

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
им. А. Н. ЕСМЕЯНОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ  
ПОЛИОРГАНОСИЛЕСЕКВИОКСАНОВ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения

Автор:

Аспирант 4-го года

Хасяк Ярослав Кшиштофович

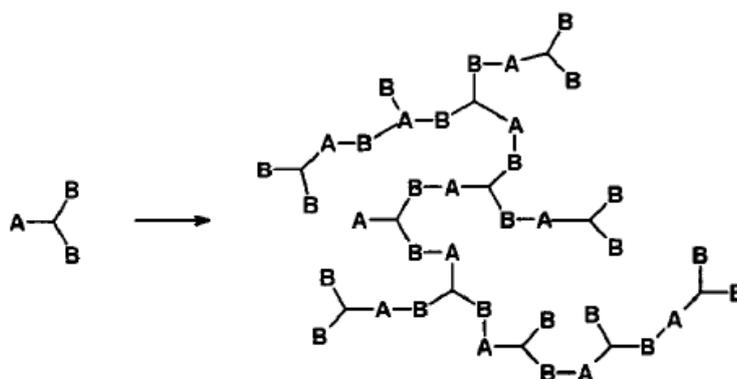
Научный руководитель:

с.н.с., к.х.н.

Темников Максим Николаевич

Москва 2024

Сверхразветвлённые полимеры (СРП) привлекают внимание учёных своей уникальной структурой, которая обеспечивает ряд свойств: низкая вязкость растворов, малая зависимость гидродинамического радиуса от молекулярной массы, большая концентрация функциональных групп на периферии, способность к инкапсулированию гостевых молекул.

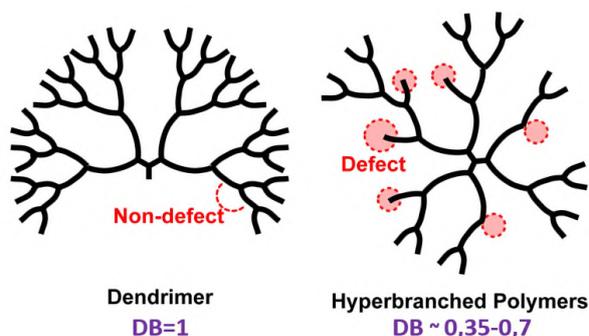


**Рисунок 1.** Получение СРП по Флори из мономера АВ<sub>2</sub>-типа

Получение таких молекул предсказал Флори в 1952 году. Он же вывел ряд условий, необходимых для получения таких структур:

- А и В – разноименные группы, реагирующие только гетерофункционально;
- отсутствие внутримолекулярной циклизации и реакций обрыва цепи (в предельном случае возможно образование одного цикла);
- равная реакционная способность всех функциональных групп А и В на любой стадии реакции.

В случае сверхразветвлённых полиорганосилоксанов такие полимеры обладают преимуществами силиконов: высокую термо- и термоокислительную стабильность, высокие диэлектрические свойства, широкий температурный диапазон работоспособности.



**Рисунок 2.** Степень ветвления дендримеров и СРП

Наиболее важной характеристикой СРП является степень ветвления (DB - degree of branching). DB определяет следующие параметры: температура стеклования, механические свойства, вязкость растворов и расплавов, способность к инкапсулированию мономерных соединений.

Количественно степень ветвления полимера определяют по формуле (1), как отношение суммы «идеальных» дендритных и концевых звеньев к общему числу звеньев в полимере.

$$DB = \frac{D+T}{D+L+T} \quad (1)$$

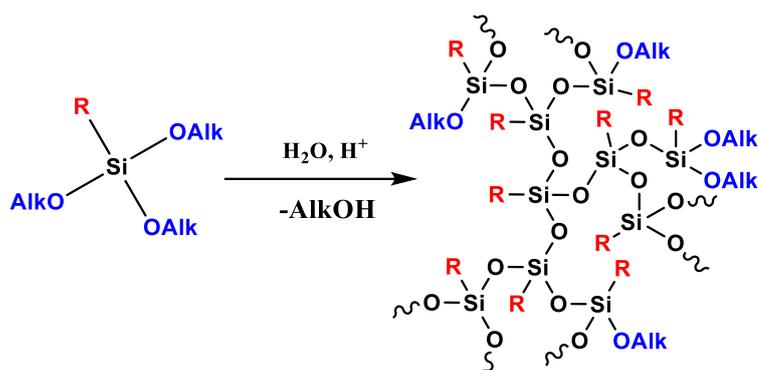
где T - терминальные, L - линейные и D - дендритные звенья.



**Рисунок 3.** Сверхразветвленные полиорганосилоксаны – прозрачные жидкости или смолы с низкой вязкостью

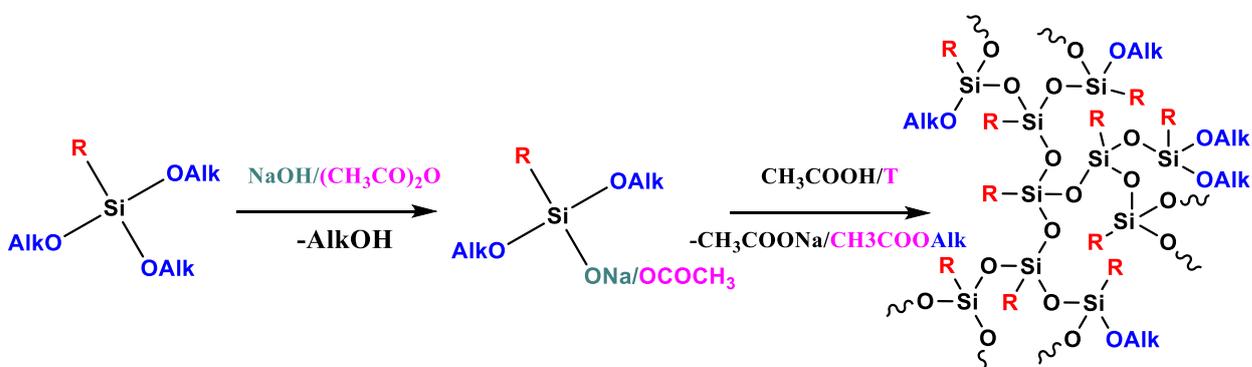
За счёт своей уникальной структуры и свойств сверхразветвленные полиорганосилоксаны (СРПС) возможно использовать в различных сферах. СРПС с алкоксигруппами функциональными группами можно использовать как наполнители, сшивающие агенты, модификаторы органических и

элементорганических композиций. Из полициклических наночастиц, полученных внутримолекулярной поликонденсацией и блокированных винильными функциональными группами получают сшивкой с полидиметилсилоксаном плёнки и мембраны. За счёт особой реологии нефункциональные производные СРПС можно применить в качестве теплоносителей, пластификаторов и основы для смазок.



