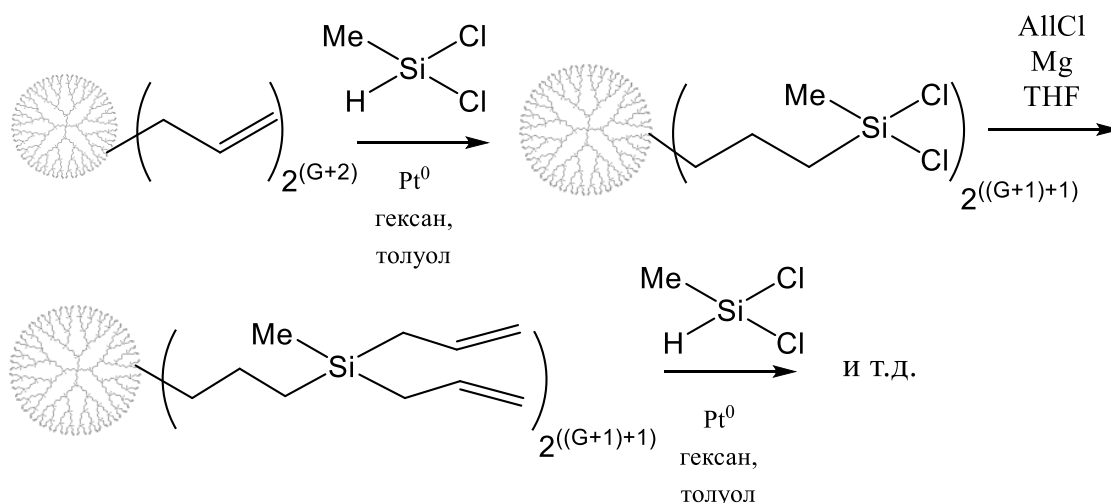


Рисунок 1 - Схема синтеза карбосилановых дендримеров с диаллилметилсилильными группами во внешнем слое, где G – номер поколения исходного дендримера

Таким образом, были получены и очищены карбосилановые дендримеры 2-й, 4-й, 6-й и 8-й генерации с выходами 85-98%. Далее необходимо было создать на поверхности дендримеров внешний углеводородный слой, который в дальнейшем препятствует агрегации полилитиевых соединений. Для создания такого слоя использовали молекулы дидодецилметилсилана (ДДМС), полученного реакцией Гриньяра из бромдодекана и метилдихлорсилана (Рисунок 2):

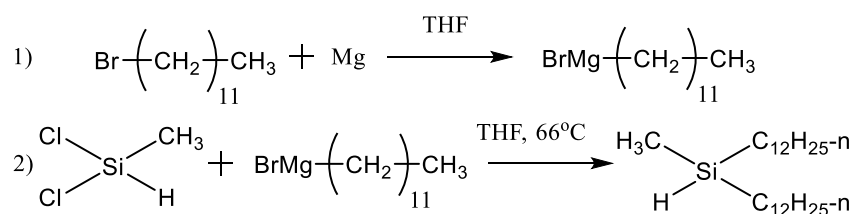


Рисунок 2 - Схема синтеза дидодецилметилсилана

Присоединение ДДМС к дендримерам происходило по реакции гидросилилирования в мольном соотношении ДДМС : аллильные группы дендримера 0.5 : 1 (Рисунок 3):

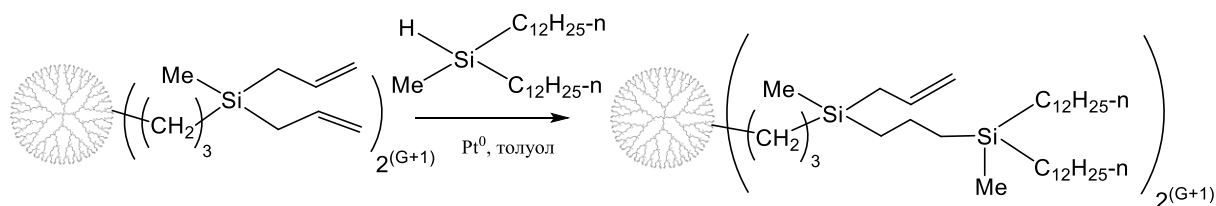


Рисунок 3 - Схема синтеза ДДМС-производных карбосилановых дендримеров различных генераций

С возрастанием генерации дендримера данный синтез проходит во все более жестких условиях, так, G2 и G4 достигали полных конверсий в данной реакции гидросилилирования при комнатной температуре, G6 требовал более высокой температуры, большего времени реакции, а в случае G8 даже спустя 2 недели реакции в жестких условиях не достигал полных конверсий и реакция гидросилилирования проходила ~ 60% от требуемых значений, что, по-видимому, связано со стерическими затруднениями при уплотнении внешнего слоя дендримера G8, что затрудняет получение инициатора заданного строения на его основе. ДДМС-производные дендримеров были очищены методами препаративной ГПХ.

Следующей стадией являлось получение полилитиевых макроинициаторов анионной полимеризации на основе полученных ДДМС-производных карбосилановых дендримеров путем реакции литирования в гексане в присутствии тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) (Рисунок 4):

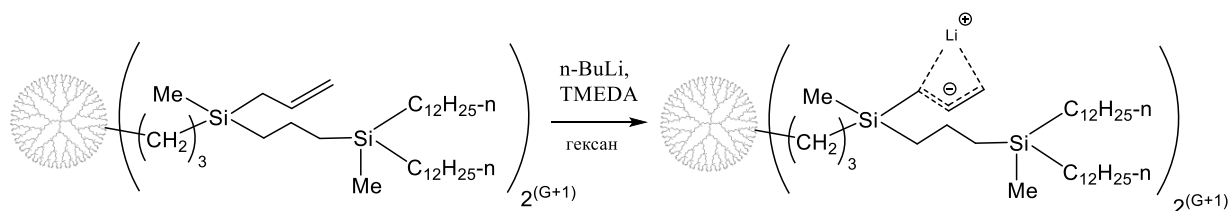


Рисунок 4 - Схема получения макроинициаторов с литием в качестве противоиона на основе ДДМС-производных карбосилоновых дендримеров

Для подтверждения прохождения реакции литирования и образования расчетного числа центров анионной полимеризации использовался метод ^1H ЯМР спектроскопии с применением диффузионной фильтрации, в отличие от блокирования триметилхлорсиланом реакционных центров, которые использовались в предыдущих работах на эту тему. В качестве модельного синтеза для определения необходимых сигналов, свидетельствующих о прохождении реакции литирования вначале проводилось литирование триметилаллилсилана:

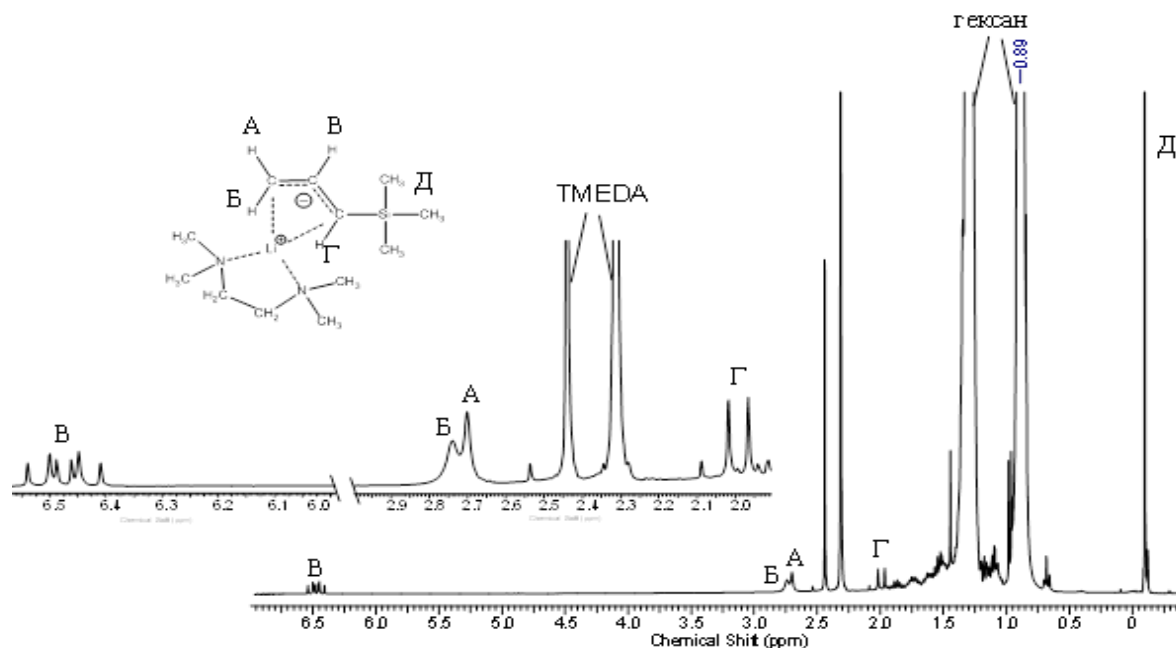


Рисунок 5 - ^1H ЯМР спектр реакционной смеси триметилаллилсилана, литированного с использованием н-бутиллития в присутствии ТМЭДА

Таким образом, подтверждением прохождения реакции литирования являлось появление сигнала протона при центральном атоме углерода в карбанионе (протон В при 6.5 м.д.) и исчезновение сигналов, соответствующих аллильным группам дендримера (4.82 и 5.76 м.д.). Исходя из исследования реакционной смеси литирования ДДМС-производных дендримеров данным методом, были получены полифункциональные инициаторы анионной полимеризации с 8, 32 и 128 активными центрами спустя примерно 44 часа,

однако инициатор на основе G8 не достигал полной конверсии в данной реакции даже после значительно большего времени, аналогично предыдущей стадии, в связи с чем инициатор имел непрореагировавшие аллильные группы и количество центров полимеризации отличалось от расчетного.

С использованием полученных полилитиевых инициаторов вначале были синтезированы звездообразные ПДМС с 8, 32 и 128 лучами путем анионной полимеризации с раскрытием гексаметилциклотрисилоксана (D_3) (Рисунок 6):

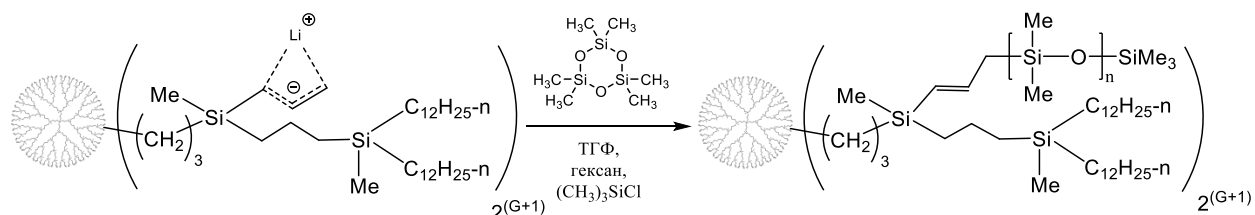


Рисунок 6 - Схема анионной полимеризации с раскрытием цикла гексаметилциклотрисилоксана с участием макроинициаторов на основе полилитиевых производных карбосилоновых дендримеров различных генераций

Соотношения мономер : инициатор в первом ряду звездообразных полимеров были подобраны таким образом, чтобы получить длину луча ~ 60 силоксановых звеньев. Звездообразные полимеры были очищены методом препаративной ГПХ и проанализированы методом аналитической ГПХ и 1H ЯМР спектроскопии (Рисунок 7), результаты представлены в таблице 1:

Таблица 1 - Характеристики звездообразных ПДМС с разным числом лучей, полученные методами ГПХ и 1H ЯМР спектроскопии

| Образец (число лучей – средняя длина луча) | M_n (ГПХ)* | PDI | ММ (1H ЯМР) | M_n (ГПХ)/ M_n (ЯМР) |
|--|--------------|------|-----------------|-----------------------------|
| St 8-53 | 23800 | 1,34 | 36700 | 0,6485 |
| St 32-65 | 26400 | 1,23 | 176200 | 0,1498 |
| St 128-59 | 29600 | 1,19 | 639500 | 0,0544 |

*- по полистирольным стандартам

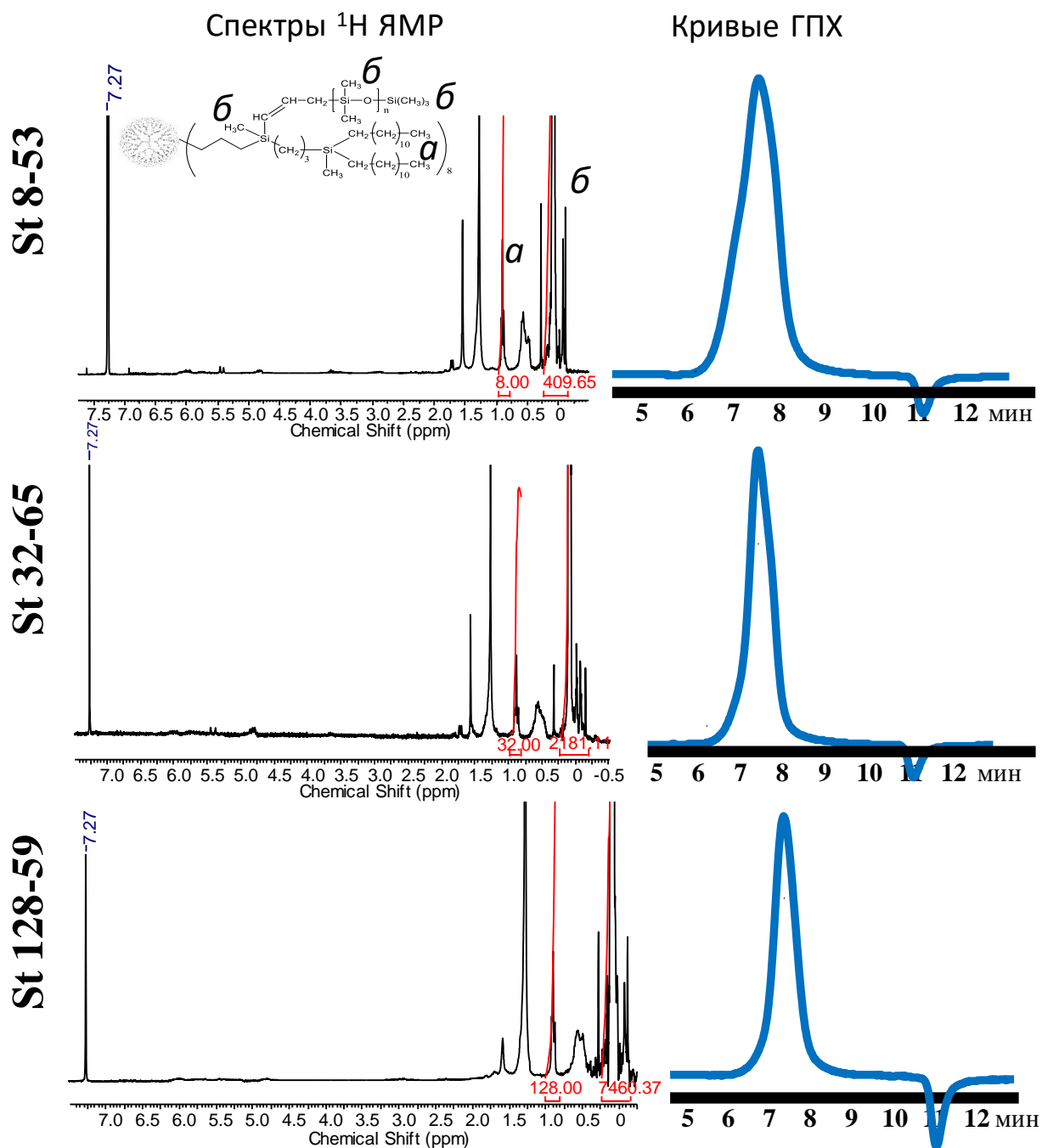


Рисунок 7 - Спектры ^1H ЯМР и кривые ГПХ полученных звездообразных ПДМС с 8, 32 и 128 лучами соответственно

