

На правах рукописи

ЛЮБОВА ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА

**НОВЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ АЛКОКСИСИЛАНЫ
И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ.
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

(химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2015

Работа выполнена в Лаборатории кремнийорганических соединений ФГБУН Института металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук

Научные руководители: **Семенов Владимир Викторович**
доктор химических наук, старший научный сотрудник

Ладилина Елена Юрьевна
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Иванов Павел Владимирович**
доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андрианова, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники»

Хорошавина Юлия Владимировна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории силоксановых и фторсилоксановых каучуков, ФГУП «Ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева»

Ведущая организация:

ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Защита состоится «25» января 2016 года в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.166.05 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: г. Нижний Новгород, 603950, ГСП-20, пр. Гагарина, 23, корп. 2.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <http://diss.unn.ru/561> и в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Отзывы просьба присыпать на адрес: 603950 Нижний Новгород, пр.Гагарина, 23,корп. 5, комн. 148, Замышляевой О.Г., zam.olga@mail.ru.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.

Замышляева О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Фторкремнийорганические соединения активно используются в качестве исходных веществ для создания гидрофобных покрытий, поскольку фторированные поверхности имеют наименьшую поверхностную энергию и наибольший контактный угол смачивания водой¹. Они способны защищать не только от влаги, но и от бактерий, грибков и плесени. Особенно интенсивно развивается в последнее время направление получения супергидрофобных покрытий, поверхности которых имеют многомодальную шероховатость и очень низкую энергию вследствие применения гидрофобизирующей обработки с фторкремнийорганическим компонентом. Поэтому такие материалы обеспечивают наибольшие значения углов смачивания водой и малые углы скатывания капли воды, и благодаря этому обладают способностью к самоочищению от неорганических и органических загрязнений, а также антиобледенительными свойствами². Также в настоящее время ведется поиск новых защитных антиотражающих покрытий для кремниевых солнечных батарей, люминесцентных солнечных концентраторов, оптических линз, элементов оптических интегральных схем, лазерных кристаллов. Использование для этих целей фторсодержащих кремнийорганических мономеров, олигомеров и полимеров уже показало возможность достижения для покрытий такого рода относительно низкого показателя преломления (<1.4), хорошей гидрофобности. Благодаря этим качествам антиотражающие покрытия способны повышать энергоэффективность оптических устройств. Формирование антиотражающих покрытий непосредственно на защищаемых поверхностях (оптических линзах, экранах дисплеев, волноводах и т.д.) из композиций,

¹ Nishino, T. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment / T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita , Y. Ueda // Langmuir. – 1999. – V.15. – I.13. - P. 4321–4323

² Li, X.-M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces / X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama // Chem. Soc. Rev. – 2007. – V.36. – P. 1350–1368.

содержащих алcoxисиланы, приводит к существенному улучшению адгезии полимерного покрытия. В таких полимерах, в отличие от фторопластов, обязательно присутствуют функциональные группы, способные эффективно взаимодействовать с подложкой. Однако алcoxисиланы, используемые в настоящее время в качестве компонентов композиций для формирования различного рода покрытий (гидрофобных, супергидрофобных, просветляющих), содержат негидролизуемые фторорганические заместители линейного строения с большим относительным содержанием атомов фтора. Использование с этой целью соединений с разветвленными или циклическими фторированными заместителями, препятствующими плотной упаковке макромолекул, позволит достичь наиболее низких значений показателей преломления. Также представляет интерес получение на основе алcoxисиланов материалов с относительно невысоким содержанием фтора, поскольку это существенно удешевляет процесс формирования покрытий с заданными свойствами ввиду отсутствия многостадийности в процессе синтеза исходных соединений.

Таким образом, чрезвычайно актуальным является получение и изучение свойств новых фторкремнийорганических соединений с заместителями линейного, разветвленного и циклического строения, поиск возможностей формирования на их основе полисилоксановых покрытий с относительно невысоким содержанием фтора, а также изучение их состава, строения и физико-химических свойств.

Часть настоящей работы была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 12-03-31489 мол_а, № 14-03-31130 мол_а, № 14-03-31103 мол_а).

Цель и задачи работы. В свете вышесказанного основной целью данной диссертационной работы был синтез новых алcoxисиланов с фторированными заместителями, исследование их свойств, а также получение и исследование свойств различных материалов на их основе. В связи с поставленной целью решались следующие задачи:

- Синтез и исследование свойств новых фторкремнийорганических соединений с линейными, разветвленными и циклическими кислородсодержащими заместителями у кремния;
- Получение прозрачных покрытий с использованием этих соединений, изучение свойств и строения образующих их полимеров;
- Получение и исследование свойств аэросила, модифицированного новыми триалкооксисиланами.
- Получение и исследование свойств покрытий из различных золь-гель композиций с использованием в качестве фторсодержащих добавок алкооксисиланов, полисилоксана, а также модифицированного аэросила.

Научная новизна работы:

1. Синтезирован ряд новых фторкремнийорганических соединений с линейными, разветвленными и циклическими заместителями у атома кремния, изучены их строение и свойства.

2. Впервые установлено, что 3-аминопропилтриэтоксисилан образует с фторсодержащими алкооксисиланами межмолекулярные комплексы. Благодаря этому в растворе гексафторизопропанола и этанола в его присутствии очень быстро протекает сольволиз исходных соединений.

3. Прозрачные покрытия, образующиеся в мягких условиях под действием влаги воздуха из композиций на основе синтезированных фторкремнийорганических соединений с линейными заместителями, обладают хорошей гидрофобностью, а с разветвленными и циклическими заместителями – высокой твердостью и очень низкими для непористых полисилоксанов показателями преломления.

4. Добавка новых фторкремнийорганических соединений, а также аэросила, модифицированного фторкремнийорганическими соединениями, в золь-гель композиции позволяет значительно повысить гидрофобность покрытий, а также создавать супергидрофобные покрытия.

Теоретическая и практическая значимость. Впервые зафиксировано образование межмолекулярных комплексов фтороргансоалкооксисиланов с

кремнийорганическим амином, благодаря которому существенно облегчается замещение их алcoxси-групп. Показано, что полисилоксановые покрытия на основе фторкремнийорганических соединений с линейными заместителями являются гидрофобными, низкоэнергетическими и малополярными. Пленки на основе алcoxисиланов с фторированными разветвленными и циклическими заместителями обладают высокой твердостью и имеют низкий показатель преломления. Благодаря этим свойствам исследованные материалы могут быть использованы в качестве защитных антиотражающих покрытий для оптических устройств различного назначения. Показано, что использование модифицированного аэросила, а также фторкремнийорганических диалcoxисиланов и растворимого полисилоксана в качестве добавок в различные золь-гель композиции приводит к значительному улучшению гидрофобных свойств покрытий.

На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.

Методология и методы исследования. В работе использованы современные методы элементоорганического синтеза и анализа, физико-химические методы (ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопия, масс-спектрометрия, ГЖХ, РФА, АСМ, ГПХ).

Степень достоверности полученных результатов. Структура, состав всех полученных в работе соединений и полимеров, а также их свойства подтверждены современными методами физико-химического анализа (ИК-, ЯМР-, УФ-спектроскопия, элементный анализ, масс-спектрометрия, РФА, АСМ, ГПХ).

Личный вклад автора. Автором составлен литературный обзор, выполнен в полном объеме химический эксперимент. Диссертант принимал непосредственное участие в постановке задач, обсуждении полученных результатов, их обобщении, формулировке выводов по теме диссертации и написании научных статей.