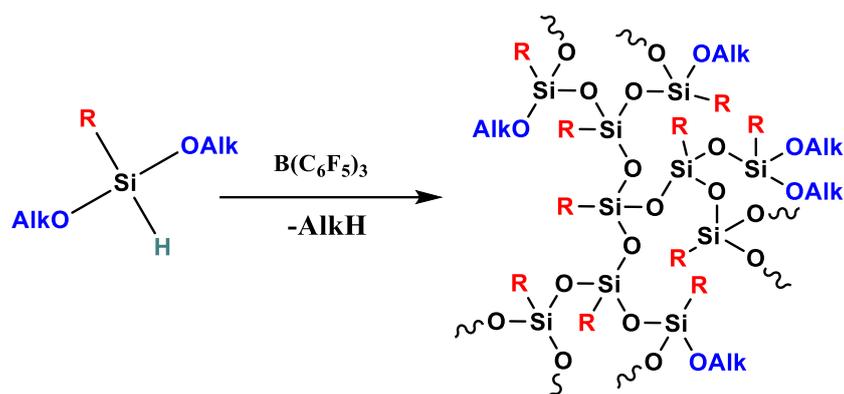
**Рисунок 4.** Схема реакции гидролиза алкоксисиланов

В литературе описаны 3 пути синтеза сверхразветвленных полиорганосилоксанов. Первый способ - гидролиз алкоксисиланов (рис.4).



**Рисунок 5.** Схема получения СРП через соли  
Реброва/ацетоксиалкоксисиланы

Второй - синтез через промежуточное соединение. В этом случае нейтрализацией или нагревом этого соединения получаем СРП (рис.5).



**Рисунок 6.** Общая схема синтеза СРП по реакции Пирса – Рубинштейна

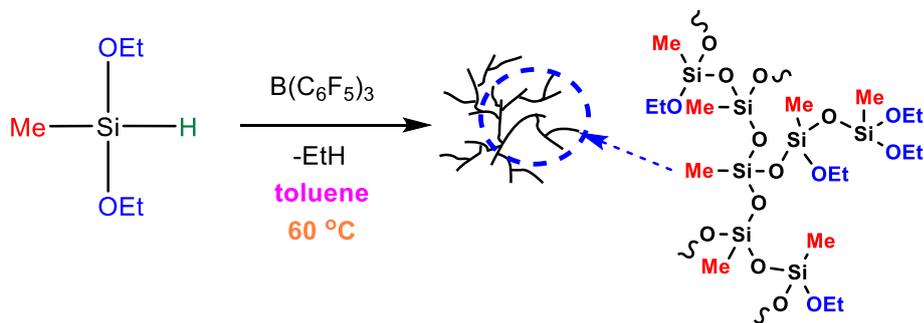
Третий способ, которому посвящена данная работа, поликонденсация Si-H и Si-OAlk групп по реакции Пирса – Рубинштейна (рис. 6). Метод интересен тем, что не требуется дополнительная стадия получения СРП, с последующим удалением побочного продукта, при этом молекулярная масса продукта выше. Рубинштейн вместе с соавторами получили сверхразветвленный полиалкоксисилан из исходного метилдиметоксисилана. За большой промежуток времени не было опубликовано ни одного результата синтеза СРП на основе других мономеров.

Таким образом, **целью данной диссертационной работы** является синтез и исследование свойств сверхразветвленных кремнийорганических полимеров и их производных в условиях реакции Пирса-Рубинштейна.

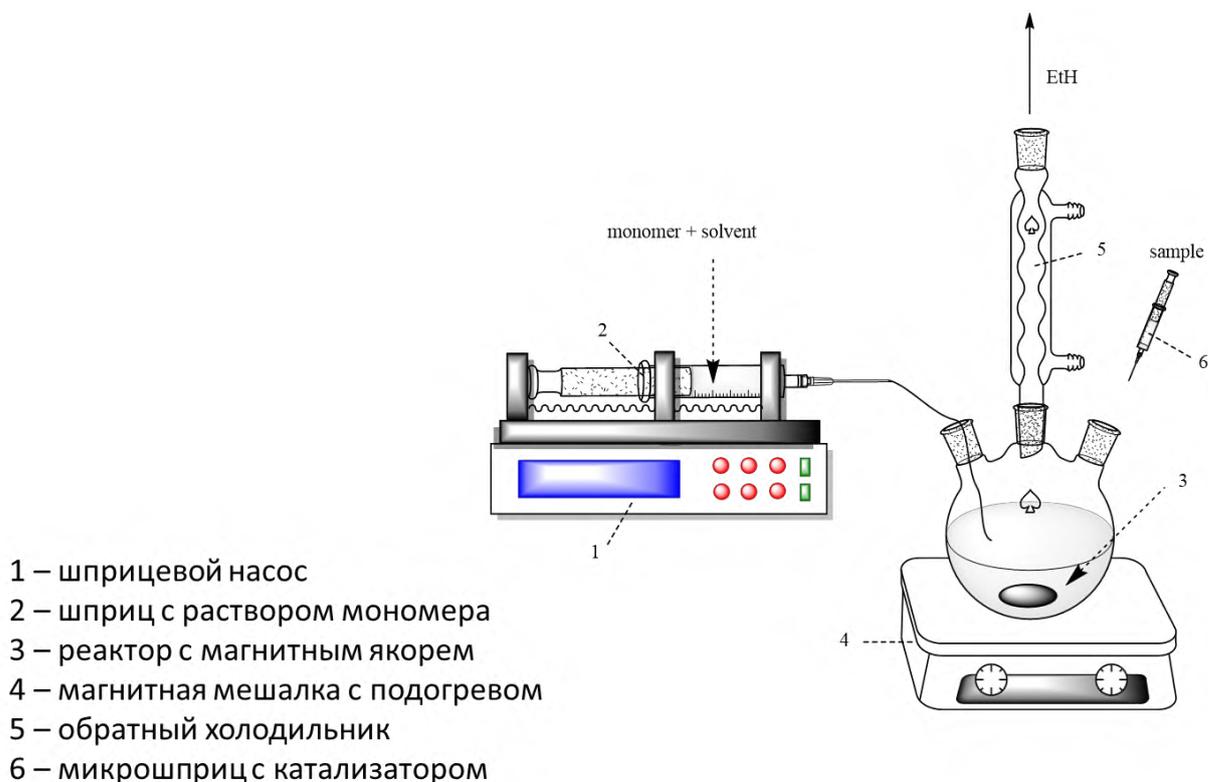
В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- 1) изучить возможность получения СРП из мономеров АВ<sub>2</sub>-типа по реакции ПР;
- 2) исследовать влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики образующихся соединений и провести оптимизацию получения СРП;
- 3) изучить процесс поликонденсации по реакции Пирса-Рубинштейна
- 4) провести модификацию полученных СРП функциональными и нефункциональными группами;

5) оценить практическое применение полученных полимеров.

