

На правах рукописи

**ЧЕРНИКОВА ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМАКРОМОНОМЕРЫ  
С СИЛОКСАНОВОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ»**

02.00.06 - высокомолекулярные соединения

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

Москва-2004



**Работа выполнена в Институте синтетических полимерных материалов имени Н. С. Ениколопова Российской академии наук**

**Научный руководитель:** доктор химических наук, чл.-корр. РАН  
Музафаров Азиз Мансурович

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
Иванов Павел Владимирович  
  
доктор физико-математических наук,  
профессор Годовский Юлий Кириллович

**Ведущая организация:**

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Физический факультет.

Защита состоится 29 апреля 2004 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в Институте синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

Автореферат разослан 29 марта 2004 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.085.01  
кандидат химических наук



Бешенко М. А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ\*

**Актуальность проблемы.** Синтез полимеров новой архитектуры - перспективное направление химии высокомолекулярных соединений. Развитие исследований по синтезу новых полимерных форм приводит к получению новых материалов и совершенствованию методов исследования полимеров. Полимакромомеры или молекулярные щетки - новые объекты полимерной химии - привлекают внимание исследователей по целому ряду причин. Высокая плотность молекулярной структуры обуславливает необычный комплекс свойств подобных объектов и, в частности, специфичное поведение в растворах, а также при взаимодействии с поверхностями различной природы. Практически полное отсутствие взаимопроникновения молекул полимакромомеров позволяет рассматривать их в качестве наноразмерных частиц, и, наконец, возможности дальнейшей модификации структуры позволяют «настраивать» их на те или иные области применения.

Значительная часть опубликованных результатов получена на полимакромомерах на основе полистирола (ПС) и полиакрилатов. Данных о синтезе регулярных органосилоксановых или силоксансодержащих молекулярных щеток в литературе нет. В то же время специфические теплофизические и поверхностные свойства полидиметилсилоксана (ПДМС) делают получение таких макромолекул на его основе особенно интересным. Не менее актуальным является дальнейшее совершенствование структуры, расширение ее функциональных возможностей.

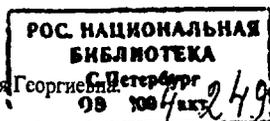
**Цель работы.** Цель настоящей работы заключалась в исследовании гидролитической поликонденсации макромономеров как перспективного метода синтеза полимакромономеров, имеющих в своем составе латентные функциональные группы, и изучении возможности их дальнейшей модификации.

### Научная новизна.

Впервые для получения полимакромономеров была использована гидролитическая поликонденсация макромономеров. Установлено, что для синтеза высокомолекулярных ПДМС полимакромономеров наиболее оптимальным является проведение реакции в гомофазных неравновесных условиях.

Впервые получены ПДМС и ПС полимакромомеры, имеющие регулярно расположенные на основной цепи винильные группы. Путем синтеза на основе ПДМС полимакромономеров гидроксилсодержащих производных и силоксан-углеводородного сополимера показана возможность дальнейшей модификации структуры таких объектов.

\* В работе принимала участие к.х.н., с.н.с. Василенко Наталья Георгиевна



**Практическая значимость работы** определяется:

- универсальностью подхода, предложенного для синтеза ПДМС полимакромономеров, позволяющего получать полимакромомеры любой химической природы, имеющие основную силоксановую цепь с регулярно расположенными функциональными группами.
- возможностью получения на их основе амфифильных систем, которые представляют значительный интерес в качестве эффективных модификаторов поверхностей, а также неионогенных полимерных поверхностно-активных веществ различного назначения.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации были представлены на конференции студентов и аспирантов «Химия и физика полимеров и тонких органических пленок» (Пушино, 2001) и Second International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (Kazan, 2002).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано три статьи в реферируемых отечественных журналах и тезисы двух докладов на научных конференциях.

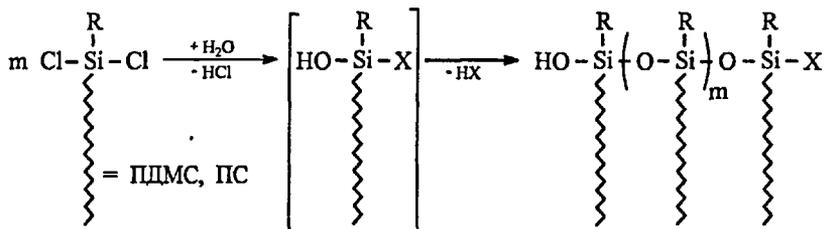
**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, двух разделов, посвященных обсуждению результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 136 страницах печатного текста, включает 82 рисунка, 4 таблицы и список цитируемой литературы из 142 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранного направления, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель исследования.

Из анализа литературных данных, представленных в **главе 1**, следует, что большинство широко используемых синтетических подходов (ионная или радикальная полимеризация макромономеров, полимеризация мономеров с использованием макроинициатора линейного строения и прививка со-монофункциональных цепей к линейной полифункциональной матрице) не позволяют получать молекулярные щетки регулярного строения на основе ПДМС.

В связи с этим в **главе 2** предлагается другой способ синтеза - гидролитическая поликонденсация (ГПК)  $\omega$ -дихлорсилфункциональных ПДМС и ПС макромономеров, - основанный на высокой реакционной способности функциональных групп, характерной для химии кремния. Согласно данному способу общая схема ГПК макромономеров имеет следующий вид (рис. 1):



где R = -CH<sub>3</sub>, -CH=CH<sub>2</sub>; X = Cl, OH

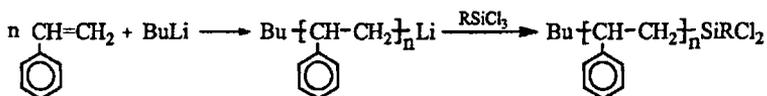
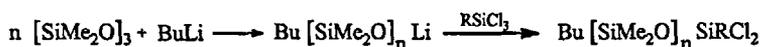
*Рис.1. Схема гидролитической поликонденсации ПДМС и ПС макромономеров.*

В первом разделе главы 2 последовательно рассмотрены этапы синтеза полимакромономеров, влияние условий на протекание ГПК и некоторые гидродинамические свойства полученных полимеров в разбавленных растворах. Второй раздел посвящен полимераналогичным превращениям ПДМС полимакромономеров и исследованию свойств модифицированных структур.

## 2.1. Синтез и исследование свойств полимакромономеров на основе ПДМС и ПС.

### *2.1.1. Синтез ω-дихлорсиллфункциональных ПДМС и ПС макромономеров.*

Синтез ω-дихлорсиллфункциональных макромономеров (рис. 2) включает две стадии: анионную полимеризацию соответствующих мономеров (стирола или гексаметилциклотрисилоксана (Д<sub>3</sub>)) и блокирование растущих цепей большим избытком метил- или винилтрихлорсилана (RSiCl<sub>3</sub>). В обоих случаях ММ полимеров регулировалась концентрацией инициатора (n-BuLi).