ИК спектры записаны к.х.н. Кузнецовой О.В. и к.х.н. Хамалетдиновой Н.М. (ИМХ РАН), спектры ЯМР зарегистрированы д.х.н. Курским Ю.А. и

к.х.н. Ладилиной Е.Ю. (ИМХ РАН) при участии автора, твердотельный ЯМР анализ полимеров получен Дугласом В.Э. (университет Монпелье, Франция) спектры пропускания были записаны с Лопатиной Т.И. (ИМХ РАН), элементный анализ выполнен Конкиной Т.Н. (ИМХ РАН), масс-спектры были получены к.х.н. Фаерманом В.И. (НИИ химии ННГУ), данные РФА получены Кирилловым А.И. (ИМХ РАН), к.х.н. Клапшиным Ю.П. (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), измерения показателей преломления полимеров – Сидоренко К.В. (НИФТИ), АСМ-исследования проведены к.х.н. Батенькиным М.А. (ИМХ РАН), молекулярно-массовые характеристики определены к.х.н. Ковылиной Т.А. (ИМХ РАН), ГЖХ исследования выполнены совместно с к.х.н. Ладилиной Е.Ю. (ИМХ РАН), оптимизация геометрии молекул в рамках теории функционала плотности (DFT) выполнена к.х.н. Кузнецовой О.В. (ИМХ РАН). Эксперимент по использованию модифицированного аэросила, фторкремнийорганических диаллоксисиланов и растворимого полисилоксана в качестве добавок в различные золь-гель композиции выполнен совместно с д.х.н. Шиловой О.А., к.х.н. Хамовой Т.В. и Красильниковой Л.Н. (ИХС РАН).

Апробация работы. Полученные результаты представлены на XI сессии нижегородских молодых ученых, Естественнонаучные дисциплины (Нижний Новгород, 2006), 7-ой Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, 2006), IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку» (Москва, 2007), 3, 4 и 8-ой Санкт-Петербургских конференциях молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007, 2008, 2012), XX Всероссийском совещании по высокотемпературным покрытиям (Санкт-Петербург, 2007), 9th International Workshop on Silicon-Based Polymers (Москва, 2013), 3-ей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель 2014» (Сузdalь, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых российских научных журналах, 1 заявка на изобретение, по которой получено положительное решение, и 20 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы (205 наименований). Диссертация изложена на 174 страницах машинописного текста, содержит 67 схем, 41 рисунок и 23 таблицы.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, научной новизне и методам исследования соответствует п. 1, 2, 6, 7 паспорта специальности 02.00.08 – химия элементоорганических соединений и п. 1, 2, 3, 9 паспорта специальности 02.00.06 – высокомолекулярные соединения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель исследования и конкретные задачи, показана научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

Литературный обзор (Глава 1) посвящен анализу известных литературных данных о способах синтеза фторкремнийорганических соединений, их свойствах и областях применения.

Глава 2 содержит описание и обсуждение результатов синтеза и исследования свойств новых фторкремнийорганических соединений с заместителями линейного, разветвленного и циклического строения, получение на их основе полисилоксановых покрытий с относительно невысоким содержанием фтора, а также изучение их состава, физико-химических свойств и строения образующих их полимеров.

Синтез фторсодержащих аллоксисиланов

Диаллоксисиланы получали из спиртов (**1** и **2**) или алкоголятов соответствующих спиртов (**3** и **4**) и хлорсиланов.

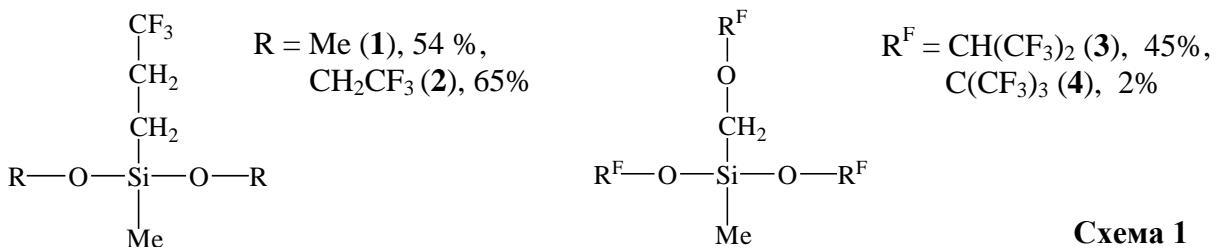


Схема 1

Выход соединения **4** очень низкий, т. к. основным продуктом реакции является белый твердый олигомер (**4П**).

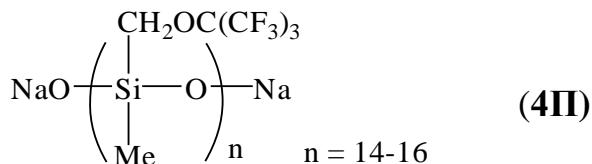


Схема 2

Синтез соединения **5** проводили в несколько стадий:

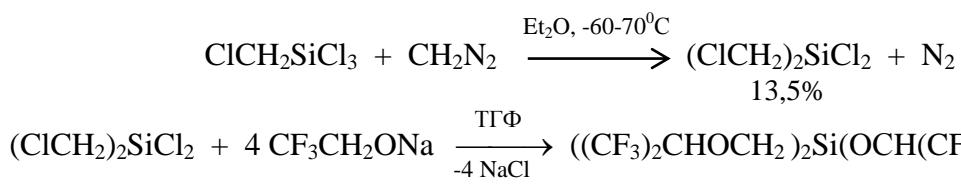


Схема 3

Триалкоксисиланы с линейными (**6–9**) и разветвленным (**10**) фторированными заместителями были синтезированы по аналогичной методике.

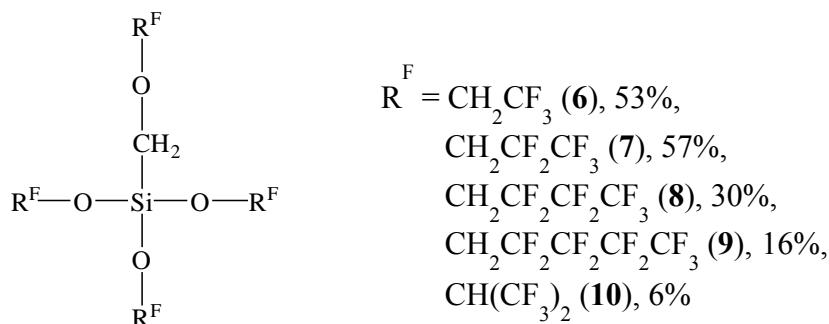


Схема 4

Мономер **12** синтезировали по следующей схеме:

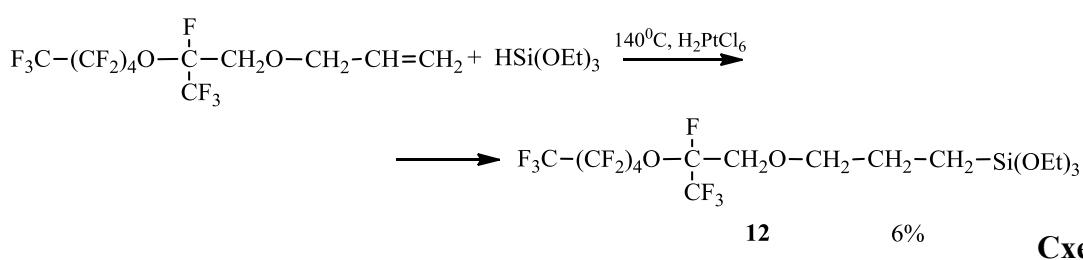
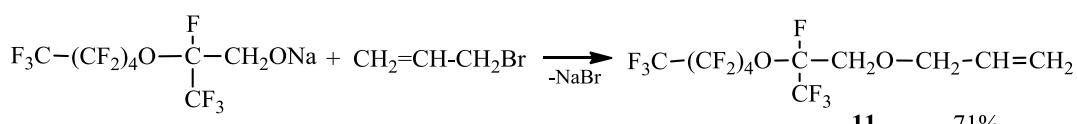


Схема 5

Выход целевых продуктов уменьшается при увеличении объема и длины вводимого фторированного заместителя, а также количества заместителей.