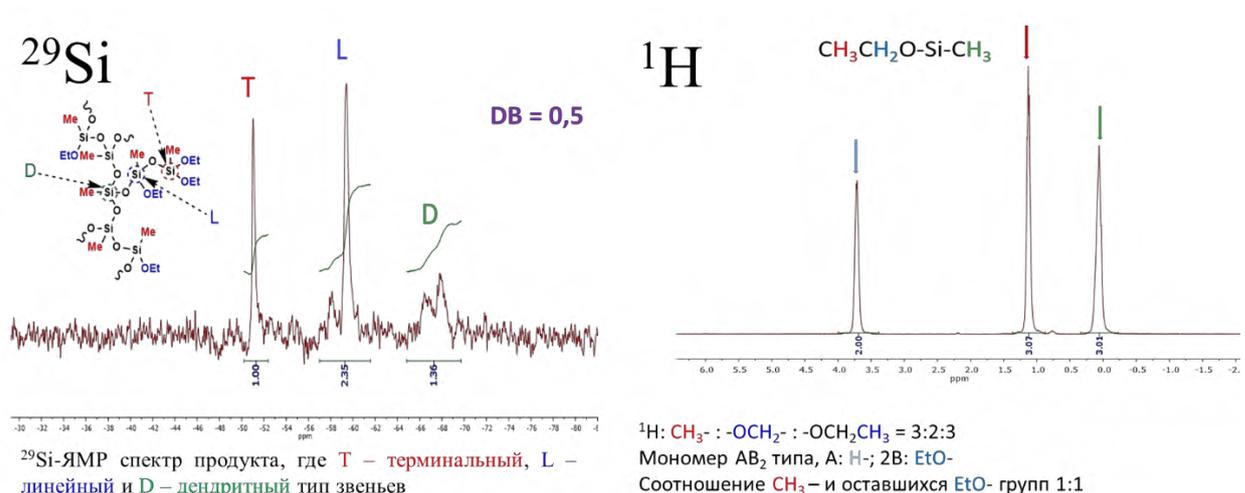


**Рисунок 7.** Синтез СРП по реакции Пирса – Рубинштейна



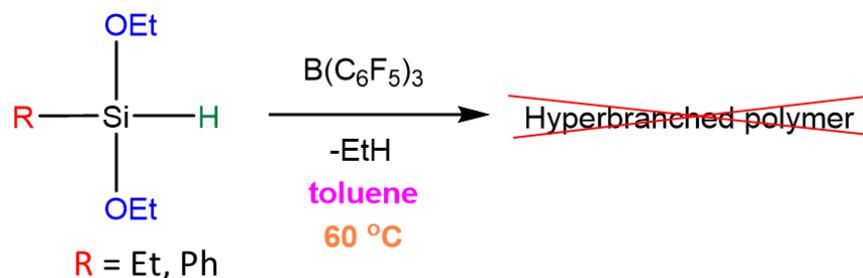
**Рисунок 8.** Установка для синтеза СРПС

Первым делом мы проводили оптимизацию по методике на примере метилдиэтоксисилана. Эксперимент проводили путем добавления смеси шприцевым насосом в нагретый до заданной температуры реактор с катализатором (рис.8). Мономер поступал со скоростью 1мл/мин. При этом происходило интенсивное выделение газообразного этана и большое количество теплоты.

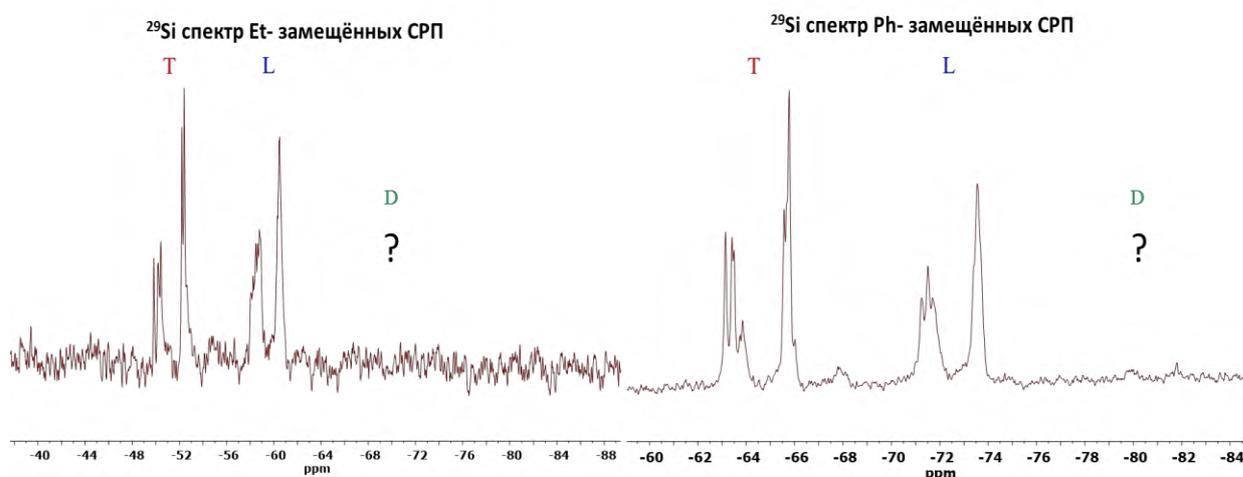


**Рисунок 9.** ЯМР-спектры сверхразветвлённого полиметилэтоксисилоксана

В  $^1\text{H}$  спектре видим, что соотношению сигналов стехиометрически эквивалентны, реакция прошла по условию Флори. В  $^{29}\text{Si}$  мы видим наличие сигналов 3 типов звеньев, тем самым доказали, что полимер имеет сверхразветвленную структуру. Степень ветвления равна 0,5.