Длины лучей у полученных звездообразных ПДМС рассчитывали исходя из соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов метильных групп при кремнии с внутренним стандартом – метильных групп на концах ДДМС-заместителей, количество которых известно. В случае использования в качестве инициатора анионной полимеризации полилитиевого соединения на основе дендримера G8 приводило к получению сложной смеси продуктов, из которой удалось выделить порядка 5% звездообразного полимера, не соответствующего заданному строению, с количеством лучей меньше расчетных (около 190 вместо 512-ти). При этом преобладающей по массе в

полученной смеси продуктов (90%) является низкомолекулярная фракция, и ее спектр соответствует линейному ПДМС, вероятно, образовавшемуся на непрореагировавшем с аллильными группами в силу стерического фактора н-бутиллитием. Таким образом, был получен первый ряд звездообразных ПДМС на основе дендримеров G2, G4, G6 и G8 с 8, 32, 128 и ~ 190 лучами соответственно. Было показано также, что G8 находится за границей генераций, до которой можно синтезировать звездообразный ПДМС с заданным числом лучей и высоким выходом.

Следующий этап работы – расширение ряда 128-лучевых систем с разными длинами луча. Для этого по аналогичному способу, представленному на рисунке 6, были синтезированы звездообразные ПДМС со средними длинами лучей 33, 87 и 114 силоксановых звеньев. На рисунках представлены кривые ГПХ и спектры ^1H ЯМР полученного ряда (рисунки 8 и 9):

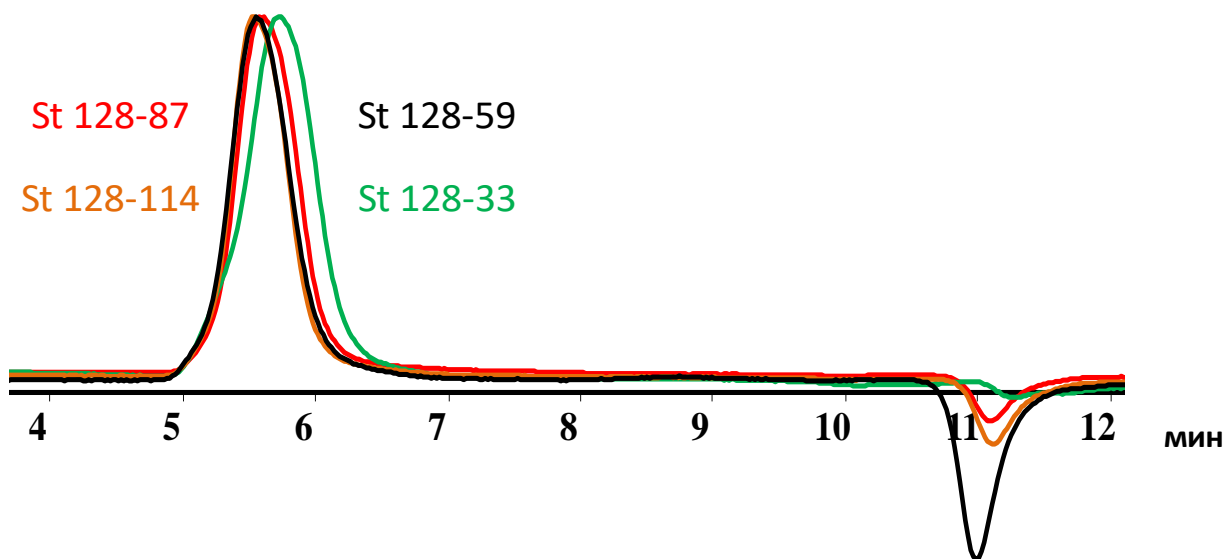


Рисунок 8 - Кривые ГПХ 128-лучевых звездообразных ПДМС с различной длиной луча

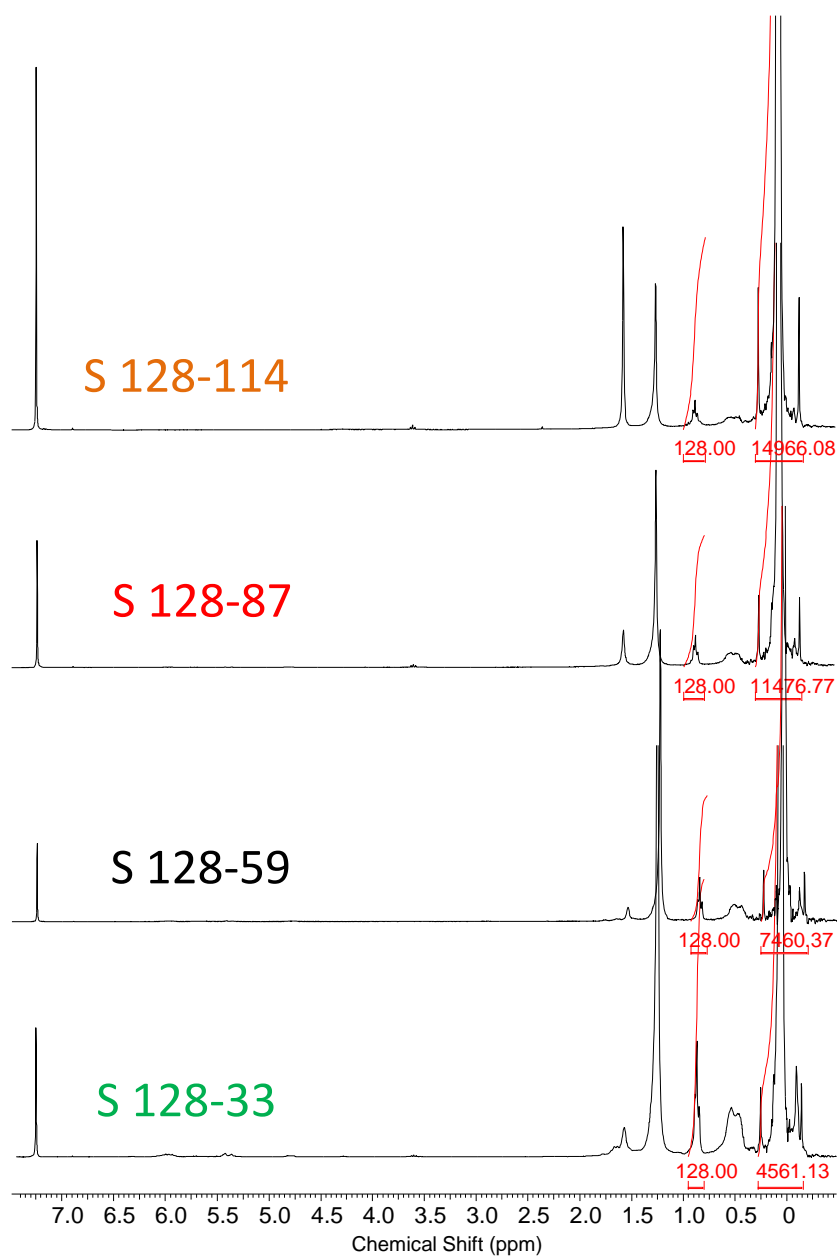


Рисунок 9 - Спектры ^1H ЯМР 128-лучевых звездообразных ПДМС с различной длиной луча

В таблице 2 приведены характеристики полученных 128-лучевых звезд:

Таблица 2 - Характеристики звездообразных ПДМС, полученных методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии

| Образец (число лучей – средняя длина луча) | $M_n(\text{ГПХ})^*$ | PDI | MM (^1H ЯМР) | $M_n(\text{ГПХ})/MM(\text{ЯМР})$ |
|--|---------------------|------|------------------------|----------------------------------|
| St 128-33 | 27100 | 1,12 | 402700 | 0,0673 |
| St 128-59 | 29600 | 1,19 | 639500 | 0,0544 |
| St 128-87 | 30900 | 1,07 | 914200 | 0,0338 |
| St 128-114 | 33100 | 1,07 | 1169900 | 0,0283 |

*- по полистирольным стандартам

Таким образом, был получен второй ряд звездообразных ПДМС с различной длиной силоксановых лучей и одинаковым ядром в виде ДДМС-производного карбосилоанового дендримера G6.