Для получения соединений с аминными группами в качестве исходных веществ использовали гексафторацетон и 3-аминопропилтриэтилоксисилен (АПТЭС):

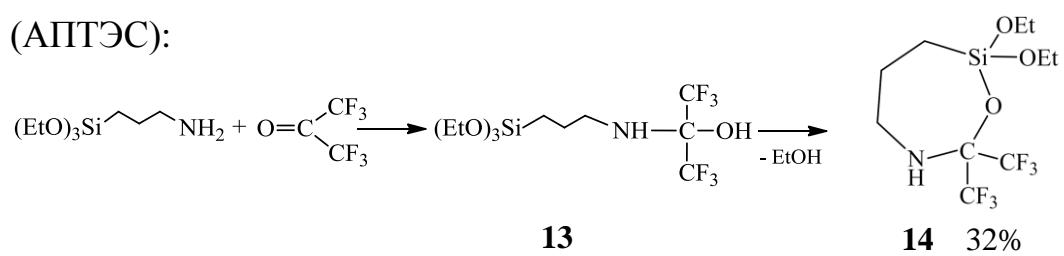


Схема 6

Аллоксисиланы охарактеризованы с использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

Изучение комплексообразования

Для кремния наиболее характерно координационное число 4, но при образовании комплексов оно может достигать 5 и 6. Достаточно прочными, а поэтому хорошо изученными являются внутримолекулярные комплексы. Межмолекулярные менее устойчивы, поэтому труднее фиксируемы. Синтезированные нами ди- и триаллоксисилианы являются чрезвычайно удобными объектами для изучения межмолекулярного взаимодействия. В качестве нуклеофила использовали кремнийорганический амин – АПТЭС.

При смешивании фторсодержащих диаллоксисиланов (2, 3) с кремнийорганическим амином образуется комплекс с пентакоординированным атомом кремния:

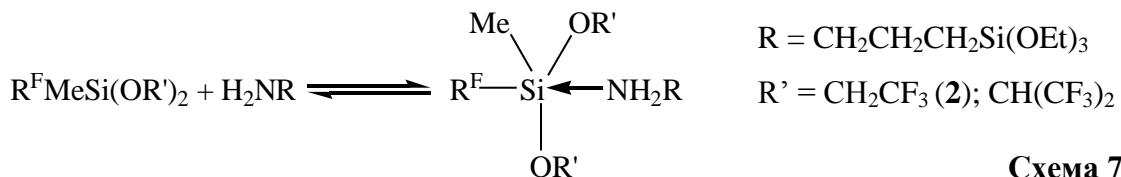


Схема 7

Это подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектре смесей появляются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей N–H во фрагменте $>\text{N}^+\text{H}_2$ ($2700\text{--}2400\text{ см}^{-1}$) и их интенсивность повышается при увеличении относительного содержания как АПТЭС, так и фторокремнийорганического соединения.

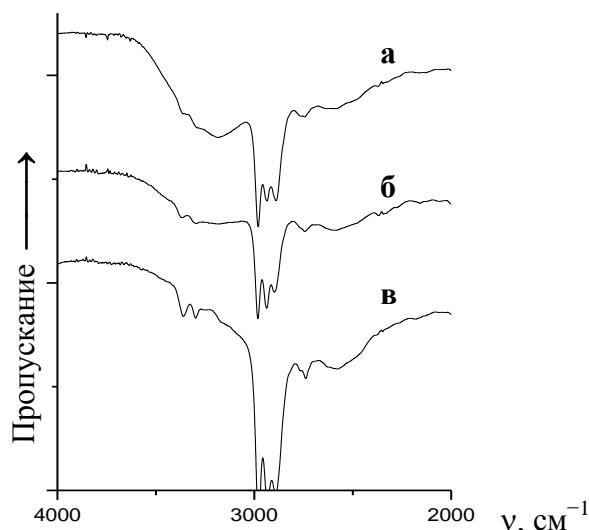


Рисунок 1. ИК спектры смесей соединения **3** и АПТЭС в следующих мольных соотношениях:

а – 1:1

б – 2:1

в – 1:2

В спектрах ЯМР ^{29}Si (Таблица 1) появляются новые сигналы в области сильного поля. Более прочный комплекс с АПТЭС образует соединение **3** (имеет наибольшее значение $\Delta\delta$).

Таблица 1. Величины хим. сдвигов ^{29}Si в исходных соединениях и в смеси с АПТЭС

Соединение	до смешивания, δ , м.д.	в смеси, δ , м.д.	$\Delta\delta$, м.д.
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe(OEt}^{\text{F}})_2$ (2)	0.0	-9.9 -10.7	9.9 10.7
i- $\text{Pr}^{\text{F}}\text{OCH}_2\text{SiMe(Oi-Pr}^{\text{F}})_2$ (3)	-5.1	-16.5 -17.5	11.4 12.4
$\text{Et}^{\text{F}}\text{OCH}_2\text{Si(OEt}^{\text{F}})_3$ (6)	-57.5	-64.0	6.5
14	-42.4	-46.5	4.1

Близко расположенные сигналы в случае соединений **2** и **3** можно отнести к комплексам с пентакоординированным атомом кремния с различным пространственным расположением заместителей.

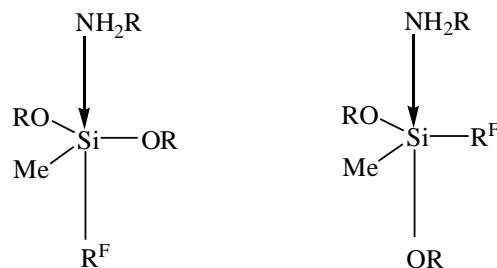
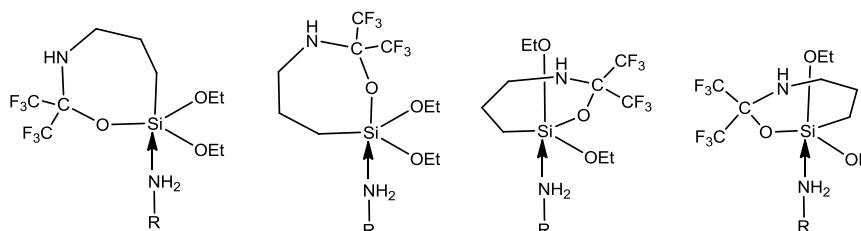


Схема 8

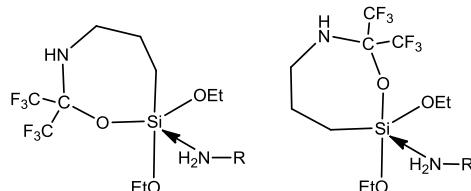
Аналогичные, но более слабые комплексы кремнийорганический амин образует и с фторированными триалкоксисilanами **6** и **14**. В случае

соединения **6** взаимодействию мешают пространственные затруднения, а в соединении **14** только один фторированный заместитель, поэтому у него самый низкий положительный заряд на атоме кремния.

При координации на атом кремния соединения **14** азота кремнийорганического амина возможно образование комплексов различного строения:



А **Б** **В** **Г**



$R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$

Схема 9

Реализуются все варианты, только сигналы от двух менее устойчивых комплексов (**В** и **Г**) налагаются (рисунок 2). Наиболее интенсивными в спектре ЯМР ^{19}F являются две группы сигналов от наиболее устойчивых комплексов, вероятнее всего, **Б** и **Е**.