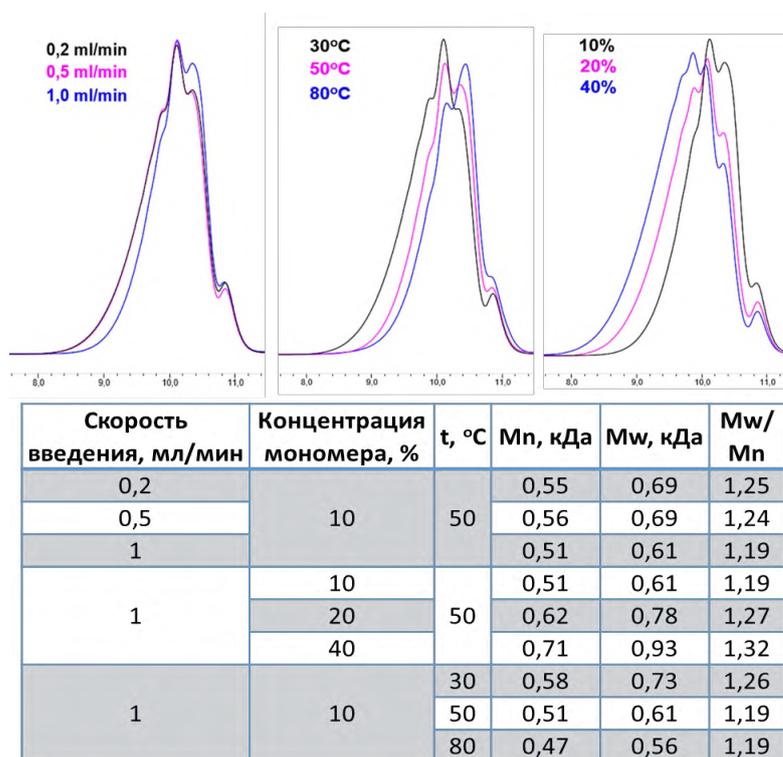


**Рисунок 10.** Схема синтеза с этил- и фенилэтоксисиланом



**Рисунок 11.** ЯМР-спектры продуктов реакции этил- и фенилэтоксисилана

В случае замены заместителя у атома кремния, сверхразветвлённые полимеры реакцией Пирса-Рубинштейна синтезировать нельзя. На спектрах видно в обоих случаях отсутствуют дендритные звенья. Увеличение объема органического заместителя при атоме кремния приводит к получению продукта линейной, либо циклической структуры.



**Рисунок 12.** Хроматограммы полимеров, полученных в зависимости от условий реакции: скорости введения мономера, концентрации мономера и температуры

Далее мы изучили влияние различных параметров на молекулярно-массовые характеристики на примере фенилдиэтоксисилана. На рис. 12 изображены ГПХ-кривые полифениэтоксисилоксанов полученных в различных условиях. видно, что скорость введения мономера практически не оказывает влияния на ММХ получаемых полиэтоксисилоксанов. В случае увеличения концентрации мономера в толуоле, удастся повысить ММ с 0,5 до 0,8 кДа (см. опыты 5-7 в таблице рис.12). Увеличение температуры напротив привело к снижению ММ

продуктов с 0,65 до 0,50 кДа. Во всех случаях в структуре получаемых продуктов не было найдено фенилсилсесквиоксанных звеньев.

На рис. 13 представлены предполагаемые структуры, соответствующие найденным молекулярным массам. Анализ вероятных структур, показывает, что наиболее интенсивные пики (579, 607, 773) можно отнести к соединениям с циклической структурой. Расстояние между мажорными пиками соответствует массе элементарного звена и равно 166, что соответствует звену PhSiO(OEt) и согласуется с данными  $^1\text{H}$  ЯМР. Среди прочих пиков можно выделить пики с значением  $m/z$  равной 438, 459, 468, 637, 653, 681, которые можно отнести к соединениям с линейной структурой.

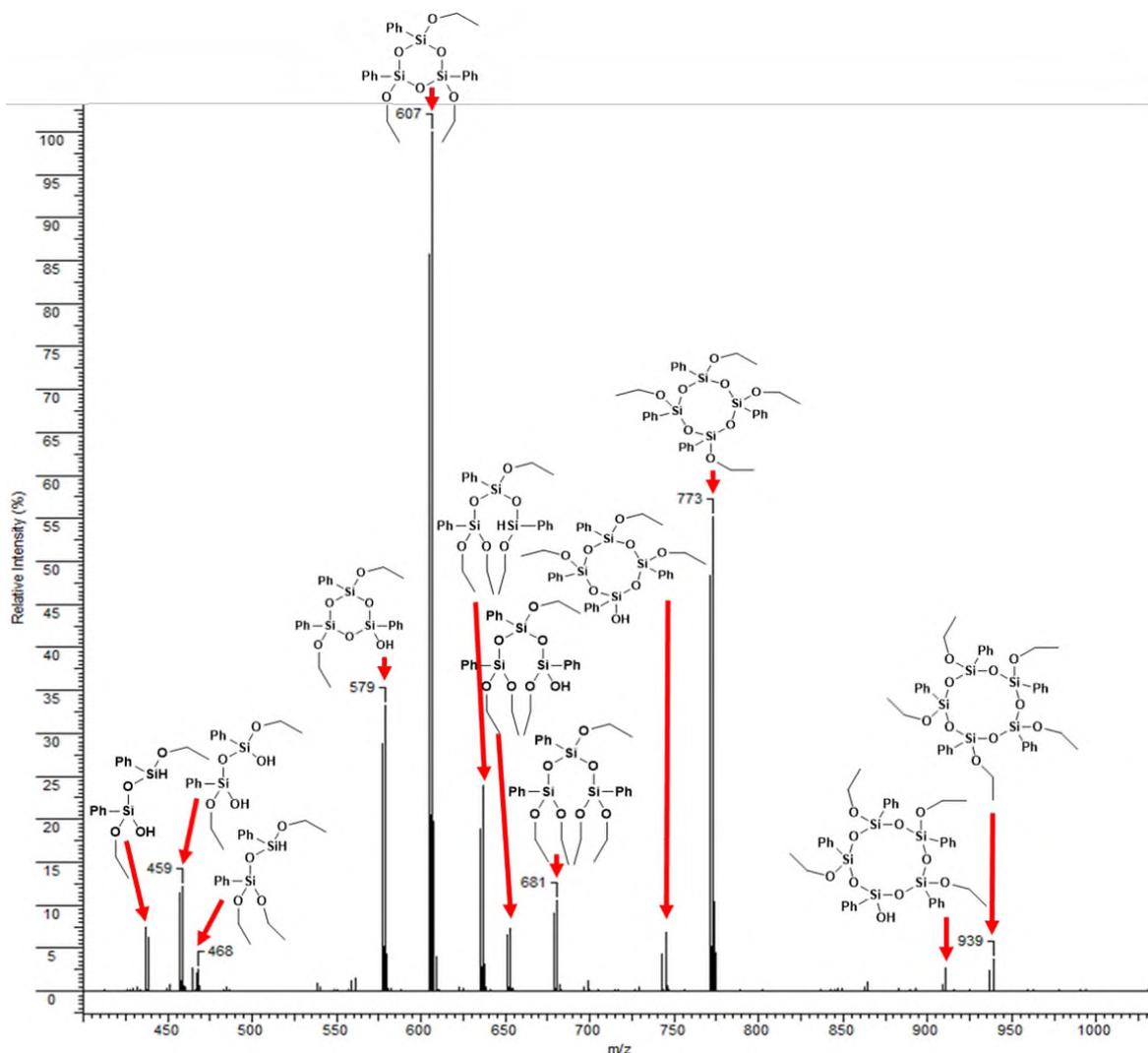
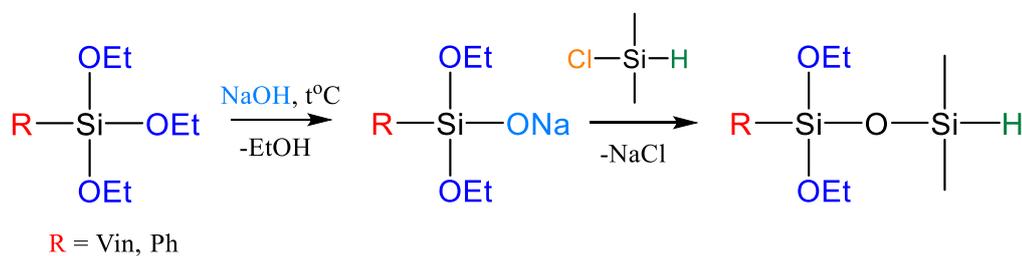
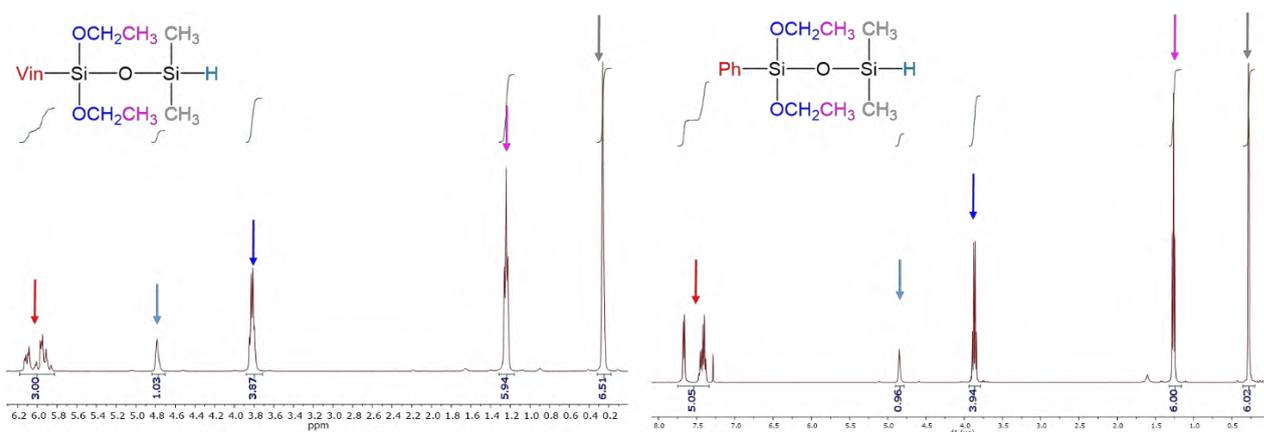