Раздел 2.2. Изучение свойств синтезированных звездообразных полидиметилсилоксанов

Синтезированные звездообразные полимеры исследовали методом ДСК:

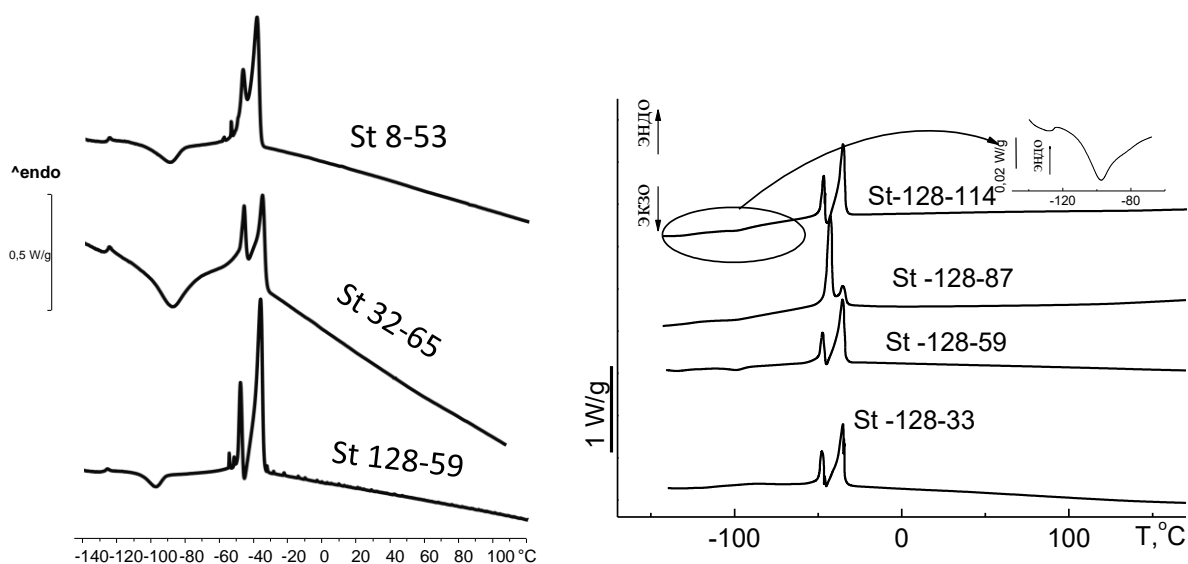


Рисунок 10 - Кривые ДСК 8, 32 и 128-лучевых звездообразных ПДМС с длиной луча ~60 силоксановых звеньев (слева) и 128-лучевых ПДМС с разной длиной луча (справа)

Таблица 3 - Термические характеристики звездообразных ПДМС с различным количеством лучей

| Образец | $T_g, ^\circ\text{C}$ | $T_{\text{хк}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{хк}}, \text{Дж/г}$ | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$ |
|------------|-----------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| St 8-53 | -126 | -90 | 9,9 | -47/-39 | 28,7 |
| St 32-65 | -126 | -88 | 23,8 | -47/-36 | 22,8 |
| St 128-59 | -128 | -99 | 2,0 | -47/-36 | 27,5 |
| St 128-33 | -126 | -97 | 0.1 | -48/-35 | 27.8 |
| St 128-87 | -121 | -97 | 4.0 | -42/-36 | 30.5 |
| St 128-114 | -125 | -98 | 3.3 | -49/-35 | 31.7 |

В результате анализа ДСК-кривых (рисунок 10) следует, что исследуемые объекты демонстрируют термические эффекты, характерные для линейных ПДМС, а именно: температуру стеклования $-126 / -128^\circ\text{C}$, которая незначительно ниже линейного ПДМС, пик холодной кристаллизации при $-88 / -99^\circ\text{C}$, а также бимодальный пик плавления кристаллической фазы, начинающийся приблизительно с -60 и заканчивающийся около -30°C . Теплота плавления кристаллической фазы ниже, чем наблюдается для линейного ПДМС с сопоставимой ММ. До температуры 170°C тепловые эффекты, следующие за плавлением

кристаллической фазы ПДМС, не наблюдались, в отличие от описанного в литературе ранее пика плавления мезофазы ПДМС [1].

Впервые были исследованы реологические характеристики звездообразных систем с различным количеством ПДМС лучей в блоке. В частности, на рисунке 11 приведены кривые течения в координатах вязкость (η) – скорость сдвига (γ) при температурах от 20 до 100°C для данного ряда многолучевых звезд:

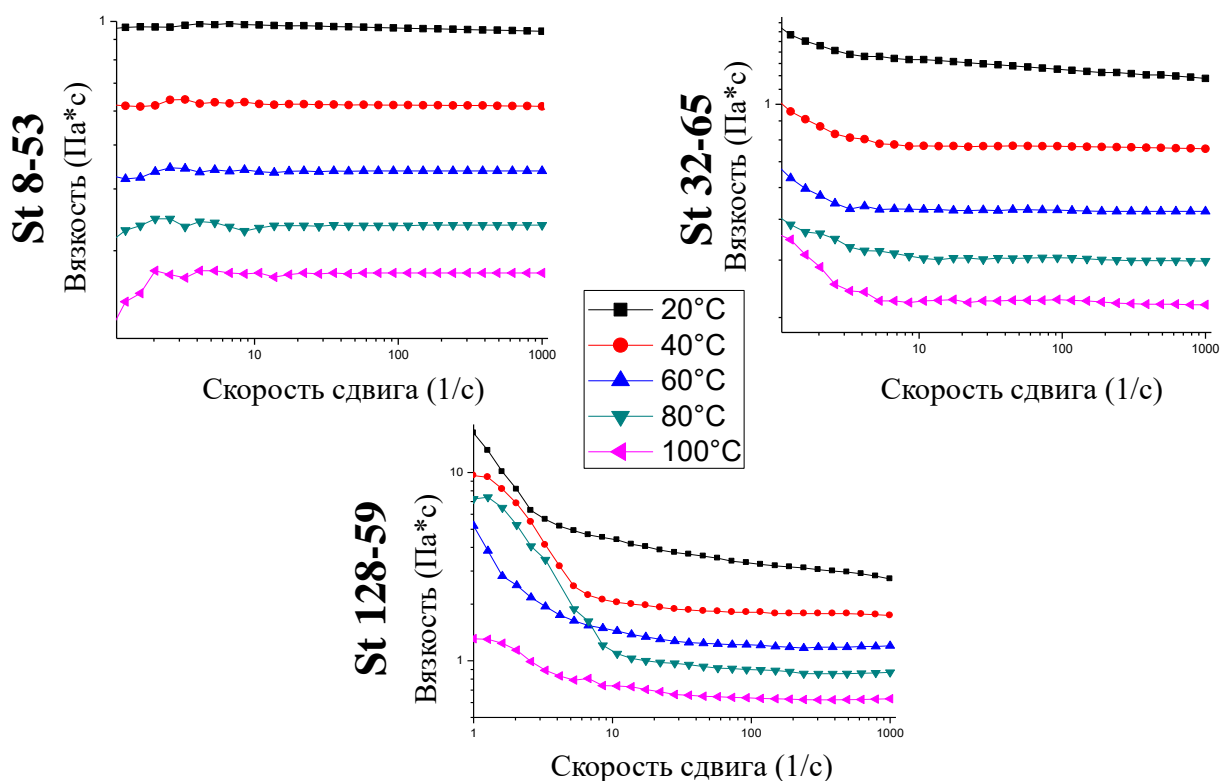


Рисунок 11 - Кривые течения звездообразных ПДМС с разным количеством лучей при температурах от 20 до 100°C