*Рис.2. Схема синтеза ω-дихлорсиллфункциональных ПДМС и ПС макромономеров.*

Полимеризация стирола в толуоле проводилась в течение 2 часов при комнатной температуре до достижения 100%-ной конверсии мономера. Полимеризация Д<sub>3</sub> протекает несколько медленнее, что, в сочетании с большей чувствительностью ПДМС к нуклеофильным реагентам по сравнению с ПС, приводит к большему вкладу реакций обрыва и передачи цепи. В результате этого полидисперсность продукта в значительной мере определяется степенью конверсии мономера. Поэтому

полимеризация Дз осуществлялась до достижения 30-50%-ной конверсии по данным ГЖХ. Для подготовки реагентов и непосредственно анионной полимеризации была использована вакуумная техника.

Для удобства обозначения типа макромономера в тексте применяется следующая аббревиатура: 11-(тип полимера)-N, где R - тип концевой дихлорсилильной группы, а N - молекулярная масса. Например, Me-ПДМС-2500 и УМВДМС-2500 это ПДМС макромономеры с  $M_n = 2500$  г/моль, имеющие метил- и винилдихлорсилильные концевые функции соответственно.

Все полученные макромономеры (табл. 1) были охарактеризованы методами ГПХ и ЯМР  $^1H$ . Полидисперсность образцов найдена в интервале от 1.10 до 1.15.

**Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики макромономеров.**

Тип макромономера	$M_n$ , г/моль	$n^{**}$	Содержание Vi-групп, %
Vi-ПДМС-2440	2440*	31	1.1
Vi-ПДМС-4770	4770*	63	0.6
Vi-ПДМС-7000	7000	93	0.4
Vi-ПДМС-1100	1100	13	2.5
Vi-ПДМС-2500	2500	32	1.1
Vi-ПДМС-2000	2000	27	1.4
Vi-ПДМС-10000	10000	136	0.3
Me-ПДМС-2600	2600	34	-
Me-ПДМС-4950	4950*	65	-
Vi-ПС-2200	2200	20	1.2
Vi-ПС-5000	5000	46	0.5
Vi-ПС-10000	10000	94	0.3

\* Рассчитано по массе конечного продукта и концентрации введенного инициатора.

\*\* Степень полимеризации макромономера, рассчитанная из  $M_n$ .

### 2.1.2. Поликонденсация макромономеров.

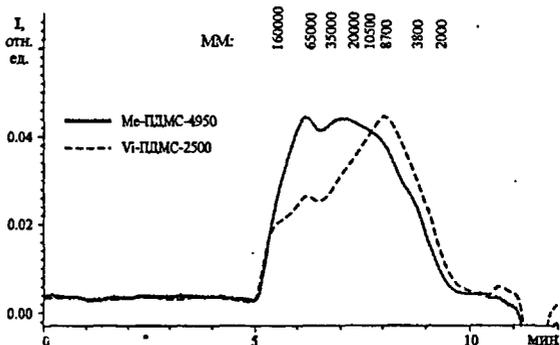
Хорошо известно, что в процессе ГПК дифункциональных кремнийорганических мономеров ( $RR'SiX_2$ ) наряду с линейными образуются циклические продукты. Причем с увеличением размеров заместителя склонность к циклообразованию растет. Предварительные исследования показали, что в случае ГПК макромономеров эта особенность сильно осложняет получение полимакромономеров с высокими степенями полимеризации ( $\tau$ ). Поэтому поиск оптимальных условий синтеза, позволяющих, в частности, минимизировать процессы циклизации, являлся первоочередной задачей данной работы.

Реакция ГПК ПДМС и ПС макромономеров изучалась в гомо- и гетерофазных условиях. Гомогенность реакционной среды достигалась двумя путями: введением в

макрономер стехиометрического количества воды в виде раствора в гомогенизирующем растворителе и перемешиванием макромономера на воздухе с медленным гидролизом хлорсилильных групп атмосферной влагой. В обоих случаях поликонденсация проходила в гетерофункциональном варианте. Гидролиз влагой воздуха не является технологичным методом из-за сложности контроля за параметрами процесса и использовался как «пределный» вариант, в котором доля гетерофункциональной конденсации максимальна.

Поскольку хлороводород, выделяющийся при гидролизе, является катализатором конденсации гидроксисилильных групп, изначально ГПК проводилась без добавления акцептора - в равновесных условиях. Во всех случаях конденсации ПДМС макрономеров наблюдался быстрый рост молекулярных масс. Однако, на кривых ГПХ были заметны явные нарушения в ходе процесса (рис. 3), так как для классической ГПК характерно снижение содержания высокомолекулярных фракций.

**Рис.3.** Кривые ГПХ продуктов поликонденсации макрономеров **Me-ПДМС-4950** и **Vi-ПДМС-2500** в равновесных условиях на начальной стадии процесса (колонка *LiChr.100-300*, элюент – толуол, детектор – рефрактометр).



В дальнейшем продолжение реакции в прежних условиях приводило к гелеобразованию. Степень зашивки зависела от стадии, на которой был прерван процесс. Содержание гель-фракции изменялось от 28 до 68%. Сам факт образования сшитого полимера при поликонденсации, дифункционального макромономера свидетельствует об участии побочного процесса. Исходя из структуры исходного макромономера, можно предположить два варианта - «срыв» органического заместителя у атома кремния или расщепление силоксановых связей боковых цепей полимакромономера.

Золь-фракция продукта ГПК макромономера **Me-ПДМС-4950** в равновесных условиях была выделена экстракцией в аппарате Сокслета. Ее исследование методом ГПХ показало наличие полимерных фрагментов с молекулярной массой (ММ) ниже, чем ММ исходного макромономера. Это свидетельствует о том, что под действием

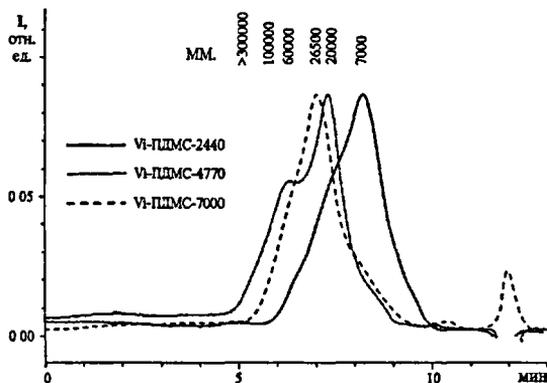
хлороводорода происходит разрыв силоксановой связи в боковых цепях щетки. В последствии золь-фракция также образовывала сетчатую структуру.

Таким образом, было однозначно показано, что побочным процессом является расщепление силоксановой связи в составе полимакромономера.

#### ГПК в присутствии акцептора хлороводорода.

Введение акцептора хлороводорода (пиридин) позволило исключить гелеобразование во всех случаях поликонденсации ПДМС макромономеров и получить стабильные системы. Ниже (рис. 4) приведены типичные хроматограммы продуктов гомофазной, неравновесной ГПК.