Рисунок 13. MALDI-TOF анализ структуры

Анализ полученных продуктов методом MALDI с матрицей – дитранол + AgTFA (трифторацетат серебра) показал, что образец состоит из смеси молекул различной структуры начиная от  $m/z = 331$  ( $439\text{-Ag}^+(108)$ ).

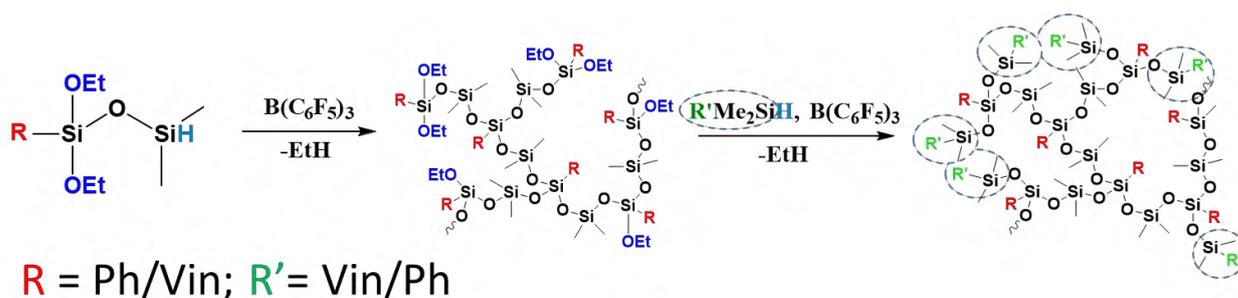


**Рисунок 14.** Получение мономеров из солей Реброва



**Рисунок 15.**  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектры полученных дисилоксанов

Так как мы выяснили, что мономер с Ph- и Et- заместителями нельзя использовать для получения СРПС, мы попробовали добавить в структуру мономера линейный диметильный силоксановый спейсер. Были синтезированы мономеры с Ph- и Vin- заместителем при атоме кремния (рис.14). На первой стадии мы получали соли Реброва, затем блокировали диметилхлорсиланом.



**Рисунок 16.** Синтез СРП по реакции Пирса – Рубинштейна

Синтез СРП проводили путем добавления раствора мономера шприцевым насосом в реактор с катализатором (рис.8). При поступлении смеси происходило интенсивное выделение газообразного этана. Таким же образом проводили блокирование оставшихся алкокси групп.