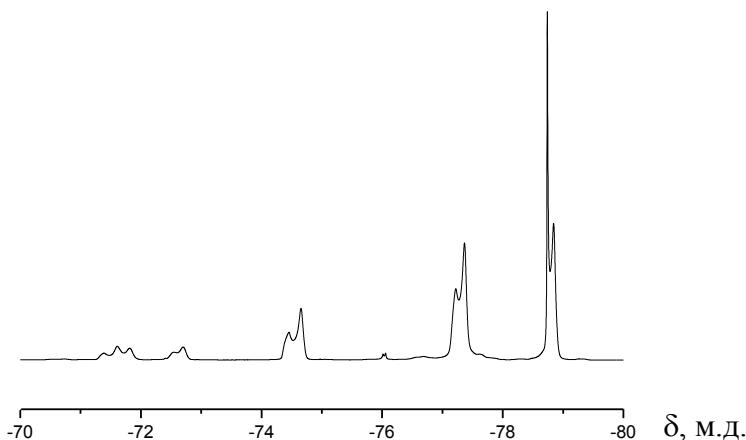


Рисунок 2. Спектр ЯМР ^{19}F смеси соединения **14** и АПТЭС

Таким образом, данные спектроскопии ИК и ЯМР однозначно указывают на то, что при смешивании кремнийорганического амина и

фторсодержащего аллоксисилана образуются комплексы с пентакоординированным атомом кремния.

Сольволиз

Образование вышеописанных комплексов существенно облегчает дальнейшие реакции замещения. В композициях на основе ди- или триаллоксисиланов с использованием АПТЭС достаточно быстро и до глубоких стадий протекает сольволиз исходного соединения в гексафторизопропаноле и этаноле.

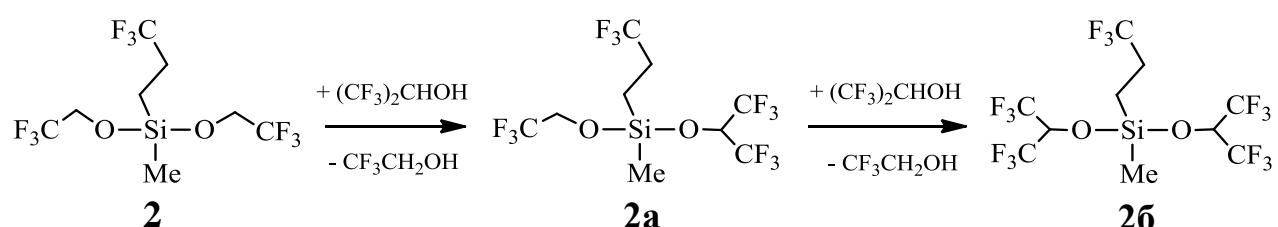


Схема 10

За ходом реакции наблюдали, используя метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и ЯМР ^1H спектроскопии. При добавлении АПТЭС к раствору аллоксисилана **2** (мольное соотношение 1:20) в гексафторизопропаноле концентрация исходного аллоксисилана уже через сутки становится незначительной, а в смеси присутствуют два новых компонента. Относительное содержание образующихся продуктов далее не изменяется (рисунок 3).

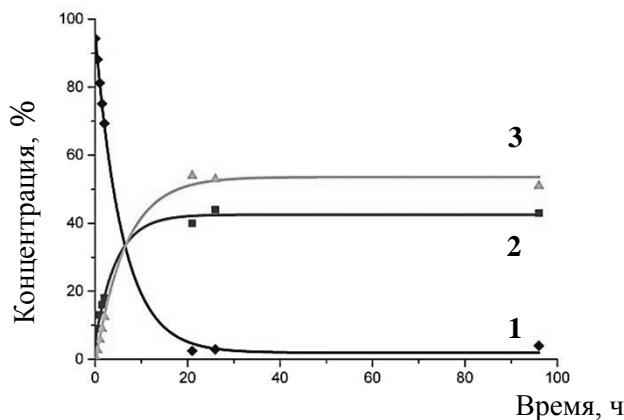


Рисунок 3. Изменение концентрации соединения **2** и продуктов сольволиза в гексафторизопропаноле в присутствии АПТЭС:
1 – исходный аллоксисилан **2**
2 – соединение **2a**
3 – соединение **2b**

Аналогичные реакции идут для соединения **2** в присутствии АПТЭС в нефторированном этаноле.

Сольволиз триаллоксисиланов (**6–9**) протекает более интенсивно.

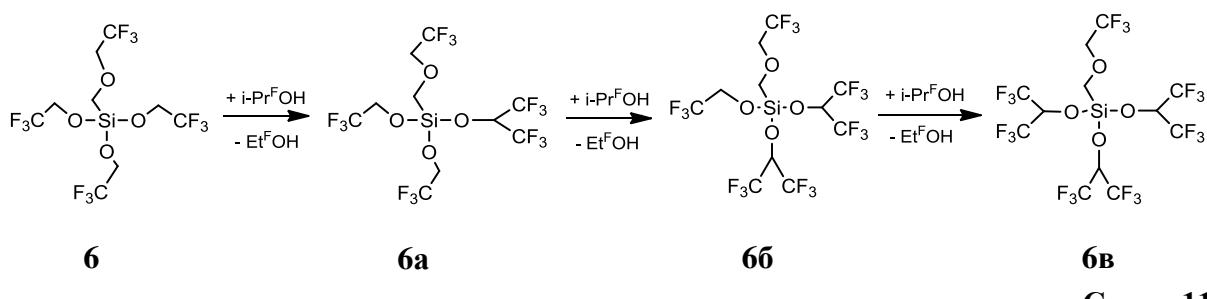


Схема 11

Уже через 5 минут после приготовления растворов содержание исходного алкооксисилана в композиции с АПТЭС становится незначительным, а в смеси присутствуют три новых компонента (таблица 2).

Таблица 2. Относительное содержание соединения **6** и продуктов сольволиза в гексафторизопропаноле

соединение	по данным ГЖХ				по данным ¹ Н ЯМР**	
	без АПТЭС, % мол.		в присутствии АПТЭС*, % мол.			
	5 мин	40 мин	5 мин	40 мин		
6	46	55	8	7	8	
6а	40	35	21	17	20	
6б	11	7	30	28	32	
6в	3	3	41	48	40	

* мольное соотношение **6**:АПТЭС составляет 20:1

** определяли по интегральным интенсивностям сигналов CH₂Si

Состав всех исследуемых композиций остается практически неизменным в течение длительного времени (2–8 месяцев) при условии отсутствия контакта с водой.

Гидролиз влагой воздуха с целью получения прозрачных полимерных покрытий

Соединения **1–3** без добавления катализатора не образуют твердых пленок на воздухе. Для получения покрытий на основе диалкооксисиланов в качестве трехфункционального компонента, обеспечивающего пространственную сшивку полисилоксана, использовали АПТЭС. Увеличение его относительного содержания в смеси приводит к сокращению времени отверждения пленок (таблица 3).

Таблица 3. Зависимость времени отверждения композиций из соединений **1–3** и 3-аминопропилтриэтилкремнила от соотношения компонентов

Композиция	Мольное соотношение компонентов	Время отверждения пленок, мин
1 + АПТЭС	1:1	10
	9:1	60
2 + АПТЭС	1:1	15
	4:1	120
3 + АПТЭС	1:1	45
	4:1	120

Соединения **6–9** при гидролизе влагой воздуха без добавок образуют полисилоксановые покрытия плохого качества, время структурирования различное в зависимости от R^F . Однако в присутствии АПТЭС (мольное соотношение 1:20) удается получить прозрачные ровные пленки за 5 минут. Гидролиз соединения **10** протекает быстро и без использования катализатора.