**Рис.4. Кривые ГПК продуктов гомофазной неравновесной ГПК макромономеров: VI-ПДМС-2440, VI-ПДМС-4770 и VI-ПДМС-7000 (колонокка LiChr.100-300, элюент – толуол, детектор – рефрактометр).**



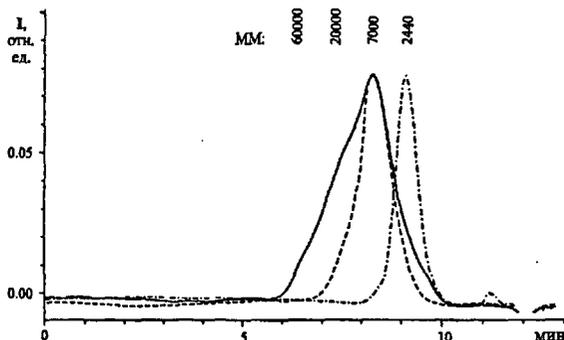
Оценивая их молекулярно-массовое распределение, можно отметить, что, несмотря на значительную долю (~ 65-75%) низкомолекулярных фракций, продукты гомофазной неравновесной ГПК также содержат и высокомолекулярные полимакромономеры. Характер приведенных кривых, а именно, наличие заметной полимодальности высокомолекулярной области, позволяет сделать предположение о возможности взаимодействия полимакромономеров ( $m \sim 8$ ) между собой.

#### ГПК в гетерофазных условиях.

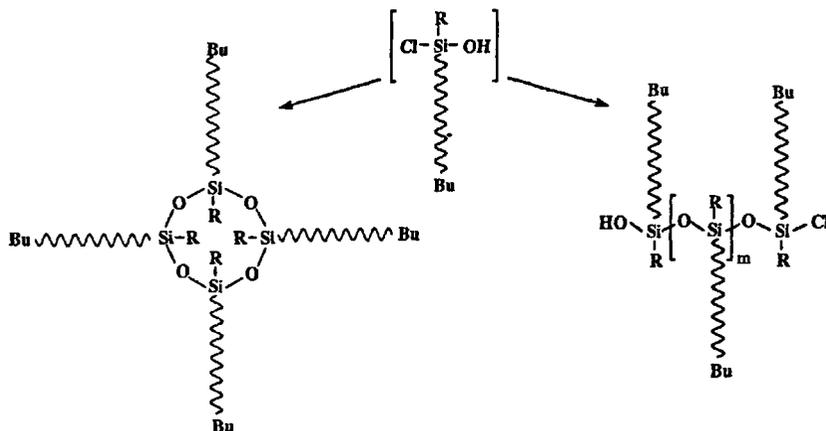
Другим важным фактором, оказывающим существенное влияние на состав продуктов ПЖ, является характер процесса: гомо- или гетерофазный. В случае поликонденсации ПДМС макромономеров в гетерофазных условиях, то есть при смешении водной и органической фазы, полученные полимеры имели относительно узкое ММР при учетверенной молекулярной массе и не содержали детектируемого количества функциональных групп. При последующем прогреве в течение 30 часов дальнейшая реакция не наблюдалась. Следует отметить, что в гомофазных неравновесных условиях полимакромономеры имели значительно более высокую и

растущую во времени молекулярную массу, хотя доля фракций с четырехкратной ММ оставалась существенной (рис. 5).

**Рис.5.** Кривые ГПХ макромономера Vi-ПДМС-2440 (1) и продуктов его поликонденсации: 2 – в гетерофазных условиях; 3 – в гомофазных неравновесных условиях (колонка LiChr.100-300, элюент – толуол, детектор – рефрактометр).



Подобный результат может указывать на то, что в ходе поликонденсации ПДМС макромономеров в гетерофазных условиях образуются преимущественно циклические продукты. В то же время известно, что с увеличением степени полимеризации полимакромономера вероятность циклообразования снижается. Это дает основания считать, что высокомолекулярные фракции, полученные в гомофазных неравновесных условиях, являются полимакромономерами линейного строения (рис. 6):



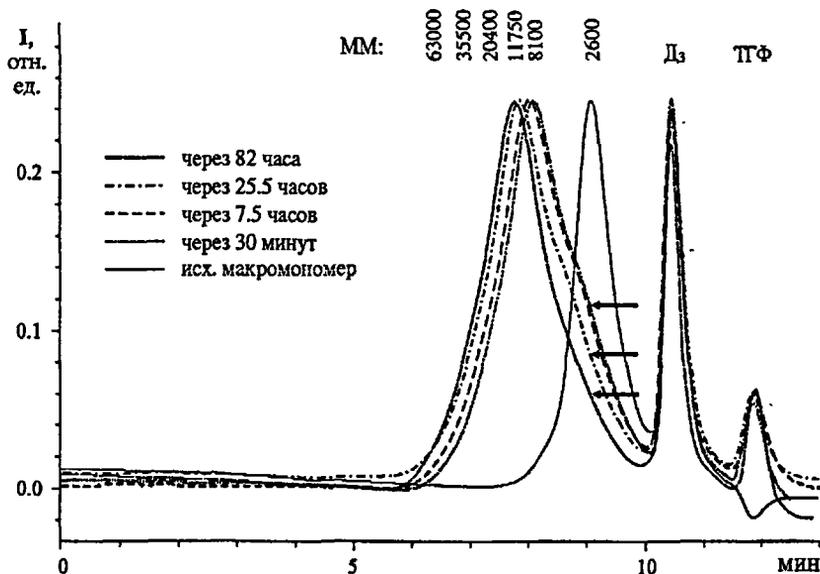
**Рис.6.** Структура продуктов поликонденсации в зависимости от условий реакции.

Таким образом, можно сделать вывод, что проведение ГПК в гомофазных неравновесных условиях является наиболее оптимальным для синтеза ПДМС полимакромономеров с высокими степенями полимеризации.

Поликонденсация ПС макромономеров проводилась в растворе толуола. Гидролиз хлорсилильных групп осуществлялся аналогично методам, приведенным для ПДМС макромономеров. Однако, условия проведения реакции (гомофазность и неравновесность процесса) не оказывали заметного влияния на параметры образующихся структур. По данным ГПХ все полученные ПС полимакромомеры были мономодальны и имели довольно симметричные пики.

#### Влияние природы макромономера на особенности ГПК.

Изучение процесса ГПК ПДМС и ПС макромономеров в гомофазных неравновесных условиях позволило обнаружить интересные особенности, присущие каждому из процессов. ГПК ПДМС макромономеров проводилась в реакционной смеси, содержащей раствор макромономера в толуоле, пиридин (акцептор HCl), стехиометрическое количество воды в ТГФ и некоторое количество Дз, оставшегося после полимеризации. Протекание ГПК контролировалось методом ГПХ по содержанию исходного макромономера в реакционной смеси (рис. 7).

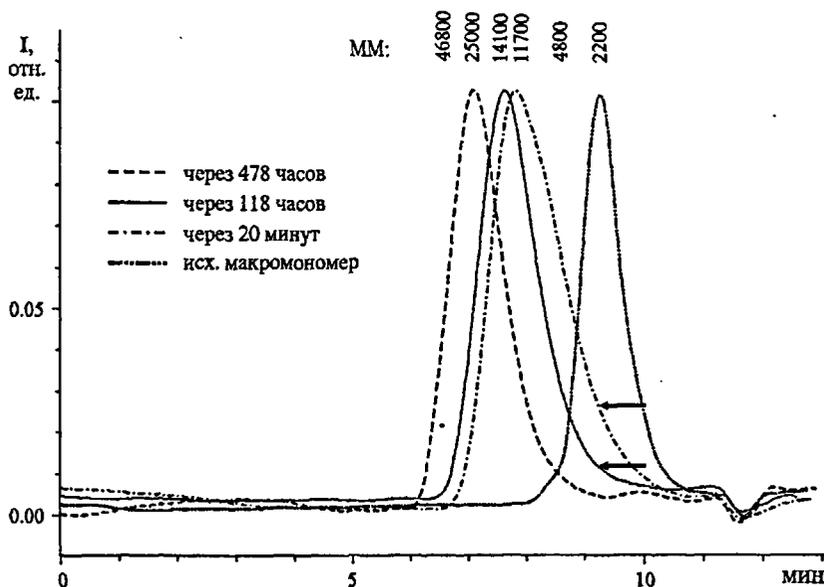


**Рис. 7.** Кривые ГПХ реакционной смеси в процессе поликонденсации макромономера *Me-ПДМС-2600* (колонка *LiChr.100-300*, элюент — толуол, детектор — рефрактометр).