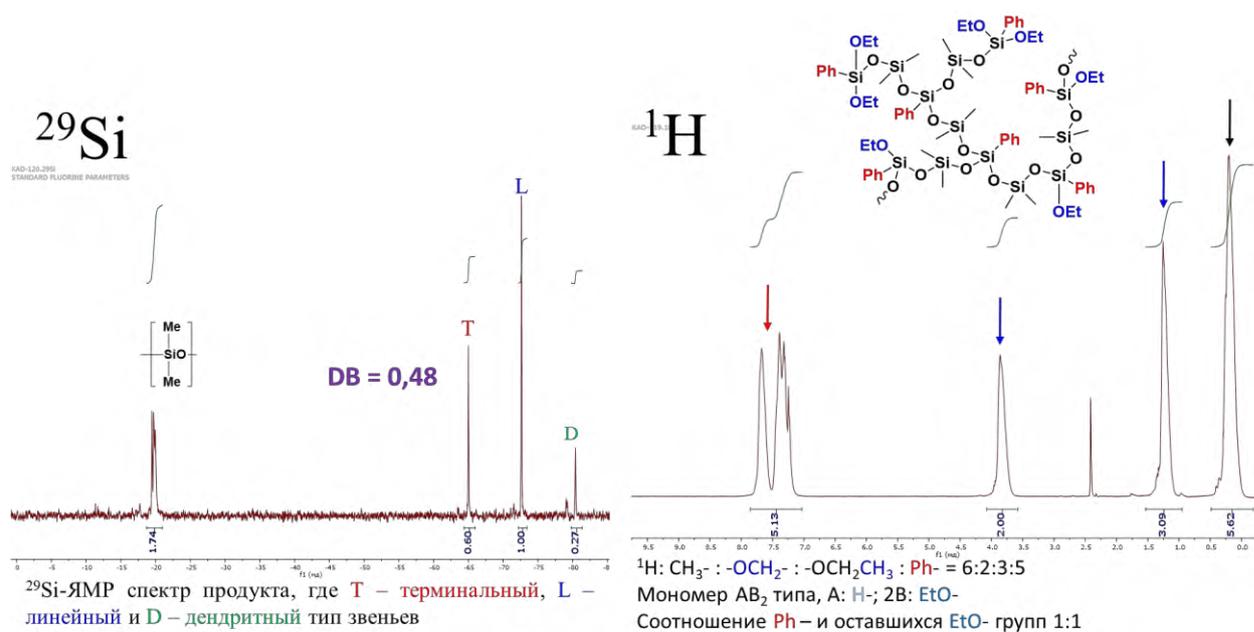


Рисунок 17. ЯМР-спектры сверхразветвлённого полифенилсилсесквиоксана

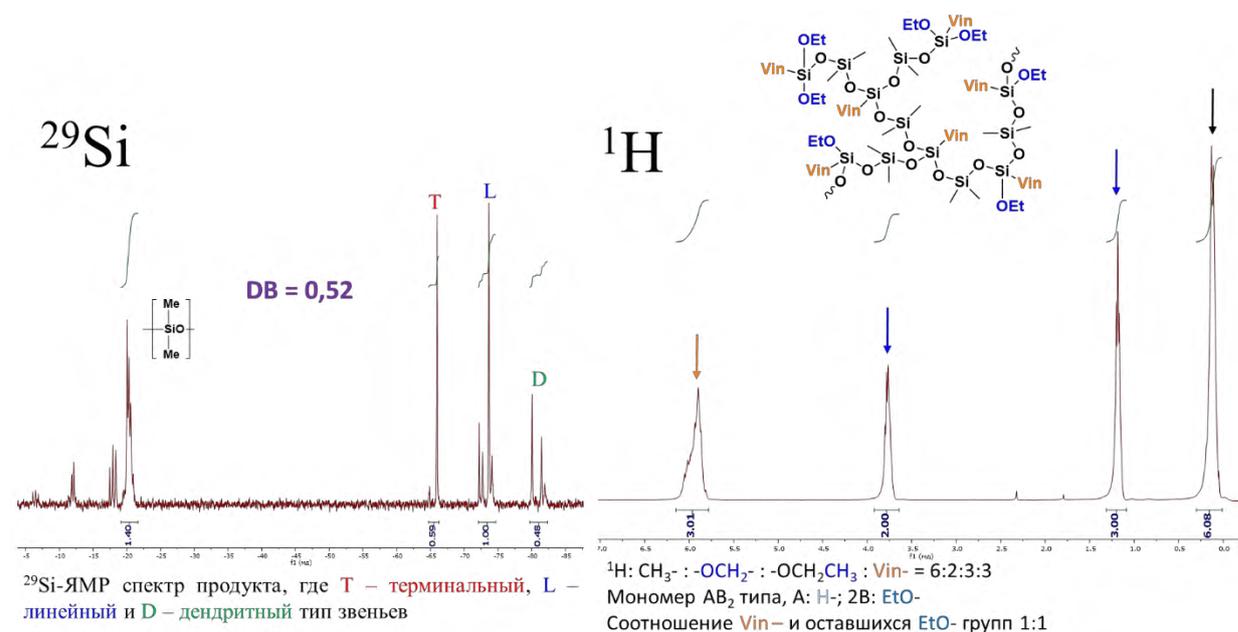
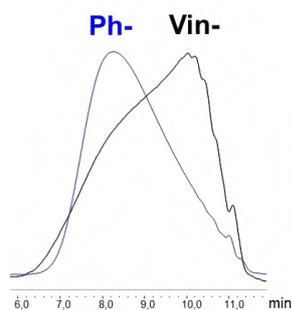


Рисунок 18. ЯМР-спектры сверхразветвлённого поливинилсилсесквиоксана

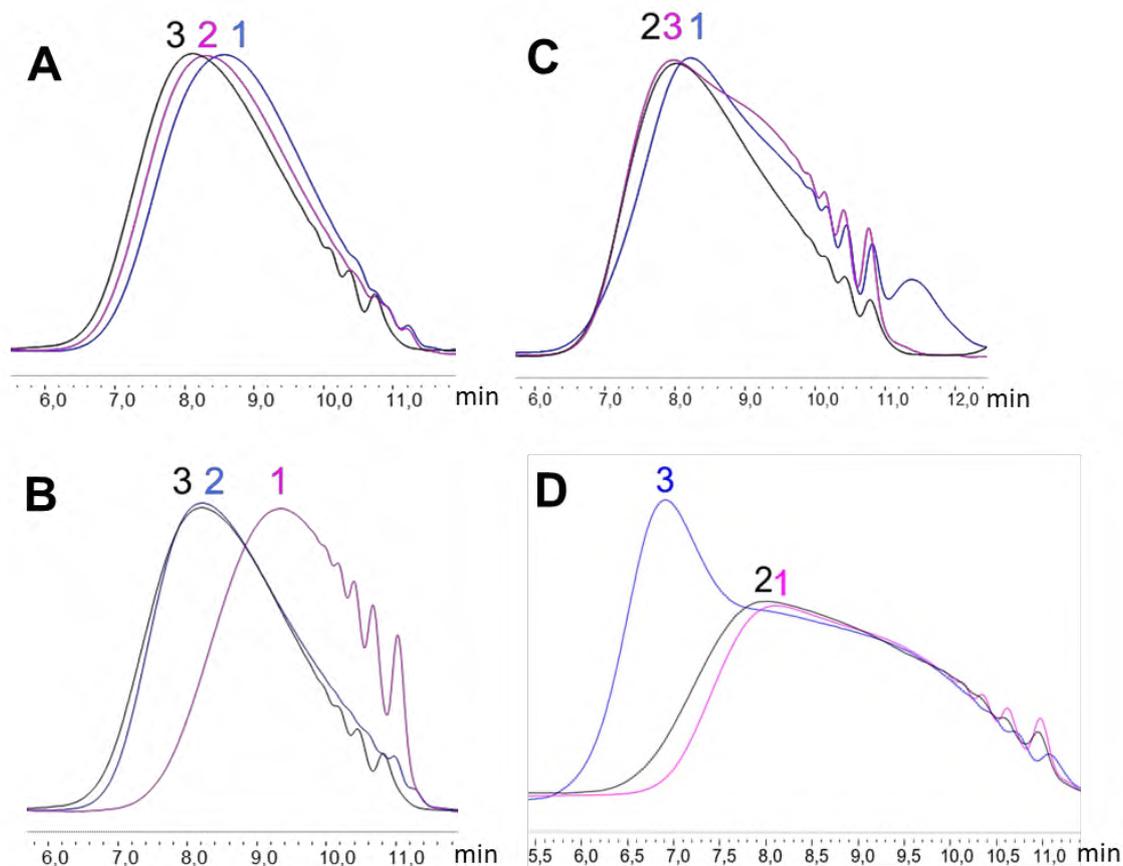
Мы проанализировали структуру полученного полимера. Видим, что реакция прошла по условию Флори. Полимер имеет сверхразветвленную структуру. Степень ветвления близка к 0,5. Похожую картину видим и с Vin-СРП.