Покрытия на основе соединений **6–10** образованы лестничными полимерами и имеют слоистое строение. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА): на дифракционных кривых для полисилоксанов **6П–9П** имеются два максимума: при $2\theta = 4–8^\circ$ и $2\theta = 10–28^\circ$ (рисунок 4). Вероятно, второй дифракционный пик характеризует определенную упорядоченность в размещении полисилоксановых полимерных цепей в плоскости (в одном слое) с участием фторорганического заместителя. Первый максимум определяет расстояние между этими слоями.

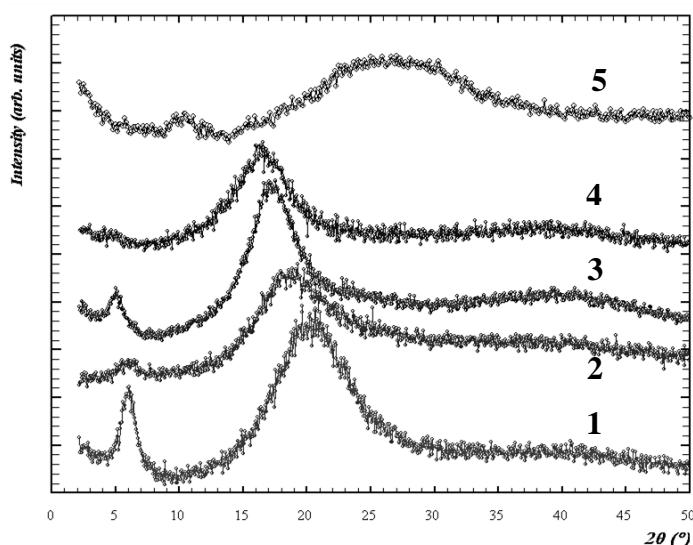


Рисунок 4. Дифрактограммы полимеров **6П** (1), **7П** (2), **8П** (3), **9П** (4) и **10П** (5)

В дифрактограмме полимера **10П** положение обоих гало существенно выше по величине угла, чем даже для полисилоксана **6П**, имеющего самый короткий трифторэтоксиметильный заместитель у кремния, что можно объяснить меньшим расстоянием между слоями и между полимерными цепями в одном слое.

Это возможно только вследствие координации фтора фторорганического заместителя на атоме кремния, что подтверждается данными твердотельного ^{29}Si и ^{19}F ЯМР анализа (рисунок 5).

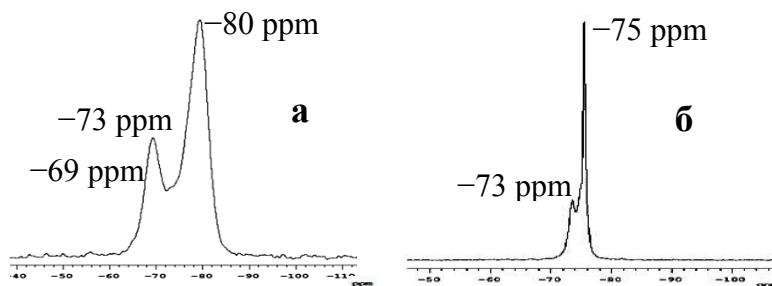


Рисунок 5. Твердотельные спектры ^{29}Si (а) и ^{19}F (б) ЯМР полимера **10П**

Для анализа структуры полимеров с линейными заместителями мы использовали парную функцию радиального распределения электронной плотности, полученную для полимера **6П** (рисунок 6) и оптимизированную модель полисилоксана лестничного строения с фторированными этокси-группами в анти-конфигурации. Структуру молекулы оптимизировали в рамках теории функционала плотности (ТФП) на уровне B3LYP/6-311+G(d). Модель позволяет соотнести максимумы на кривой радиального распределения с длинами связей и отдельных фрагментов в молекуле. Все максимумы на кривой радиального распределения удается соотнести с длинами связи модели этого же олигомера за исключением одного, 2.98 Å. Между соседними молекулами может осуществляться взаимодействие за счет координации концевого атома фтора негидролизуемого заместителя одной макромолекулы на кремний другой. Поэтому олигомерные цепи находятся на фиксированном расстоянии друг от друга.

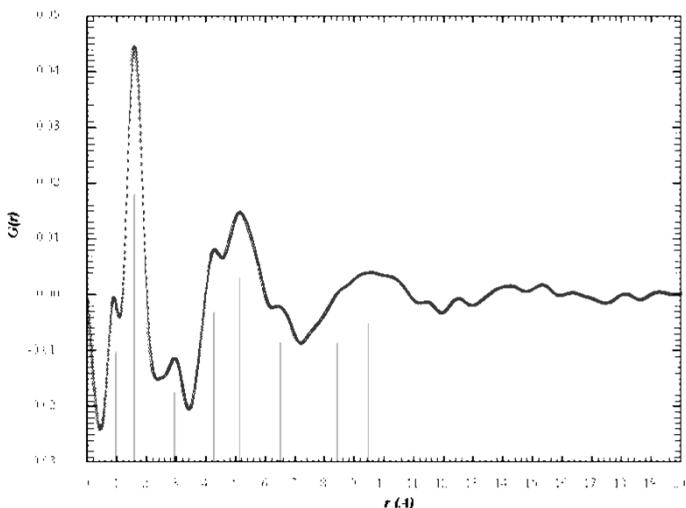


Рисунок 6. Функция $G(r)$ для полимера **6П**

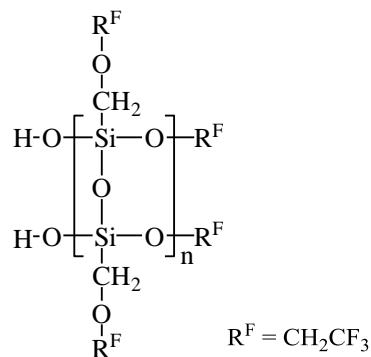


Таблица 4. Соотнесение длин связей и межатомных расстояний.

Из функции, Å	Из модели	
	длина, Å	Связь
~1.0	1.1	C–H
1.56	1.34–1.36	C–F
	1.40–1.43	C–O
	1.52	C–C
	1.87–1.89	Si–C
4.3	3.8–4.3	Si(1)–F(2); Si(1)–F(2)
5.12	4.9	Si(1)–F(1)
	5.2–5.3	Si(1)–F(5); Si(1)–F(6)
6.4	6.27	Si(1)–F(4)
8.4	8.3	Si(1)–Si(4)
2.98	3	F→Si [S.T. Iacoto et al. <i>Chem. Commun.</i> 2007. P. 4992]

Поскольку в спектрах ЯМР ^{29}Si и ^{19}F для этого полимера имеется только по одному сигналу, это взаимодействие является электростатическим.

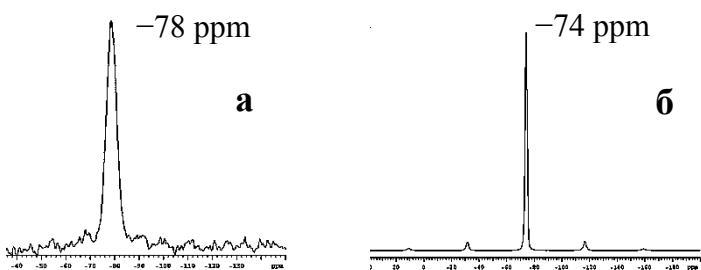


Рисунок 7. Твердотельные спектры ^{29}Si (а) и ^{19}F (б) ЯМР полимера **6П**

Тонкие прозрачные пленки на основе соединения **12** получаются только при добавлении АПТЭС и мольном соотношении компонентов 10:1.