За первые 30 минут в реакцию вступило 89% макромономера. При этом фракция тримера составила ~ 65%. Наблюдаемые возрастание полидисперсности и появление высокомолекулярных фракций — закономерные явления любого процесса ГПК.

Отличительной чертой является наличие в продуктах поликонденсации ПДМС макрономеров фракции исходного макромономера (~ 10%). Причиной этого может быть стерический фактор, снижающий доступность реакционных центров полимакромономера.

В отличие от ГПК ПДМС макрономеров, в случае поликонденсации ПС макрономеров прослеживается постепенное снижение полидисперсности образцов с увеличением ММ. Как видно из рис. 8, это происходит за счет истощения фракций моно-, ди- и тримеров. Это также может свидетельствовать об отсутствии взаимодействия высокомолекулярных полимакрономеров между собой и осуществлении их роста в основном за счет фракций с низкими степенями полимеризации ( $m \sim 1-5$ ).



**Рис.8.** Кривые ГПХ реакционной смеси в процессе поликонденсации макромономера VI-ПС-2200 (колонка LiChr.100-300, элюент – толуол, детектор – рефрактометр).

Помимо прочего следует заметить, что поликонденсация ПС макрономеров практически останавливается с их истощением, в то время как поликонденсация ПДМС макрономеров и полимакрономеров между собой, регистрируемая по изменению формы кривых ГПХ, продолжается еще очень длительное время (более месяца).

**2.1.3. Гидродинамические свойства ПДМС и ПС молекулярных щеток в разбавленных растворах.**

Был синтезирован ряд полимакромономеров с различными молекулярными параметрами, имеющих силоксановую основную цепь и ПДМС или ПС боковые. Их фракционированием были получены образцы, характеристики которых приведены в таблице 2.

**Таблица 2. Винилфункциональные полимакромомеры.**

Образец №	Исходный макромономер	Полимакромономер				Линейный аналог
		$M_w^*$	$M_w/M_n$	$m^{**}$	$[\eta]_{мет.}^{***}$ мл/г	$[\eta]_{линейн.}^{****}$ мл/г
1	VI-ПДМС-7000	578400	1.7	83	12.2	104
2	VI-ПДМС-7000	180100	1.3	26	11.5	45
3	VI-ПДМС-7000	92500	1.5	13	10.1	28
4	VI-ПДМС-7000	67100	1.3	10	9.8	15
5	VI-ПДМС-4770	172800	2.0	36	8.5	44
6	VI-ПДМС-4770	117800	2.3	25	6.9	33
7	VI-ПДМС-2440	80400	1.5	33	6.1	25
8	VI-ПДМС-2440	28900	1.8	12	4.2	12
9	VI-ПС-10000	130500	2.4	13	20.3	48
10	VI-ПС-10000	89300	2.1	9	20.6	37
11	VI-ПС-10000	78300	1.6	8	18.3	34
12	VI-ПС-10000	59900	1.5	6	13.6	17
13	VI-ПС-5000	97000	1.3	19	14.2	39
14	VI-ПС-5000	87100	1.8	17	12.1	36
15	VI-ПС-2200	74500	1.7	34	12.6	33
16	VI-ПС-2200	46600	1.8	21	11.8	23

\* Получено по данным ГПХ с детектором по лазерному светорассеянию (ЛС).

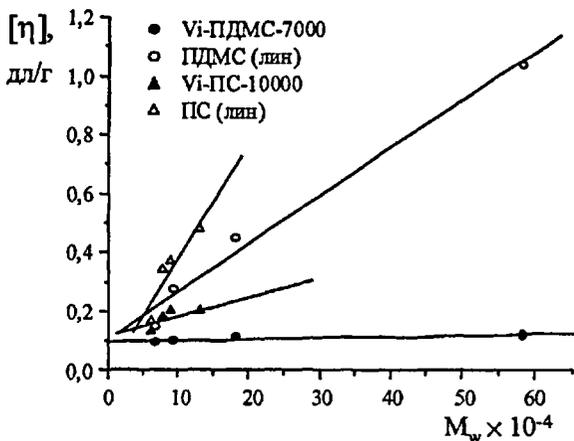
\*\* Степень полимеризации полимакромономера рассчитанная из  $M_w$ (ЛС).

\*\*\* Измерено в толуоле (образцы 1-8) и в ТГФ (образцы 9-16).

\*\*\*\* Рассчитано по уравнению Марка-Куна-Хауvinка для линейных аналогов по ММ.

Из данных таблицы 2 видно, что поведение полимакромономеров в разбавленных растворах имеет ряд существенных отклонений от свойств полимерных клубков линейных полимеров той же природы. Повышение ММ полимакромономеров с одинаковой длиной боковой цепи приводит к незначительному увеличению их характеристической вязкости, а, следовательно, и гидродинамического радиуса макромолекул (рис. 9), хотя данный параметр линейного аналога той же ММ растет очень резко.

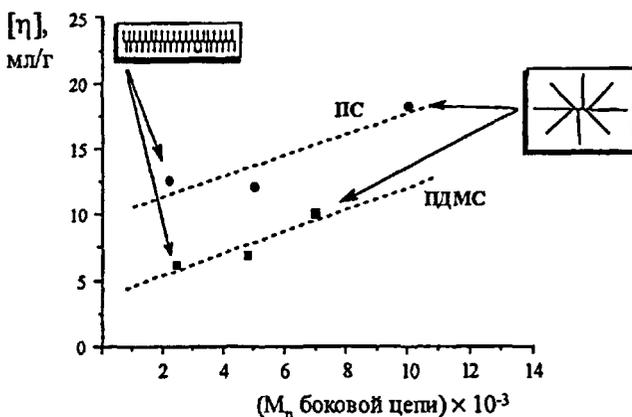
**Рис.9.** Зависимость характеристической вязкости ПДМС (образцы 1-4) и ПС (образцы 9-12) полимакрономеров и их линейных аналогов от  $M_w$



Это свидетельствует о том, что полимеры такой архитектуры в разбавленном растворе представляют собой структуры с весьма плотной молекулярной организацией..

Результат, подтверждающий наличие определенной геометрической формы макромолекул в растворе, был получен при сравнении характеристических вязкостей полимакрономеров с близкой ММ, но различным соотношением длин боковой и основной цепей. Изменение этого соотношения отвечает изменению организации макромолекулы от звездообразной к гребнеобразной, способной к формированию более компактных образований.

**Рис.10.** Изменение характеристической вязкости полимакрономеров с близкой ММ (~ 95000 г/моль) и различной длиной боковой цепи.