Исходя из анализа полученных данных можно сделать следующие выводы: в границах исследуемых молекулярных масс 8 и 32-лучевые ПДМС являются ньютоновскими жидкостями (вязкость (η) не зависит от скорости сдвига (γ)), а у 128-лучевой системы наблюдается псевдопластичный характер течения (вязкость (η) понижается со скоростью сдвига (γ)). Исходя из данных кривых в координатах Аррениуса были рассчитаны энергии активации вязкого течения, которые являются физической характеристикой межмолекулярного взаимодействия в исследуемых системах. Результаты расчетов представлены в таблице 4 [2]:

Таблица 4 - Реологические характеристики звездообразных ПДМС с разным количеством лучей

| Образец (число лучей – средняя длина луча) | E_a вязкого течения, кДж/моль | Вязкости (20°C, при скорости сдвига 100 s^{-1}) | Вязкости линейных аналогов ПДМС** | $g' = \eta_{\text{звезды}} / \eta_{\text{лин}}$ |
|--|---------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| S 8-53 | 18,5 | 0,96 | 2,19 | $4,4 \cdot 10^{-1}$ |
| S 32-65 | 18,5 | 1,28 | 270 | $4,8 \cdot 10^{-3}$ |
| S 128-59 | 18,5 | 3,30 | 39810 | $4 \cdot 10^{-4}$ |

** для линейного ПДМС с молекулярной массой, аналогичной молекулярной массе звезды, при 20 °C

Аналогичные исследования проводились и для второго ряда звездообразных ПДМС. В частности, кривые течения для 128-лучевых систем выглядят следующим образом (Рисунок 12)

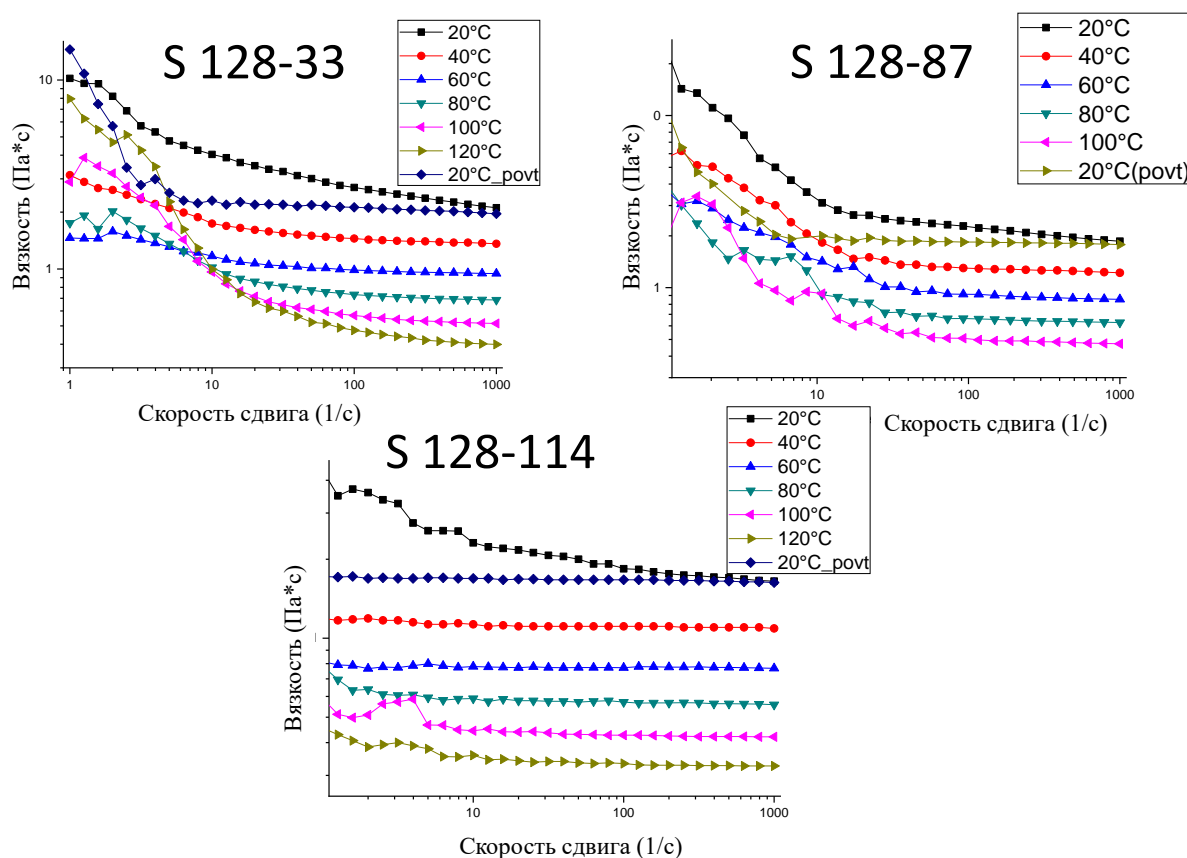


Рисунок 12 - Кривые течения для ряда 128-лучевых звездообразных ПДМС с различной длиной луча

Вкупе с ранее исследованным образцом St 128-59, из полученных данных можно сделать следующий вывод: у образцов с длиной луча < 100 диметилсилоксановых звеньев наблюдается более ярко выраженный псевдопластичный характер течения, а образец с

длиной луча в 114 звеньев уже более склонен к ньютоновскому характеру течения, что говорит о возросшем влиянии длины лучей в этом случае на реологические свойства. Из анализа кривой течения при 20°C, которая была получена сразу после измерений при температурах 100 и 120°C после охлаждения системы (20°C_povt, Рисунок 12), видно, что она не совпадает с кривой течения, которая была измерена изначально при 20°C, что свидетельствует о медленных релаксационных процессах в образцах звездообразных ПДМС. Также были определены E_a вязкого течения для всех упомянутых 128-лучевых ПДМС. Т.е. во всех случаях значения E_a многолучевых звезд лишь незначительно отличались от E_a линейных ПДМС (Таблица 5), что свидетельствует о том, что даже для таких плотных молекулярных систем характерен полимерный тип течения расплавов. В то время как системы с коллоидным характером течения величины E_a вязкого течения, отличаются от E_a линейных аналогов в несколько раз.

Образцы из новой серии также были проанализированы с помощью метода МУРР для выявления наличия упорядочений в данных системах:

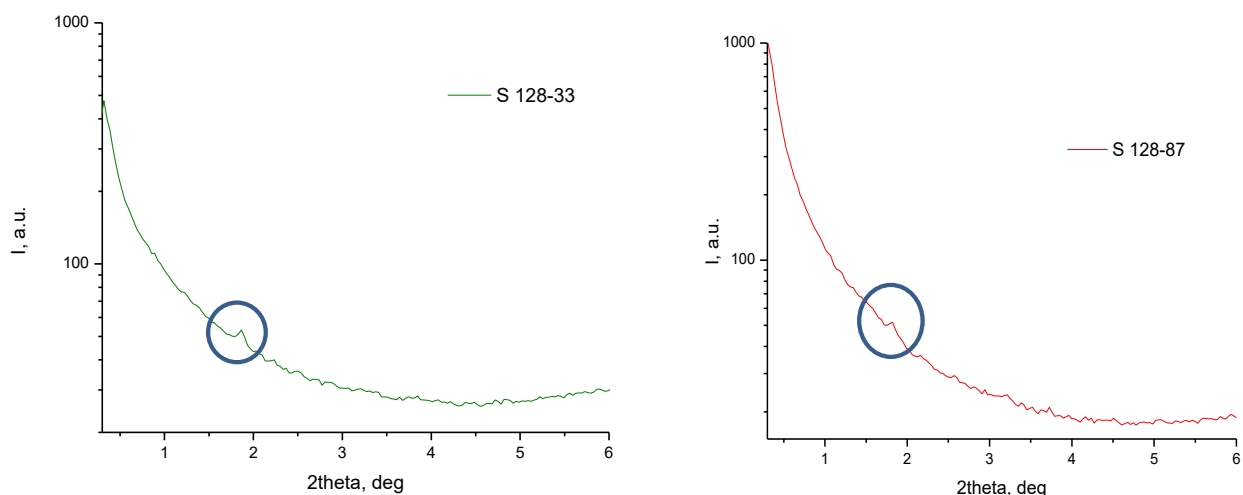


Рисунок 13 - Рентгенограммы образцов 128-лучевых звездообразных ПДМС

Как видно из полученных рентгенограмм, рефлексы при значениях $2\theta \sim 1.8$ наблюдаются в образцах St 128-33 и St 128-87. Последний был отдельно проанализирован при различных температурах, так как по имеющимся в предыдущей работе данным [1] на эту тему данных, при схожей длине луча были обнаружены мезофазные образования. Рисунок 14 демонстрирует полученные данные.