При длительном хранении алcoxисилана **13** за счет межмолекулярной конденсации образуется линейный полимер **13*П**.

Таблица 5. Данные ГПХ анализа для полимера **13*П**

M_w	M_n	M_w/M_n	N	%
161180	67460	2.4	300	48
1360	910	1.5	3, 4	52

Для формирования гладких прозрачных покрытий (**13П**) на основе полимера **13*П** использовался только растворитель.

Под действием влаги воздуха из алкоксисилана **14** образуется порошкообразный продукт. На основании данных ГПХ анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии можно предположить, что он представляет собой смесь циклосилоксанов **15** с числом звеньев 4, 5. На рисунке 8 представлены лишь некоторые варианты возможных структур соединений **15**, поскольку расположение циклических заместителей у кремния может варьироваться.

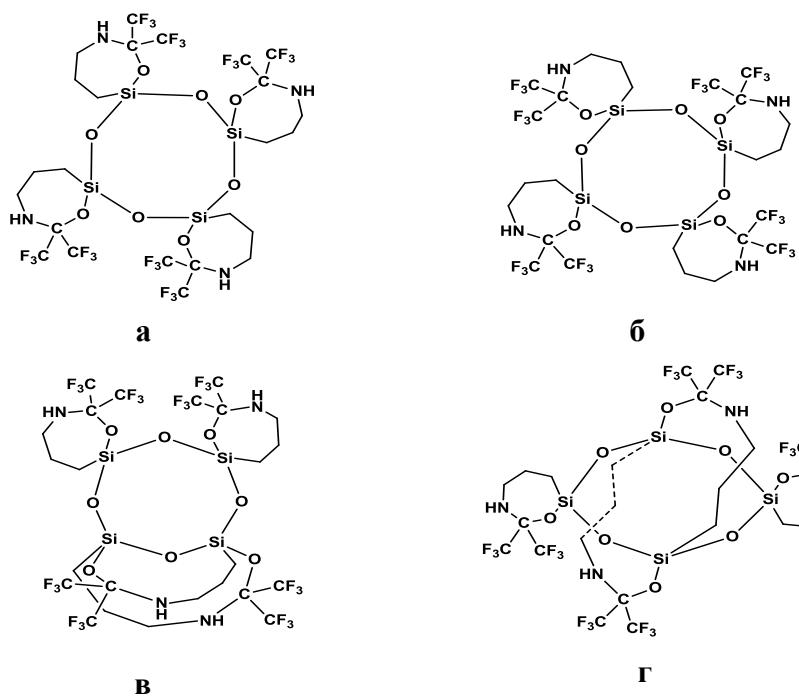


Рисунок 8.
Варианты структур циклосилоксанов **15**

Добавление воды к циклосилоксанам **15** приводит к дальнейшему гидролизу с раскрытием гетероцикла и образованию нерастворимого полимера.

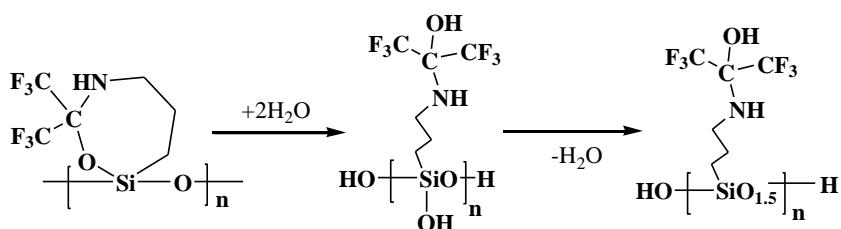


Схема 11

Полимерные прозрачные покрытия на основе мономера **14** удается получить только из композиций, содержащих не менее 50% мол. АПТЭС (полимер **14П1** соотношение 1:1 и **14П2** – 1:2).

По данным РФА полисилоксан **14П2** является аморфным (гало в области 2θ 15–25°). В то же время присутствие более слабого уширенного максимума при 2θ 12.5° характеризует определенную упорядоченность в его структуре с участием аминной группы АПТЭС. Это подтверждают данные ИК-спектроскопии полимера и расчеты с использованием модели амина.

Гидролиз триалкоксисиланов в растворе

Гидролиз соединений **6–9** в растворе расчетным количеством воды в присутствии АПТЭС дает смесь низкомолекулярных растворимых сесквиоксанов лестничного строения в анти-конфигурации. Это подтверждается данными ЯМР-спектроскопии, ГПХ анализа и РФА.

Свойства полимерных покрытий

Для всех полимеров на основе триалкоксисиланов определены количества золь-фракций и их молекулярно-массовые характеристики (таблица 6). Поверхностные свойства фторкремнийорганических покрытий (свободную энергию поверхности (γ_s), ее полярную (γ_s^P), дисперсионную (γ_s^d) составляющие и степень полярности (γ_s^P/γ_s)) определяли с помощью метода Оуэнса-Вендта, для чего использовали измерение краевых углов смачивания для нескольких тестовых жидкостей. Все исследованные образцы относятся к низкоэнергетическим, за исключением полимеров на основе соединения **14**, но они так же близки по свойствам к низкоэнергетическим (таблица 7).

Все полисилоксаны являются гидрофобными, за исключением полимеров **10П** и **14П**. Для **10П** это может быть следствием координации одного из атомов фтора изопропокси-заместителя на атоме кремния силоксановой цепи, а для полимера **14П** – высокого содержания звеньев АПТЭС и сильных межмолекулярных взаимодействий.

Таблица 6. Молекулярно-массовые характеристики полимеров

Полимер	Золь-фракция (%)	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
6П	100	2.1	1.9	1.1
		560	330	1.7
7П	96	2.2	1.9	1.2
		650	390	1.7
8П	81	2.4	2.2	1.1
		540	310	1.8
9П	54	1.9	1.6	1.2
		9.7	9.5	1.0
10П	9	—	—	—
12П	33	4.6	4.1	1.1
13П	36	1.8	1.0	1.7
14П1	27	—	—	—
14П2	12	1.3	1.1	1.2

Таблица 7. Гидрофобность и энергетические характеристики полимеров

Образец полимера	R_a , нм	θ_s (град) (вода)	Энергетические характеристики поверхности покрытия, мДж/м ²			(γ_s^p / γ_s)
			γ_s^d	γ_s^p	γ_s	
6П	0.43	91	15.6	5.2	20.8	0.3
7П	0.27	102	12.9	2.3	15.2	0.3
8П	0.30	106	11.4	1.8	13.2	0.1
9П	0.22	104	11.9	2.1	14.0	0.2
10П	1.77	73	15.9	13.4	29.3	0.5
12П	0.27	98	9.8	4.5	14.3	0.3
13П	0.24	88	23.9	4.0	28.0	0.1
14П1	0.16	65	19.5	15.4	34.9	0.4
14П2	0.18	67	24.6	13.6	38.2	0.4

R_a – среднеарифметическая шероховатость поверхности.

Для всех образцов полимерных покрытий не наблюдается полос поглощения в УФ, видимой области спектра и в ближнем ИК диапазоне. Поверхности полимеров **6П–9П** гладкие (R_a 0.22–0.43 нм), имеют низкие значения показателей преломления в широком диапазоне длин волн. При

этом шероховатость поверхности и значение показателя преломления для них уменьшается с увеличением длины фторированного заместителя.

Таблица 8. Данные эллипсометрических исследований покрытий

полимер	6П	7П	8П	9П	10П	13П	14П1	14П2
толщина пленки, нм	210	207	280	155	76	850	1100	830
n_{min}	1.379	1.353	1.340	1.322	1.466	1.302	1.324	1.310

Покрытия, получаемые на основе полимеров **13П** и **14П**, имеют низкий показатель преломления благодаря разветвлению в основной полимерной цепи и заместителе, а также наличию циклических заместителей, которые способствуют неплотной упаковке макромолекул. Несмотря на это они имеют наибольшую твердость благодаря прочным взаимодействиям между макромолекулами в материале.