Из рис. 10 видно, что характеристическая вязкость гребнеобразного полимакромономера ниже, чем его аналога по ММ звездообразного строения, что свидетельствует об образовании в этом случае более плотной структуры.

## 2.2. Полимераналогичные превращения ПДМС полимакромономеров.

### Исследование свойств модифицированных структур.

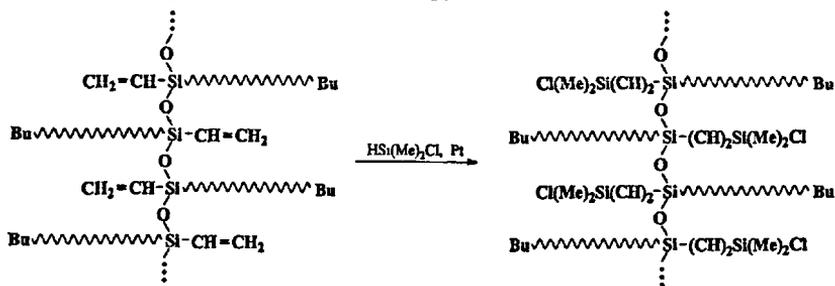
Молекулярные щетки, обладающие способностью к дальнейшим превращениям, в литературе уже описаны. Однако, данных о полимакромономерах с функциональной основной цепью нет.

В результате ГПК винилдихлорсилил-функциональных ПДМС и ПС макромономеров образуются полимакромомеры с регулярно расположенными - у каждого атома кремния основной цепи - винильными группами. Последующие полимераналогичные превращения с их участием открывают широкие возможности для модификации структуры и, соответственно, синтеза макромолекул с новым комплексом свойств.

На основе винилфункциональных ПДМС полимакромономеров были получены реакционноспособные гидроксилсодержащие производные и силоксан-углеводородный сополимер.

#### *2.2.1. Гидроксилсодержащие ПДМС полимакромомеры.*

Гидроксилсодержащие ПДМС полимакромомеры, имеющие различные длины боковых цепей, синтезированы реакцией гидросилилирования соответствующих винилфункциональных полимакромономеров диметилхлорсиланом (рис. 11) и последующим гидролизом хлорсилильных групп.



**Рис.11. Схема синтеза хлорсилильных производных ПДМС полимакромономеров.**

По данным ЯМР  $^1\text{H}$  конверсия винильных групп в процессе гидросилилирования во всех случаях составила 100%. В качестве примера на рис. 12 приведены ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры исходного полимакромономера на основе У1-ПДМС-2000 и его хлорсилильного производного. Изменения в спектре - отсутствие сигнала протонов винильных групп в области 5.8-6.1 м.д. и появление сигнала протонов метильных групп диметилхлорсилильной группировки (0.3-0.4 м.д.) свидетельствуют о полной конверсии процесса.

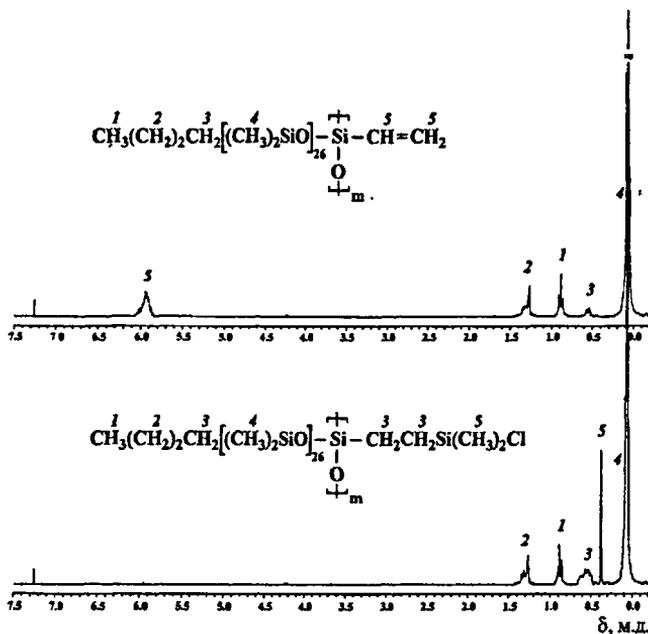


Рис.12. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры полимакромономера на основе VI-ПДМС-2000 и его хлорсилфункционального производного.

Гидролиз хлорсилльных производных (рис. 13) осуществлялся в условиях, препятствующих конденсационному процессу - нейтральная среда, пониженная температура и сильное разбавление:

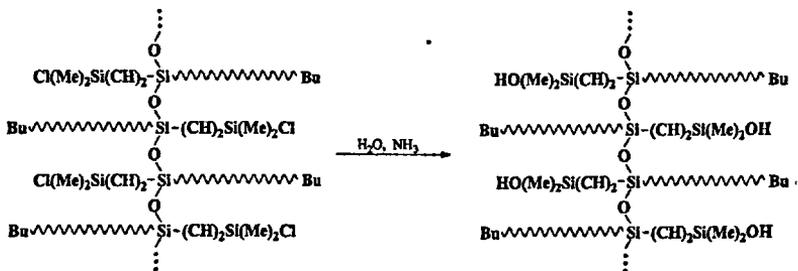


Рис.13. Схема синтеза гидроксилсильных производных ПДМС полимакрономеров.

Содержание гидроксильных групп в составе полученных полимеров невелико - 0.17% и 0.85% весовых процентов в случаях гидроксилсодержащих полимакрономеров с ММ боковых цепей 10000 г/моль (НО-ПДМС-10000) и 2000 г/моль (НО-ПДМС-2000) соответственно. Тем не менее, приведенные ниже исследования демонстрируют их определяющее влияние на поведение полимакрономеров на поверхности раздела фаз вода-воздух.

Изучение изотерм поверхностного давления ПДМС полимакромономеров.

Для изучения поверхностных свойств НО-функциональных ПДМС полимакромономеров использовались образцы с различной длиной боковых цепей и близкой длиной основных (табл. 3), то есть с различным соотношением гидрофильной и гидрофобной составляющих. В качестве образца сравнения в исследуемую серию включен исходный полимакромономер на основе Vi-ПДМС-2000.

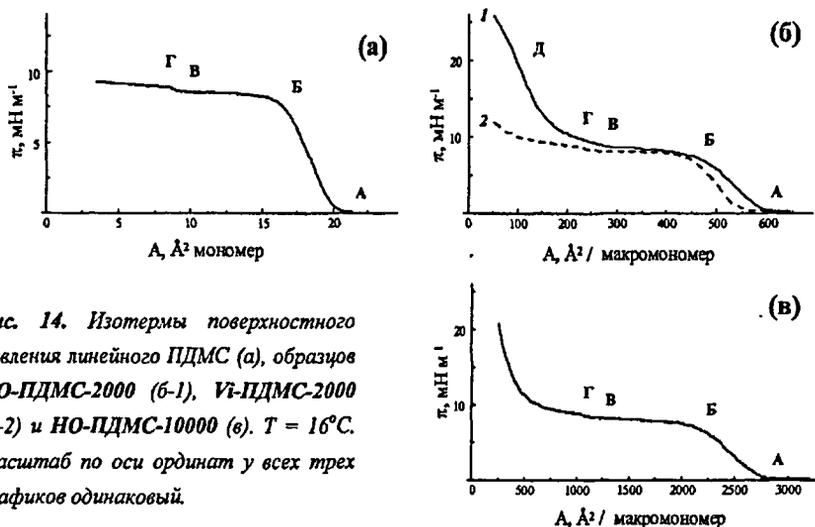
**Таблица 3. Параметры функциональных ПДМС полимакромономеров.**

Тип полимакромономера	$M_n^* \times 10^{-3}$	n	m	Тип функциональной группы полимакромономера, -R	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \left[ \text{Si}-\text{O} \right]_m \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{Bu} \end{array}$
НО-ПДМС-10000	~50	136	~5	$-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	
НО-ПДМС-2000	~10	27	~5	$-(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	
на основе Vi-ПДМС-2000	~10	27	~5	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	

\* Получено по данным ГПХ с рефрактометрическим детектором.