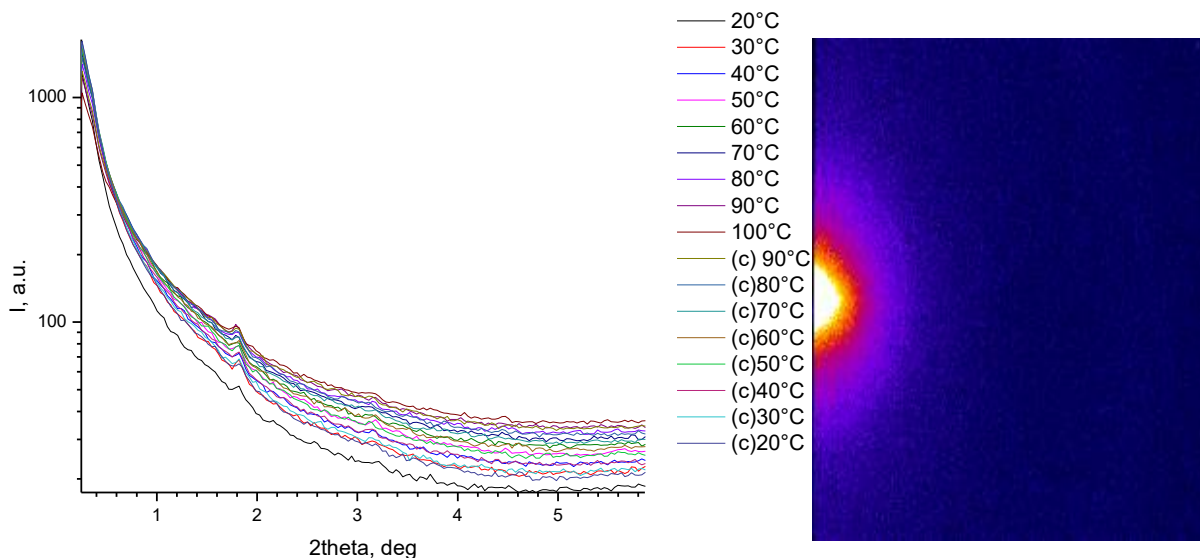


Рисунок 14 - Рентгенограммы образца St 128-87 при различных температурах

Исходя из полученных рентгенограмм, рефлекс, соответствующий упорядочению при значениях $2\theta \sim 1.8$ соответствует расстоянию 48.5 \AA и сохраняется при нагреве образца до 100°C . Можно высказать предположение, что отсутствие отражения наличия мезофазных образований на кривых ДСК объясняется отмеченной выше продолжительностью релаксационных процессов в процессе подготовке образца.

Более углубленное исследование синтезированных структур осуществляли методом широкополосного ЯМР. Диффузионные затухания были получены как зависимость амплитуды стимулированного эха (A) от амплитуды градиента магнитного поля (g). Коэффициент самодиффузии (КСД) определялся из диффузионного затухания, согласно формуле:

$$A = A_0 \exp(-\gamma^2 g^2 \delta^2 t_d D)$$

где γ – гиромагнитное отношение, δ – длительность градиентного импульса, $t_d = (\Delta - \delta/3)$ – эффективное время диффузии, Δ – интервал между градиентными импульсами.

Далее были построены зависимости коэффициентов самодиффузии 128-лучевых звездообразных ПДМС от обратной температуры (Рисунок 15), из которых были далее вычислены энергии активации самодиффузии, которые были несколько ниже значений энергий активаций вязкого течения (Таблица 5).

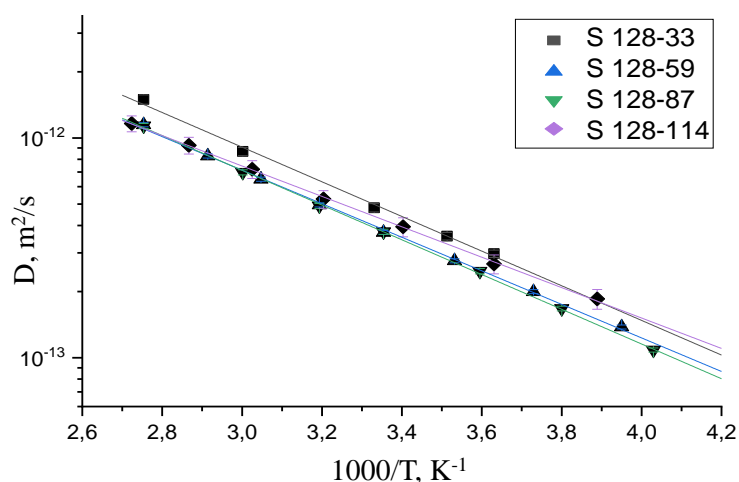


Рисунок 15 - Зависимость коэффициентов самодиффузии от обратной температуры для расплавов 128-лучевых звездообразных ПДМС

Визуализация самоорганизации звездообразных ПДМС на поверхности была осуществлена методом АСМ. Полученные изображения приведены на рисунке 16:

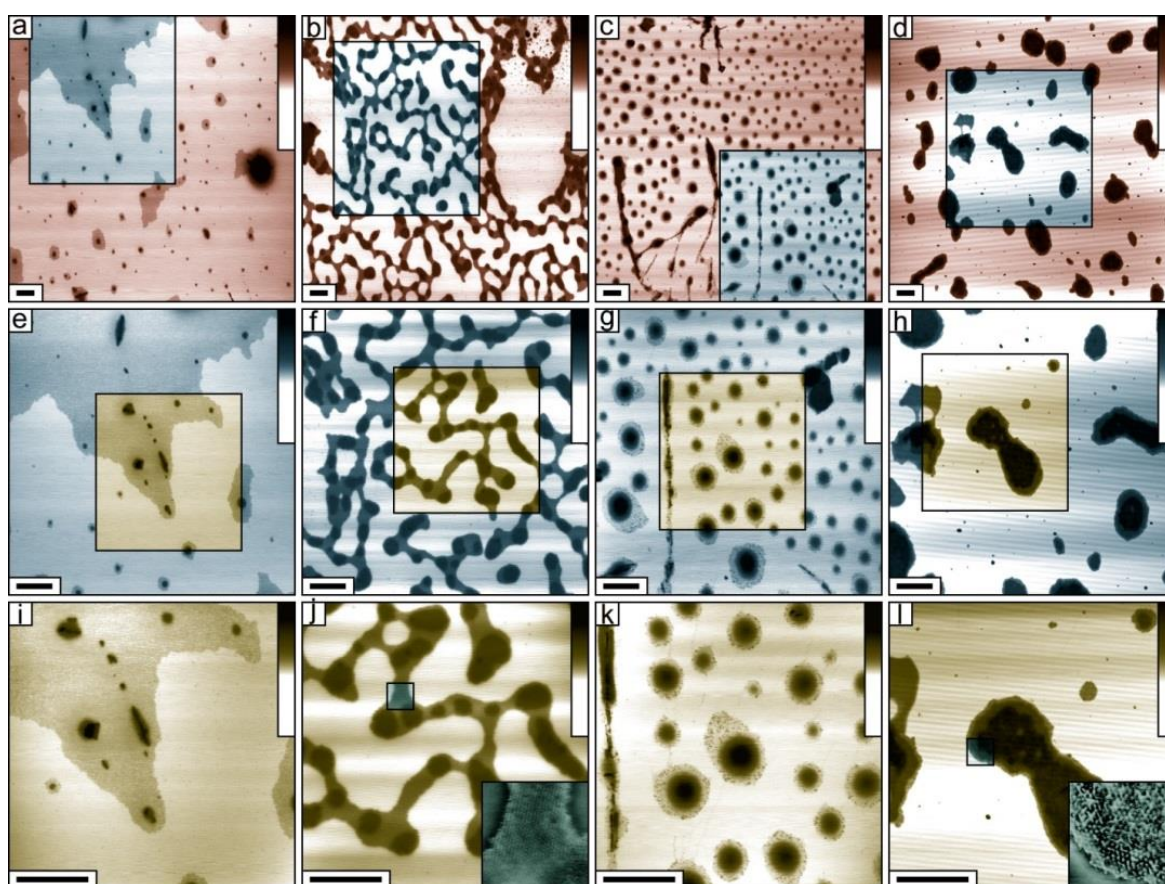


Рисунок 16 - Фотографии с АСМ. Слева направо: образец St 32-230 (ядро - дендример G4 как объект сравнения) (a, e, i), образец St 128-33 (ядро - дендример G6) (b, f, j), образец St 128-114 (ядро - дендример G6) (c, g, k), образец St ~190-10 (ядро - дендример G8) (d, h, l). Шкала высот 30 нм. Масштабная линия 500 нм. Размеры кадра в рядах сверху вниз 8×8 мкм (a–d), 4×4 мкм (e–h), 2×2 мкм (i–l). На врезках изображений размер 190×190 нм (St 128-33 j, St 190-10 l). Области в прямоугольниках пересканированы и представлены на рисунках ниже в увеличенном масштабе

Анализ полученных изображений АСМ, показал, что звездообразный ПДМС, полученный на основе 4-ой генерации дендримера, (образец St-32-230, синтезированный как объект сравнения) склонен к агрегации: на рисунках в первой вертикальной колонне (а, е, i) при последовательном увеличении разрешения мы видим сплошной слой из агрегированных звезд и отдельные агрегаты. Переход к объектам, полученным на дендримере 6-ой генерации (образцы St-128-33 и St-128-114) приводит к изменению характера агрегатов. В случае длинных лучей (с, g, k) они представлены в виде плотных многослойных ядер, в тоже время наблюдаются отдельные частицы, которые по своим размерам можно отнести к одиночным звездам. Их диффузионные характеристики существенно ниже, чем у более легких аналогов из первого столбца и в процессе быстрой контракции раствора часть из них «отбивается от стада». Таким образом, данные АСМ микроскопии в известной степени перекликаются с результатами исследования самодиффузии.

Наиболее интересные результаты были получены в случае наиболее плотных структур среди синтезированных объектов – St 128-33 с наиболее короткими лучами и St 190-10, не имеющем прецизионного строения из-за проблематичного хода синтеза на основе дендримера G8. АСМ фотографии этих объектов показали склонность к образованию упорядоченных слоев с кристаллоподобной структурой. Период визуализированной двумерной решетки (показана на врезках) составляет 9.2 ± 0.6 нм для образца St ~ 190-10 и 7.0 ± 0.4 нм для образца St-128-33 (дендример G6). Очевидно, эти цифры определяют размер соответствующего единичного полимерного объекта в плотноупакованном слое.

Обобщенные характеристики образцов представлены в таблице 5 [3].

Таблица 5 - Характеристики 128-лучевых звездообразных ПДМС, полученных различными методами

| Образец | E_a вязкого течения, кДж/моль | Вязкость (при 20°C и скорости сдвига 10 c^{-1}) | E_a самодиффузии в расплаве, кДж/моль) | D (коэфф. самодиффузии) $10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ (расплав при 20°C) | D, $10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (0.9% раствор в толуоле при 20°C) | Гидродинамический радиус R_h , нм (0.9% раствор в толуоле при 20°C) | E_a самодиффузии, кДж/моль (0.9% раствор в толуоле) |
|------------|---------------------------------|--|--|--|--|---|---|
| St 128-33 | 17.7 | 4.04 | 15.1 | 4.32 | 8.97 | 4.06 | 9.58 |
| St 128-59 | 18.5 | 4.39 | 14.6 | 3.47 | 8.97 | 4.42 | 8.78 |
| St 128-87 | 18.5 | 3.11 | 15.1 | 3.37 | 9.37 | 4.24 | 9.29 |
| St 128-114 | 16.1 | 2.56 | 13.2 | 3.87 | 8.59 | 4.62 | 8.59 |

Раздел 2.3. Исследование возможности применения звездообразного ПДМС в качестве компонента магнитореологической жидкости

В качестве применения в практическом плане звездообразный ПДМС с 32 лучами ($M_n = 12.9 \times 10^4$ Да, $PDI = 1.11$, средняя длина луча – 46 диметилсилоксановых звеньев) был использован в качестве матрицы в составе магнитореологической жидкости (МРЖ) в смеси с карбонильным железом в концентрациях 70, 75 и 80 % и было произведено комплексное сравнение вязкоупругих характеристик с аналогичной композицией, в качестве матрицы в которой выступает коммерческий α, ω -дивинилдиметилсилоксан марки Vinyl silicone oil 5000 cSt. Реологические характеристики композиций с содержанием карбонильного железа 70% представлены на рисунке 17:

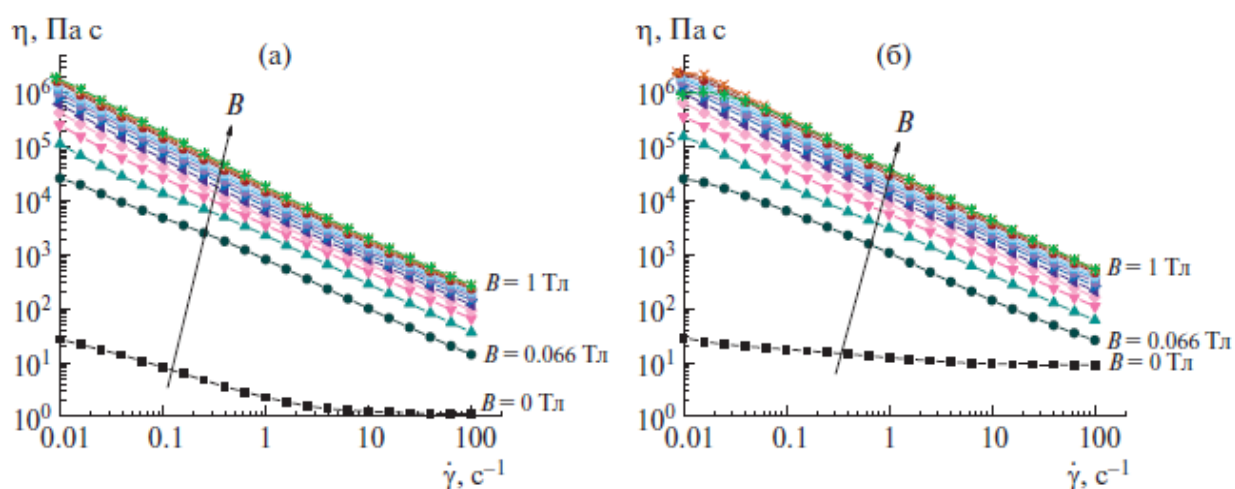


Рисунок 17 - Зависимости вязкости МРЖ-70 на основе звездообразного (а) и линейного (б) ПДМС от скорости сдвига в различных магнитных полях

Вязкость МРЖ закономерно растет при увеличении содержания железа, картины на рисунке 17 качественно похожи для 75 и 80 % содержания железа. При ньютоновском характере течения чистых матриц, МРЖ в обоих случаях имеют псевдопластичный характер течения даже в отсутствие магнитного поля, а в магнитном поле вязкость значительно возрастает до 4-х порядков при $B = 1$ Тл. Относительный магнитный отклик МРЖ на основе звездообразного ПДМС, согласно полученным данным, кратно превышает отклик МРЖ на основе линейного ПДМС, что может быть обусловлено меньшей начальной вязкостью композиции, которая создает меньше препятствий при переструктурировании. Также, особенностью данных композиций является возникновение предела текучести в магнитном поле, которого не наблюдается в его отсутствие. Преимуществом звездообразной матрицы является понижение предела текучести соответствующей композиции в магнитном поле, что может потенциально быть применимо в тормозных механизмах. Подробные результаты работы опубликованы в [4].