Орг. заместитель	скорость введения, мл/мин	$\phi$ , %	$t^\circ$ , $^\circ\text{C}$	$M_n$ , кДа	$M_w$ , кДа	$M_w/M_n$	ММпика, кДа	DB
Ph-	1	0,1	30	3,4	6,3	1,83	6,6	0,48
Vin-	1	0,1	30	2,3	5,2	2,24	1,6	0,52

**Рисунок 19.** ГПХ полученных СРПС

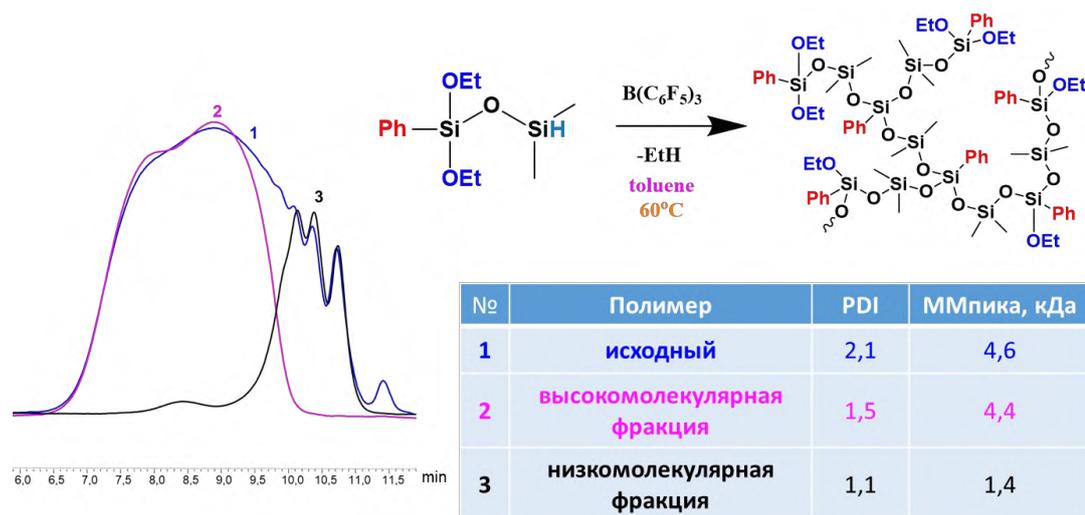
Однако по результатам ГПХ винил-содержащие СРПС содержат больше низкомолекулярного продукта, чем фенильные. Оптимизацию далее проводили на примере фенилдиметилдиэтоксидисилоксана.



№ опыта	Условия реакции	№ GPC	Скорость введения	φ, %	t, °C	m, g	Mn, кДа	Mw, кДа	Mw/Mn	MMпика, кДа	DB
1	Скорость введения мономера	1	0,1	20	30	1	3,0	5,6	1,89	5,3	0,48
2		2	0,5				3,7	6,5	1,76	6,5	0,47
3		3	1				4,6	7,4	1,83	6,6	0,48
4	Концентрация мономера	1	1	40	30	1	3,9	5,1	1,35	3,0	0,49
5		2		20			3,4	6,3	1,83	6,6	0,48
6		3		10			3,6	6,6	1,85	7,6	0,48
7	Температура	1	1	10	5	1	3,3	6,0	1,84	6,6	0,49
8		2			30		3,6	6,6	1,85	7,6	0,48
9		3			50		4,0	6,5	1,64	8,2	0,50
10	Загрузка	1	1	10	50	1	4,0	6,6	1,65	8,3	0,47
11		2				10	3,8	7,2	1,89	8,8	0,48
12		3				50	4,0	13,6	3,4	24,5	0,46

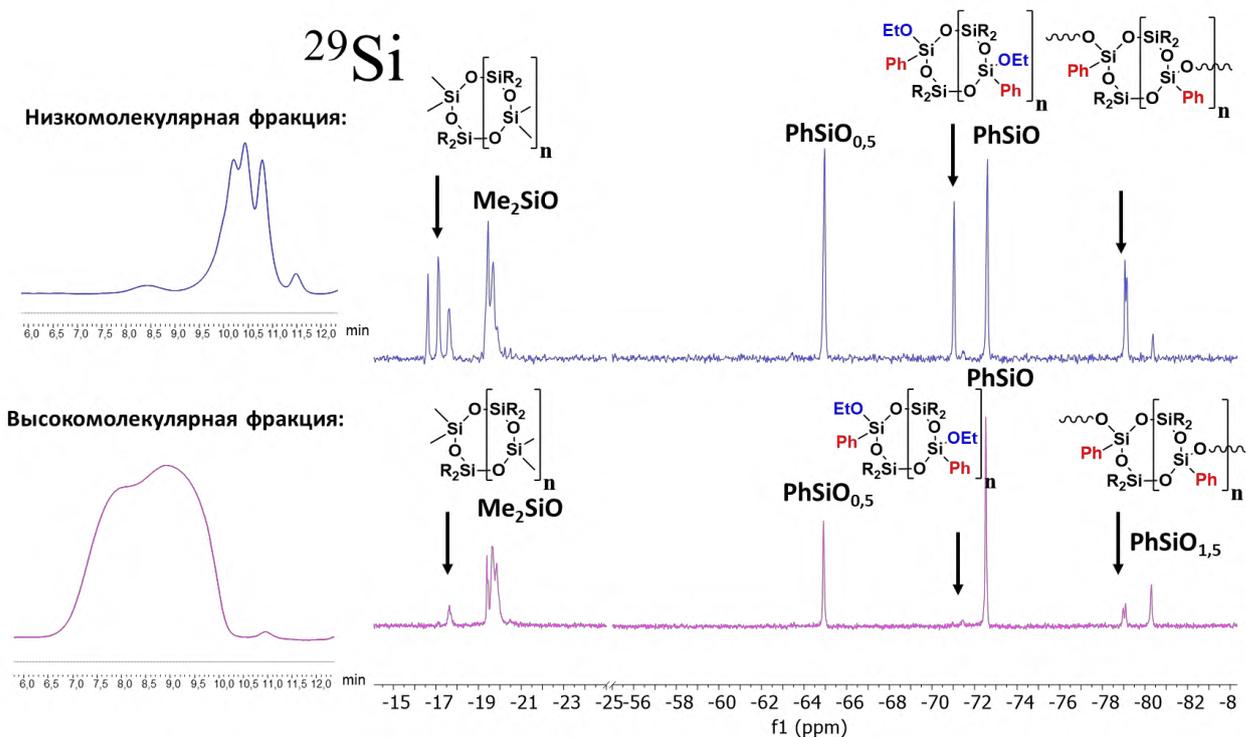
**Рисунок 20.** Хроматограммы полимеров, полученных в зависимости от условий реакции: А – скорости введения мономера, В – концентрации мономера, С – температуры, D – загрузки