На рисунке 14 приведены изотермы поверхностного сжатия ПДМС полимакромономеров с гидроксисилильными группами у атомов кремния основной цепи. Для сравнения приведены изотермы исходного полимакромономера и линейного ПДМС. Сопоставление приведенных кривых показывает, что для исходного полимакромономера заметны отличия при сжатии монослоя в сравнении с классическим линейным ПДМС. Эти отличия проявляются в виде расширения участка А-Б, что свидетельствует о повышении сжимаемости монослоя. Такое уширение характерно для всех исследованных в работе полимакромономеров. Специфика гидроксилсодержащих полимакромономеров проявляется на заключительном участке изотермы поверхностного сжатия после точки Г. В отличие от линейного ПДМС и винилфункционального полимакромономера на изотермах гидроксилсодержащих полимакромономеров наблюдается рост поверхностного давления, обусловленный отрывом боковых ПДМС цепей от поверхности воды. При этом общего коллапса монослоя не происходит. И только при дальнейшем повышении давления происходит отрыв гидроксильных групп от поверхности воды и коллапс. Наиболее характерно этот момент просматривается в случае полимакромономера НО-ПДМС-2000. Здесь на изотерме на участке Г-Д наблюдается характерный излом в точке Д. В интервале Г-Д происходит отрыв ПДМС цепей от поверхности воды. В то же время основная цепь остается связанной с поверхностью воды за счет НО-групп. В точке Д начинается отрыв НО-групп от поверхности воды и переход поверхностного слоя в

неупорядоченное состояние, т.е. происходит коллапс. В случае образца **НО-ПДМС-10000** (рис. 14(в)), имеющего боковые цепи существенно большей длины, подъем давления при сжатии после точки Г начинается существенно позже, чем у образца **НО-ПДМС-2000**. Несмотря на то, что излом Д на изотерме не наблюдается, значительный подъем давления позволяет предположить, что гидроксильные группы на основной цепи также остаются закрепленными на поверхности воды.



**Рис. 14.** Изотермы поверхностного давления линейного ПДМС (а), образцов **НО-ПДМС-2000** (б-1), **Vt-ПДМС-2000** (б-2) и **НО-ПДМС-10000** (в).  $T = 16^\circ\text{C}$ . Масштаб по оси ординат у всех трех графиков одинаковый.

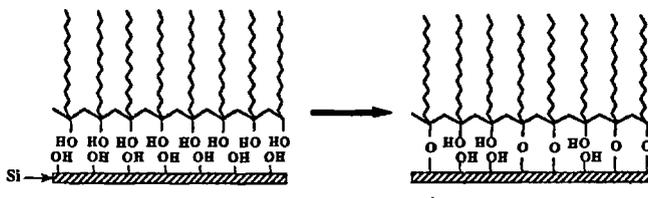
Полученные данные иллюстрируют высокую эффективность модификации основной цепи полимакромономеров. Введение от 0.17% до 0.85% ОН-групп в состав полимакромономера привело к достаточно принципиальным изменениям в поведении монослоя.

### 2.2.1.1. Модификация активированной поверхности кремния.

Доступность  $=\text{Si-OH}$  групп, регулярно расположенных на основной цепи полимакромономеров, и, соответственно, возможность использования таких систем в качестве модифицирующих агентов подтверждается экспериментами по нанесению гидроксилсодержащих полимакромономеров **НО-ПДМС-2000** и **НО-ПДМС-10000** на гидроксильрованную поверхность кремниевых пластин.

Слой винилфункционального полимакромономера, нанесенный го толуольного раствора на вращающуюся подложку (spin coating), после осушки в вакууме демонстрирует образование характерной для ПДМС гидрофобной поверхности с краевым углом смачивания  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 98^\circ$  и полностью смывается горячим растворителем (гексаном).

Ситуация менялась при нанесении на поверхность пластин гидроксилфункциональных полимакрономеров. После промывания горячим гексаном на поверхности кремния оставался несмываемый гидрофобный слой с контактными углами  $\theta_{H_2O} = 103^\circ$  в случае **НО-ПДМС-2000** и  $\theta_{H_2O} = 107^\circ$  в случае **НО-ПДМС-10000**. Это свидетельствует о том, что основная цепь ПДМС полимакрономеров ковалентно связана с подложкой (рис. 15), а боковые цепи полностью экранируют ее поверхность.

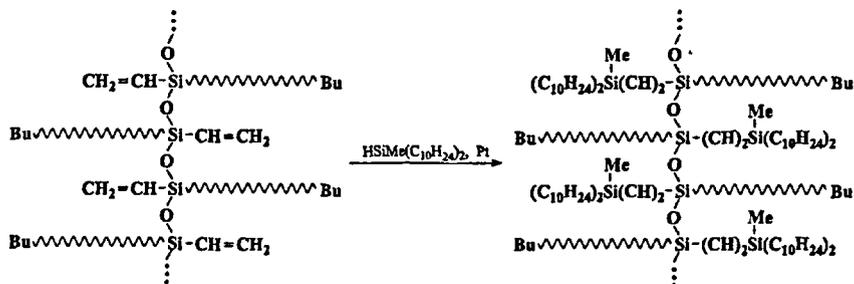


**Рис.15.** Схематическое изображение прививки гидроксилфункционального полимакромономера к поверхности кремния.

Толщина остаточного слоя, определенная методом эллипсометрии, подтверждает образование мономолекулярного покрытия. Она снижается с уменьшением длины боковой цепи и составляет 1.13 нм и 2.85 нм в случаях **НО-ПДМС-2000** и **НО-ПДМС-10000** соответственно. Для сравнения можно привести величины радиусов инерции статистических клубков ПДМС цепей:  $R_g = 1.3$  нм ( $M_n = 2000$  г/моль) и  $R_g = 3.0$  нм ( $M_n = 10000$  г/моль).

### 2.2.2. Соплимерные ПДМС полимакрономеры

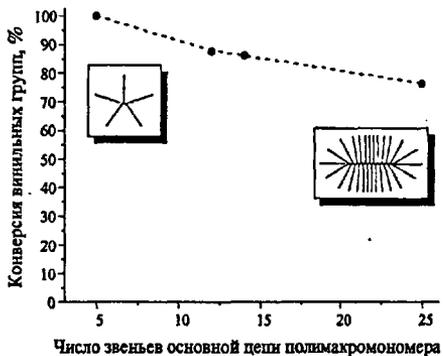
Другой тип амфифильной системы на основе ПДМС полимакрономеров был получен путем введения в их состав углеводородных фрагментов. Синтез силоксан-углеводородного сополимера осуществлен реакцией гидросилилирования винилфункционального ПДМС полимакромономера метилбидецилсиланом - силлирующим агентом с объемными заместителями (рис. 16).