Таблица 9. Твердость полимерных покрытий по карандашу

полимер	6П	7П	8П	9П	13П	14П1	14П2
тврдость	8В	8В	8В	7В	5Н	В	9Н

Свойства модифицированных аэросилов и покрытий с наполнителями и модифицирующими добавками

Существенно повысить гидрофобность покрытий можно за счет создания шероховатой структуры их поверхности с использованием наполнителей, в том числе с модифицированной поверхностью. Размер частиц аэросила марки А-300, обработанного алкоксисilanами **6-9** и **13** (**A6-9** и **A13**), возрастает с увеличением длины фторированного заместителя. Шероховатость поверхности пленок модифицированного аэросила высокая, и, как и ожидалось, они более гидрофобные (таблица 10).

Модифицированный аэросил может быть использован в качестве наполнителя в полимеры для увеличения гидрофобности их поверхности. Добавление аэросила **А7** к гидрофильному полимеру **14П1** позволяет

получить гидрофобное покрытие. При этом пропускание пленок за счет рассеивания на неровностях поверхности снижается незначительно, так как шероховатость покрытия остается невысокой.

Аэросилы **A6** и **A13** придают гидрофобные и супергидрофобные свойства покрытиям на основе кремнезоля из метилтриэтоксисилана.

Таблица 10. Краевые углы смачивания и шероховатость пленок

Образец	R _a , нм	θ, (вода), град
A6	15.85	148
A7	27.76	136
A9	101.19	130
A13	32.33	–
14П1	0.16	65
9.5% A7 в полимере 14П1	7.55	92
кремнезоль [*]	2.80	85
A13 в кремнезоле [*]	72.81	128
A6 в кремнезоле [*]	26.00	151
ЭПТ ^{**}	115.00	82
1% 6П в ЭПТ ^{**}	42.00	91

* кремнезоль на основе $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OEt})_3$

** эпоксидно-титанатная композиция

Также эффективным оказалось добавление в эпоксидно-титанатную композицию растворимого полимера **6П** благодаря его неоднородному распределению по толщине покрытия и обогащению им поверхностного слоя. Гидрофильное покрытие становится гидрофобным при добавлении полимера **6П** в композицию в количестве всего 1% масс.

Для получения супергидрофобных покрытий мы использовали диаллоксисиланы в качестве добавок (до 10% масс.) в золь на основе метилтриэтоксисилана. Для создания шероховатой текстуры использовали коммерческий метилированный аэросил марки R-972.

Таблица 11. Характеристики гидрофобных покрытий с добавкой бифункциональных соединений

фторсодержащий компонент	θ , град	Угол скатывания воды, град
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ (1)	153	9
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$ (2)	156	5
$(\text{CF}_3)_2\text{CHOCH}_2\text{SiMe}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_2$ (3)	163	2

С увеличением количества фторуглеродных групп в соединении улучшаются гидрофобные свойства покрытия. Величина критического угла скатывания капли воды с поверхности не превышает 10° для исследованных образцов. Это позволяют предполагать наличие у данных покрытий хороших антиобледенительных свойств, а также способности к самоочищению.

Выводы

1. Впервые получено и охарактеризовано 12 фтороргanoалкоксисиланов с кислородсодержащими негидролизуемыми заместителями у кремния.

2. Установлено, что 3-аминопропилтриэтоксисилан с фторсодержащими ди- и триалкоксисиланами образует межмолекулярные комплексы. Благодаря этому в растворе гексафторизопропанола и этанола в его присутствии протекает быстро и до глубоких стадий сольволиз фторсодержащих ди- и триалкоксисиланов.

3. Гидролиз композиций на основе синтезированных фторорганотриалкоксисиланов в присутствии кремнийорганического амина на подложке под действием влаги воздуха приводит к образованию в значительной степени упорядоченных полисилоксанов, а в растворе расчетным количеством воды дает смесь низкомолекулярных сесквиоксанов.

4. Покрытия на основе алкоксисиланов **6–9** с линейными заместителями являются гидрофобными, низкоэнергетическими и малополярными. Их свойства (свободная поверхностная энергия и степень полярности, шероховатость, гидрофобность, показатель преломления)

закономерно изменяются с возрастанием длины фторорганического заместителя у кремния.

5. Полисилоксановые покрытия на основе алкоксисилианов **13** и **14** с разветвленным заместителем и небольшим относительным содержанием фтора не обладают высокой гидрофобностью, но очень твердые и имеют низкий (1.30–1.32) показатель преломления, поэтому перспективны в качестве защитных антиотражающих материалов.

6. Установлено, что использование аэросила, модифицированного фторсодержащими триалкоксисилианами, в качестве добавки к полимерам приводит к значительному улучшению гидрофобных свойств покрытий. В частности, введение модифицированного аэросила в кремнезоль на основе метилтриэтоксисилиана позволяет получать супергидрофобные покрытия.

7. Показана возможность использования фторкремнийорганического растворимого полимера **6П** и бифункциональных соединений **1–3** в качестве эффективных модифицирующих добавок в золь-гель композиции, позволяющих существенно повысить гидрофобность эпоксидно-титанатных и силоксановых покрытий. Одновременное использование алкоксисилианов **1–3** и метилированного аэросила в качестве наполнителя приводит к формированию супергидрофобных покрытий со значениями краевого угла смачивания водой до 163°.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах

1. Ладилина, Е.Ю. Новый фторсодержащий алкоксисilan с разветвленным циклическим заместителем, свойства полимеров на его основе. / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, О.В. Кузнецова, Ю.П. Клапшин, М.А. Батенькин, К.В. Сидоренко, Т.А. Глухова, О.Н. Горшков // Высокомолек. соед. Б. – 2015. – Т.57. – № 2. – С. 159 – 168.

2. Ладилина, Е.Ю. Новый фторсодержащий алкоксисilan с разветвленным циклическим заместителем для получения защитных покрытий с низким показателем преломления / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова,

- Ю.П. Клапшин, К.В. Сидоренко, В.В. Семенов, Г.А. Домрачев //Доклады АН, Физическая химия. – 2014. – Т. 456. – № 6. – С. 669 – 672.
3. Хамова, Т.В. Золь-гель синтез и исследование поверхности эпоксисилоксановых и эпоксититанатных покрытий / Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, Н.Е. Есипова, К.Э. Пугачев, В.Н. Антипов, И.Ю. Кручинина // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – №. 5. – С. 764 – 773.
4. Ладилина, Е.Ю. Новые фторсодержащие полиорганосилесквиоксаны. Получение и свойства / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, В.В. Семенов, А.И. Кириллов, Д.В. Скамницкий, А.П. Касаткин, С.А. Лермонтова, О.Н. Горшков, М.Е. Шенина // Физика и химия стекла. – 2012. – Т. 38. – №. 3. – С. 440 – 452.
5. Ладилина, Е.Ю. Поверхностные свойства и строение фторкремнийорганических полимеров на основе органотриалкооксисиланов $R^F\text{OCH}_2\text{Si(OR}^F)_3$ / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, В.В. Семенов, А.Ю. Долгоносова, М.А. Батенькин // ВМС. Сер. А. – 2011. – Т. 53. – № 2. – С. 189 – 197.
6. Ладилина, Е.Ю. Фторсодержащие диалкооксисиланы. Образование комплексов с аминопропилтриэтилоксисиланом и получение прозрачных пленок / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, В.В. Семенов, Ю.А. Курский, О.В. Кузнецова // Известия АН. Сер. Хим. – 2009. – № 5. – С. 990 – 997.
7. Ладилина, Е.Ю. Фторсодержащие полисилоксановые покрытия для кристаллов йодата лития / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Поздеева (Любова), В.В. Семёнов, А.А. Бабин, В.Н. Буренина, Г.А. Домрачев // Доклады АН, Физическая химия. – 2007. – Т.415. – № 4. – С. 504 – 508.