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые синтезированы два гомологических ряда звездообразных полидиметилсилоксанов: первый – с различным числом лучей $f = 8, 32$ и 128 , и фиксированной длиной лучей ($n \sim 60$). Второй – с фиксированной функциональностью ядра $f = 128$ и лучами различной длины $n = 33, 59, 87$ и 114 силоксановых звеньев. Чистота и строение синтезированных соединений подтверждены методами ГПХ и ^1H ЯМР спектроскопии.
- 2) Найдено, что дальнейшее наращивание числа лучей при сохранении регулярности структуры звезды на основе полилитиевых инициаторов невозможно. Дендример G8 является пороговым для получения макроинициаторов по данной схеме, высокая плотность внешнего слоя в этом случае приводит к появлению недоступных терминальных групп, что приводит к значительным отклонениям от заданной структуры макроинициатора. Анионная полимеризация с его использованием приводит к получению звездообразного ПДМС полимодального строения с низким выходом.
- 3) Показано, что в ряду звездообразных ПДМС с различным количеством и равной длиной лучей характер течения полимеров с ростом числа лучей изменяется от ньютоновского при $f = 8$ и $f = 32$ до псевдопластичного при $f = 128$.
- 4) Определены величины E_a вязкого течения (16-19 кДж/моль) расплавов двух гомологических рядов звездообразных ПДМС, найдено - изменение параметров звезд в рассматриваемых пределах практически не влияет на эту величину, т.е. механизм их течения определяется природой лучей ПДМС ($E_a = 15$ кДж/моль), а влияние ядра проявляется в минимальной степени. Этот факт свидетельствует о молекулярном характере течения многолучевой ПДМС звезды, в отличие от коллоидного, который наблюдался для полиэтиленоксидных аналогов.
- 5) Найдено, что увеличение числа лучей до $f = 128$ при длине лучей $n = 33$ и 87 силоксановых звеньев приводит к определенному упорядочению макромолекул в расплаве. По результатам МУРР в образцах со 128 лучами обнаружены рефлексы, соответствующие расстоянию 48.5 \AA между центрами масс звезд.
- 6) Потенциал практического применения ПДМС-звезд продемонстрирован на примере их использования в качестве дисперсной среды с карбонильным железом в сравнении с МРЖ на основе линейного ПДМС. Было найдено, что начальная вязкость МРЖ на основе звездообразного ПДМС ниже, чем у линейного аналога, в связи с чем относительный магнитный отклик у данной МРЖ выше. Тангенс угла механических потерь в данных композициях изменяется в пределах трех порядков в отсутствие механического поля и при

$B=1$ Тл, что позволяет регулировать демпфирующие свойства МРЖ в более широких пределах по сравнению с традиционными линейными ПДМС.

[1] Structuring of star-like multiarm polydimethylsiloxanes / O. V. Novozhilov, N. G. Vasilenko, M. I. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – V. 60, № 5. – P. 1019–1021. <https://doi.org/10.1007/s11172-011-0160-5>

Содержание работы отражено в следующих публикациях:

[2] Synthesis and rheological properties of star-shaped polydimethylsiloxanes based on carbosilane dendrimers / **P. A. Tikhonov**, N. G. Vasilenko, G. V. Cherkaev [et al.] // Mendeleev Communications. – 2019. – V. 29, № 6. – P. 625–627. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.006>. **IF = 2.010**

[3] Multiarm Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with a Dendritic Branching Center / **P. A. Tikhonov**, N. G. Vasilenko, M. O. Gallyamov [et al.] // Molecules. – 2021. – V. 26, № 11. – P. 3280. <https://doi.org/10.3390/molecules26113280>. **IF = 4.411**

[4] Magnetorheological Fluids Based on Star-Shaped and Linear Polydimethylsiloxanes / S. A. Kostrov, **P. A. Tikhonov**, A. M. Muzafarov, E. Yu. Kramarenko // Polymer Science, Series A. – 2021. – Vol. 63. – № 3. – P. 296–306. <https://doi.org/10.1134/S0965545X2103007X>. **IF = 1.206**

[5] Tikhonov P. A. Multiarm Star Polymers. Fundamental Aspects. A Review / **P. A. Tikhonov**, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // Doklady Chemistry. – 2021. – Vol. 496. – № 1. – P. 1–17. <https://doi.org/10.1134/S001250082101002X>. **IF = 0.636**

[6] Tikhonov P. A. Synthesis and Properties of Polymer Stars Based on Carbosilane Dendrimers of Various Generations with Polydimethylsiloxane (PDMS) Arms / **P.A. Tikhonov**, S.A. Milenin, E.A. Tatarinova, N.V. Demchenko, G.V. Cherkaev, D.I. Shragin, A.M. Muzafarov // Международная конференция «MODERN TRENDS IN DENDRIMER CHEMISTRY AND APPLICATIONS». – Book of Abstracts. – 1-4 октября. – 2017. – г. Москва, Россия. – стендовый доклад P-32. – С. 87.

[7] Tikhonov P. A. Synthesis and properties of star-shaped polydimethylsiloxanes with carbosilane dendrimers as cores / **P.A. Tikhonov**, S.A. Milenin, E.A. Tatarinova, N.V. Demchenko, G.V. Cherkaev, N.G. Vasilenko, D.I. Shragin, A.M. Muzafarov // XIV Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». – сборник тезисов. – 3–6 июня. – 2018. – г. Москва, Россия. – стендовый доклад P-33. – С. 92.

[8] Tikhonov P. A. Synthesis and properties of star-shaped polymers with carbosilane cores and polydimethylsiloxane arms / **P.A. Tikhonov**, S.A. Milenin, E.A. Tatarinova, G.V. Cherkaev, N.V. Demchenko, M. I. Buzin, A.V. Bakirov, A.M. Muzafarov // Международная конференция «9th European Silicon Days» – Book of Abstracts. – 9-12 сентября 2018. – г. Саарбрюккен, Германия. – стендовый доклад P-57. – С. 173.

[9] Тихонов П.А. Синтез и свойства звездообразных полимеров с карбосилановыми ядрами и полидиметилсилоксановыми (ПДМС) лучами / **П.А. Тихонов**, Г.В. Черкаев, Н.В. Демченко, Е.А. Татаринова, Н.Г. Василенко, В.Г. Васильев, М.И. Бузин, А.М. Музафаров // VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные объекты и полимерные наноконкомпозиты». – сборник тезисов. – 7-12 октября. – 2018. – г. Москва, Россия. – стендовый доклад P-49. – С. 134.

[10] Tikhonov P.A. Star-shaped polydimethylsiloxanes with carbosilane core and different number and length of arms: synthesis and properties / **P.A. Tikhonov**, N.G. Vasilenko, G.V. Cherkaev, N.V. Demchenko, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov // Международная конференция «12th International Workshop on Silicon-Based Polymers» (ISPO 19). – Book of Abstracts. – 21-25 июля, 2019. – г. Кию, Япония. – стендовый доклад P7. – С. 45.

[11] Tikhonov P.A. Synthesis and properties of 128-arm polydimethylsiloxanes with different length of arms / **P.A. Tikhonov**, N.G. Vasilenko, G.V. Cherkaev, N.V. Demchenko, V.G. Vasil'ev, A.M. Muzafarov // Международная конференция «Chemistry of organoelement Compounds and Polymers 2019». – сборник тезисов. – 18-22 ноября, 2019. – г. Москва, Россия. – стендовый доклад P-99. – С. 365.