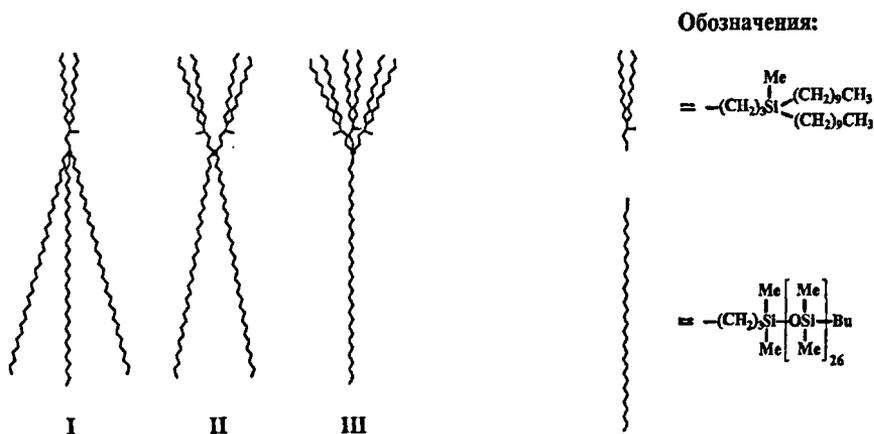
**Рис.16.** Схема синтеза силоксан-углеводородного сополимера.

Для проведения реакции был использован нефракционированный ПДМС полимакрономер с ММ боковой цепи 1100 г/моль. Гидросилилирование проводилось до достижения постоянной концентрации винильных групп по данным ЯМР  $^1\text{H}$ . Препаративное фракционирование и исследование методами ГПХ и ЯМР  $^1\text{H}$  полученных сополимерных продуктов показало, что присоединение по винильным группам проходит полностью только, в случаях низкомолекулярного полимакромономера ( $m \sim 5$ ). С ростом ММ щетки степень присоединения понижается и при  $m \sim 25$  достигает 76,3% (рис. 17).

**Рис.17.** Зависимость конверсии винильных групп от степени полимеризации (числа звеньев основной цепи) ПДМС полимакромономера.



Для того чтобы оценить вклад метилбидецилсилильной компоненты на свойства сополимерного полимакромономера был синтезирован ряд модельных соединений - сополимеров аналогичной химической природы, но с различным сочетанием ПДМС и углеводородной составляющих (рис. 18). Их характеристики приведены в таблице 4.



**Рис.18.** Схема строения модельных силиконовых сополимеров.

Таблица 4. Характеристики модельных силоксан-углеводородных сополимеров.

Тип сополимера	ММ <sub>раст.</sub> , г/моль	Содержание ПДМС, %	Элементный состав, $\frac{\text{практ., \%}}{\text{теор., \%}}$		
			Si	C	H
Соединение I	6785	89.75	<u>33.32</u>	<u>35.30</u>	<u>8.28</u>
			33.01	33.95	8.05
Соединение II	5022	80.84	<u>32.96</u>	<u>38.13</u>	<u>9.00</u>
			31.05	38.23	8.60
Соединение III	3259	62.29	<u>25.28</u>	<u>45.80</u>	<u>9.83</u>
			25.77	47.10	9.75

Чтобы сравнить поведение всех синтезированных сополимеров (соединений I-III и силоксан-углеводородного сополимера на основе полимакромономера) на поверхности раздела фаз вода-воздух были получены изотермы сжатия их монослоев по методике Ленгмюра-Блоджет (рис. 19):

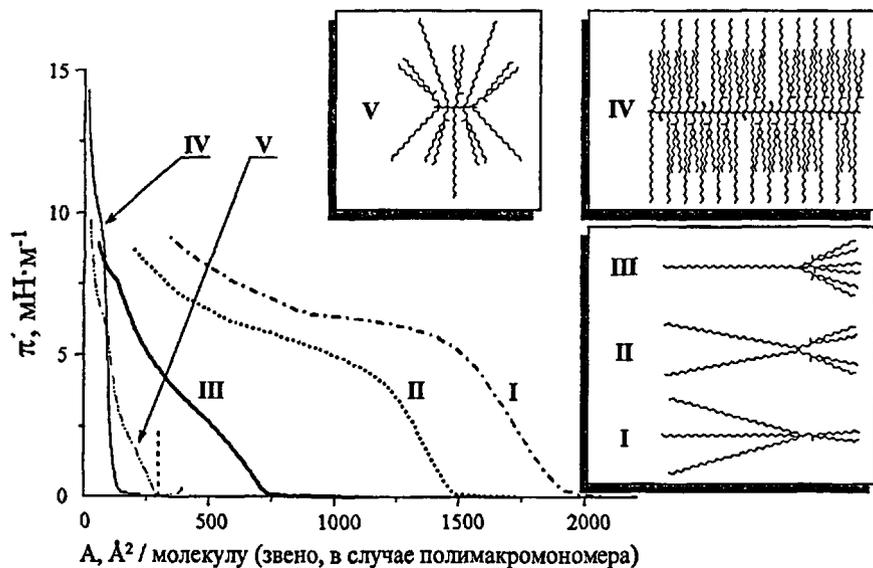


Рис.19. Изотермы сжатия монослоев силоксан-углеводородных сополимеров на поверхности воды.

В случае силоксан-углеводородных сополимеров образование монослоев происходит только за счет амфифильной природы диметилсилокси (ДМС)-звеньев, в результате чего соотношение ПДМС и углеводородной составляющих оказывает существенное влияние на организацию монослоя.

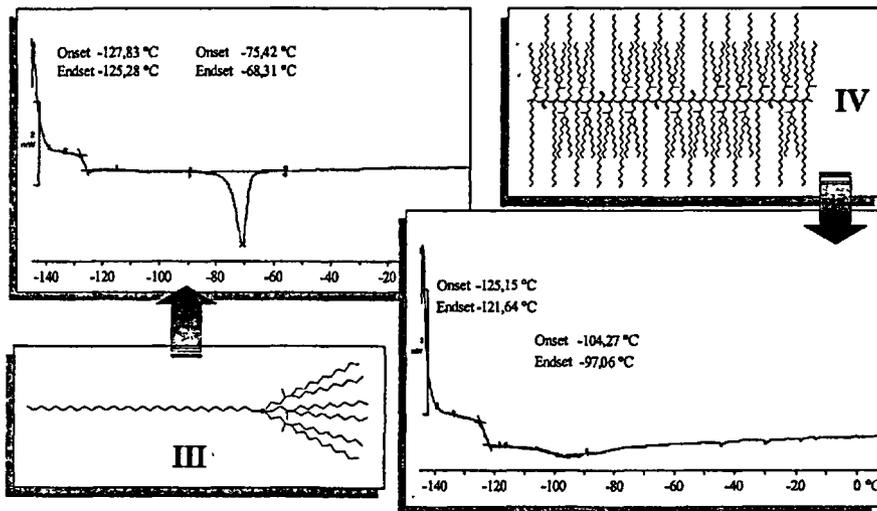
Во всех случаях модельных сополимеров (соединений I-III), содержащих в своем составе 78, 52 и 26 ДМС звеньев соответственно, величины площадей, приходящихся на молекулу, показывают, что ПДМС цепи на поверхности воды лежат полностью. Изотермы соединений I и II имеют форму, во многом характерную для линейного ПДМС. Вклад углеводородной составляющей ярко демонстрирует изотерма соединения III - увеличение ее дачи приводит к медленному росту поверхностного давления при сжатии. Учитывая, что поверхностное давление - аддитивная величина, такая картина может свидетельствовать о неодинаковом взаимодействии ДМС звеньев с водой. Звенья, расположенные близко к центральному атому кремния, находятся в наиболее конформационно затрудненном состоянии и не имеют возможности расположиться на поверхности воды оптимальным образом, что приводит к тому, что для отрыва этих звеньев от поверхности воды должна быть затрачена меньшая энергия. В то же время давление отрыва звеньев, расположенных ближе к внешним концам ПДМС цепей, приближается к типичному для линейного ПДМС. При этом после отрыва части ПДМС цепей, состоящих из слабосвязанных с поверхностью воды звеньев, наблюдается излом на изотерме и небольшое плато в поверхностном давлении при 8 мН/м, как и у линейного ПДМС. В этой области идет отрыв ДМС звеньев, на которые основная цепь с присоединенными объемными бидецильными заместителями не оказывает влияния.