Патент РФ

1. Композиция для получения защитных покрытий с низкими показателями преломления: патент РФ заявка № 2014127770/05: МПК C09D 183/04; C09D 183/08; C09D 127/12; C08G 77/04; G02B 1/10 / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН; заявл. 02.07.2014; решение о выдаче патента от 01.10.2014.

Тезисы докладов на конференциях различного уровня

1. Цветкова, И.Н. Синтез и исследование супергидрофобных, антиобледенительных гибридных покрытий / И.Н. Цветкова, Л.Н. Красильникова, Е.Ю. Ладилина, О.А. Шилова, И.Ю. Кручинина, Т.С. Любова // Сборник тезисов Третьей международной научной конференции МТСТ. – С.-Петербург. – 2015. – С. 67 – 69.
2. Хамова, Т.В. Использование модифицированных аэросилов для создания гидрофобных силоксановых покрытий / Т.В. Хамова, О.А. Шилова, Л.Н. Красильникова, Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, И.Ю. Кручинина // Сборник тезисов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель – 2014». – Сузdalь. – 2014. – С. 52.
3. Ладилина, Е.Ю. Фторкремнийорганические полимеры с линейными, разветвленными и циклическими заместителями у кремния. Строение и свойства / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, О.В. Кузнецова, Т.А. Глухова, Ю.П. Клапшин // Сборник тезисов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель – 2014». – Суздаль. – 2014. – С. 46.
4. Любова, Т.С. Новый фторсодержащий аллоксисилан с разветвленным циклическим заместителем для получения защитных покрытий с низким показателем преломления / Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, Ю.П. Клапшин, К.В. Сидоренко // Сборник тезисов Третьей международной конференции стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель – 2014». – Суздаль. – 2014. – С. 50.
5. E.Yu. Ladilina Structure of organosilicon polymers with linear and cyclic fluorinated substituents / E.Yu. Ladilina, T.S. Lyubova, K.V. Sidorenko, Yu.P. Klapshin, V.V. Semenov, O.V. Kuznetsova // Book of abstracts. The 8-th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems”. – St.-Petersburg. – 2014. – P. 174.
6. Lyubova, T.S. Novel fluorine-containing polyorganosiloxane for the protective antireflection coatings/ Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, К.В. Сидоренко,

V.V. Semenov // Book of abstracts. 9th International Workshop on Silicon – Based Polymers. – Moscow. – 2013. – P. 63.

7. Любова, Т.С. Структура и свойства новых фторированных кремнийорганических полимеров / Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, О.В. Кузнецова, В.В. Семенов // Сборник тезисов Восьмой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». – С.-Петербург. – 2012. – С. 65.
8. Ладилина, Е.Ю. Покрытия на основе фторсодержащих триалкоксисиланов / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, О.В. Кузнецова, В.В. Семенов // Симпозиум «теоретическая, синтетическая, биологическая и прикладная химия элементоорганических соединений», посвященный 90-летию академика М.Г. Воронкова. – С.-Петербург. – 2011. – С. 113.
9. Ладилина, Е.Ю. Новые фторсодержащие полиорганосилsesквиоксаны. Получение и свойства. / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, В.В. Семенов // Сборник тезисов Первой Всероссийской конференции «Золь-гель 2010». – С.-Петербург. – 2010. – С. 33.
10. Ладилина, Е.Ю. Полимерные покрытия на основе фторсодержащих алкоксисиланов $R^F\text{OCH}_2\text{Si(OR}^F)_3$. Получение и свойства. / Е.Ю. Ладилина, В.В. Семенов, Т.С. Любова // Сборник тезисов Пятой Всероссийской Каргинской конференция «Полимеры - 2010». – Москва. – 2010. – С. 63.
11. Ладилина, Е.Ю. Фторсодержащие диалкоксисиланы. Образование комплексов с амином / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, В.В. Семенов, Ю.А. Курский, О.В. Кузнецова // Сборник тезисов Всероссийской конференции «Итоги и перспективы химии элементоорганических соединений». – Москва. – 2009. – С.259.
12. Lyubova, T.S. Transparent films based on fluorocontaining tryalkoxysilanes / T.S. Lyubova, E. Yu. Ladilina, V.V. Semenov, M.A. Baten'kin // Book of abstracts. Modern problems of polymer science. 4 S.-Petersburg Young Scientists Conference". – St.Petersburg. – 2008. – P. 109.
13. Ладилина, Е.Ю. Фторкремнийорганические просветляющие и защитные покрытия для лазерных кристаллов на основе алкоксисилана $R^F\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Si(OCH}_2\text{R}^F)_3$ / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Любова, О.В. Кузнецова, В.В. Семенов // Сборник тезисов XX Всероссийского совещания по высокотемпературным покрытиям. – С.-Петербург. – 2007. – С. 130.

14. **Любова, Т.С.** Прозрачные покрытия на основе триалкоксипроизводных фторкремнийорганических соединений / Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, О.В. Кузнецова, В.В. Семенов // Сборник тезисов XX Всероссийского совещания по высокотемпературным покрытиям. – С.-Петербург. – 2007. – С. 124.
15. **Любова, Т.С.** Фторкремнийорганические просветляющие и защитные покрытия для лазерных кристаллов на основе алкооксисилана $R^FCH_2OCH_2Si(OCH_2R^F)_3$ / Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, О.В. Кузнецова, В.В. Семенов // Сборник тезисов III Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» – С.-Петербург. – 2007. – С. 240.
16. **Любова, Т.С.** Фторсодержащие полисилоксановые покрытия для лазерных кристаллов / Т.С. Любова, Е.Ю. Ладилина, О.В. Кузнецова, М.А. Батенькин, В.В. Семенов // Сборник тезисов IV Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-му веку». – Москва. – 2007. – С. 223.
17. Семенов, В.В. Фторсодержащие полисилоксановые покрытия для лазерных кристаллов на основе триалкоксисилана / В.В. Семенов, Е.Ю. Ладилина, Т.С. Поздеева (Любова), О.В. Кузнецова, М.А. Батенькин // Сборник тезисов III Научно-практической конференции "Нанотехнологии - производству 2006". – Фрязино, МО. – 2006. – С. 165.
18. Ладилина, Е.Ю. Новые мономеры для получения фторсодержащих полиорганосилоксанов / Е.Ю. Ладилина, Т.С. Поздеева (Любова), Т.В. Пивоварова, В.В. Семенов // Сборник тезисов 7 Всероссийской конференции «Химия фтора». – Москва. – 2006. – С. 118.
19. **Поздеева (Любова), Т.С.** Новый удобный метод синтеза полимеров с элементарным звеном $SiMeR^FO$ / Т.С. Поздеева (Любова), Т.В. Пивоварова, Е.Ю. Ладилина, В.В. Семенов // Сборник тезисов 7 Всероссийской конференции «Химия фтора». – Москва. – 2006. – С. 117.
20. **Поздеева (Любова), Т.С.** Новые мономеры для получения фторсодержащих полиорганосилоксанов / Т.С. Поздеева (Любова), Е.Ю. Ладилина, Т.В. Пивоварова, В.В. Семенов // Сборник тезисов XI сессии нижегородских молодых ученых. Естественнонаучные дисциплины. – Н. Новгород. – 2006. – С. 163.