В случае сополимерного полимакромономера с  $m = 25$  (изотерма IV) отмечается сильное занижение площадей, приходящихся на его звено –  $125 \text{ \AA}^2$  вместо ожидаемых  $300 \text{ \AA}^2$ . Это свидетельствует о том, что на поверхности воды лежит только часть каждой боковой ПДМС цепи. Другая особенность - резкий подъем давления - указывает на низкую сжимаемости монослоя и, соответственно, высокую плотность структуры, находящейся на поверхности.

Гребнеобразный сополимер с  $m = 5$  (изотерма V) является стерически менее затрудненной структурой, и поскольку его звено идентично звену сополимера с  $m = 25$ , то рассчитываемое начало роста давления при сжатии должно также составить площадь  $300 \text{ \AA}^2$  на звено. Наблюдаемое практически полное совпадение рассчитанной и экспериментальной величины площадей свидетельствуют о том, что все ПДМС цепи в этом случае полностью лежат на поверхности воды.

Таким образом, полученные данные показывают, что в сополимерной молекулярной сетке часть каждой ПДМС цепи экранирована объемными бидецилсилильными группами и не взаимодействует с поверхностью воды. Это позволяет сделать вывод о том, что силоксан-углеводородный сополимер гребнеобразного строения с данными молекулярными параметрами является плотной трехмерной структурой.

Синтезированный сополимерный полимакрономер с ПДМС и бидецилсилильными заместителями у атомов кремния в основной цепи был исследован методом ДСК.



*Рис.20. Термограммы ДСК силоксан-углеводородных сополимеров.*

На рисунке 20 приведены термограммы в диапазоне температур от  $-140$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . Для сравнения в аналогичных условиях исследовали одно из модельных соединений — являющееся довольно близким аналогом звена сополимера. Начальный участок термограммы практически идентичен. Наблюдается скачок теплоемкости в области от  $-122$  до  $-125^{\circ}\text{C}$  относящийся к температуре стеклования ПДМС. Однако, при дальнейшем повышении температуры наблюдаются существенные различия. Если на термограмме модельного сополимера наблюдается выраженный эндотермический пик в области  $-68^{\circ}\text{C}$ , соответствующий плавлению ПДМС, то в случае сополимерного полимакромономера есть лишь диффузный эндо-пик при температуре  $-97^{\circ}\text{C}$ , природа которого требует дополнительного изучения. Возможно, это плавление очень дефектных кристаллов ПДМС, пластифицированных бидецилсилильными фрагментами. Скачок теплоемкости в этой области воспроизводится и при повторном нагреве. В целом полученные результаты иллюстрируют разницу организации ПДМС в стерически незатрудненном модельном соединении и сополимерной молекулярной сетке, где взаимодействие боковых ПДМС цепей между собой ограничено.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезирован ряд ©-функциональных макромономеров различной химической природы с независимыми функциональными группами у терминального атома кремния в диапазоне молекулярных масс от 1100 до 10000 а.е.м и узким ММР.
2. Исследована реакция гидролитической поликонденсации R-дихлорсилфункциональных ПДМС и ПС макромономеров. Показана перспективность использования этой реакции для получения полимакромономеров с функционализированной основной цепью.
3. Впервые синтезированы ПДМС полимакромомеры с функциональными группами у атомов кремния основной цепи. Показана возможность количественной последовательной трансформации латентных функциональных групп в диметилхлорсилльные и гидроксисилльные группы.
4. Исследованы изотермы сжатия монослоев функциональных ПДМС полимакромономеров. Показано, что наличие гидроксисилльных групп в структуре основной цепи оказывает определяющее влияние на характер организации монослоя.
5. Показано, что гидроксилфункциональные ПДМС полимакромомеры являются более эффективными модификаторами поверхности по сравнению с их нефункциональными аналогами.
6. Синтезированы нефункциональные аналоги макромономеров на основе тетрааллилсилана, содержащие различные соотношения ПДМС и метилбидецилсилльных фрагментов. Полученные соединения использовали как модели при изучении свойств сополимерных щеток.
7. Гидросилилированием винильных групп у атомов кремния основной цепи ПДМС полимакромономера метилбидецилсиланом получены сополимерные молекулярные щетки. Анализ изотерм сжатия их монослоев на поверхности воды и термограмм свидетельствует о существенном увеличении плотности молекулярной структуры по сравнению как со стерически незатрудненными модельными соединениями, так и гомополимерными ПДМС полимакромономерами.

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. Черникова Е. А. Синтез монофункциональных полидиметилсилоксановых макромономеров. // Тезисы докл., УНЦ по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. Пушино. 13-14 июня 2001 г. С.75.

2. Vasilenko N. G., Chernikova E. A., Rebrov E. A., Miakushev V. D., Muzafarov A. M. Multiarms Polydimethylsiloxanes and Blockcopolymer Molecular System. Synthesis and Self-Organization. // Second International Symposium «Molecular Design and Synthesis of Supramolecular Architectures». Kazan. 27-31 August 2002. P.55 (0-21).
3. Василенко Н. Г., Черникова Е. А., Мякушев В. Д., Moeller М., Музафаров А. М. Синтез полидиметилсилоксановых полимакромономеров.// Докл. РАН. 2003. Т.388.№5.С.1-5.
4. Черникова Е. А., Василенко Н. Г., Мякушев В. Д., Музафаров А. М. Синтез функциональных полимакромономеров. с силоксановой основной цепью. // Высокомолек. соед. Серия А. 2004. Т.46. №3 С. 1-10.
5. Бuzин А. И., Василенко Н. Г., Черникова Е. А., Моштап А., Moeller М., Музафаров А. М. Синтез и самоорганизация монослоев полидиметил-силоксановых полимакромономеров. // Высокомолек. соед. Серия А. 2004. Т.46.





Принято к исполнению 26/03/2004  
Исполнено 29/03/2004

Заказ № 106  
Тираж: 100 экз.

---

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900  
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93  
(095) 318-40-68  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)

62 15