Следующим этапом работы была оптимизация получения СРП на примере фенилдиметилдиэтоксидисилоксана по трём факторам - скорости введения мономера, концентрации мономера и температуры (рис.20). Из таблицы видно, что при уменьшении скорости введения мономера, увеличении его концентрации и уменьшении температуры поликонденсации, ММ полимера падала. В первом случае вместе со скоростью уменьшается количество доступного мономера для роста цепи полимера, поэтому при увеличении скорости введения мономера ММ растёт (опыты № 1-3 таблица рис.20). Увеличение концентрации мономера приводит к быстрому расходованию исходного мономера, что уменьшает молекулярную массу полимера (опыты № 4-6). При увеличении температуры растёт скорость реакции, скорость диффузии мономера к полимеру и ММ соответственно. Как видно из таблицы, опыты №7-9, самый оптимальный результат по ММ пика сигнала (наибольшее значение) получается по реакции, проводимой при 50 °С, объёмной концентрации мономера 10% и скорости введения 1мл/мин (рис.20, опыт №9). Далее мы попробовали увеличить загрузку мономера (опыты № 10-12), что привело к увеличению ММ.



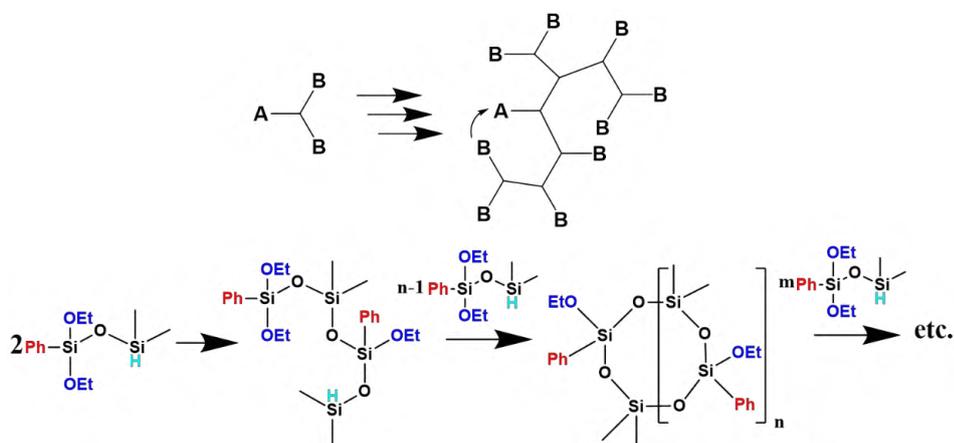
**Рисунок 21.** ГПХ фракций Ph-содержащего СРПС

В оптимизированных условиях мы получили ГБ с широкой ММР по схеме (рис.21). Для анализа ВМС и НМС части полимера расфракционировали с помощью препаративной хроматографии.



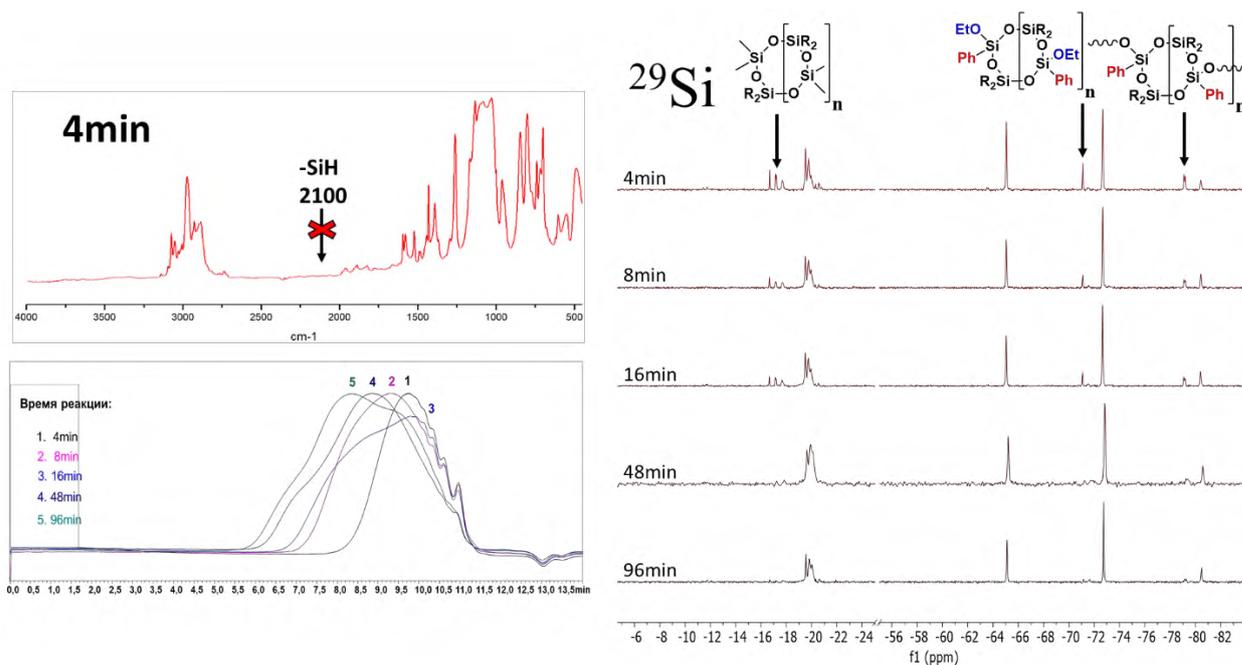
**Рисунок 22.** ГПХ и  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР-спектры фракций Ph-содержащего СРПС

По результатам ЯМР мы предположили, что в процессе получения СРП возможно циклообразование. Это следует из анализа НМ фракции, в которой мы можем видеть сигналы, которые можно отнести к кремнию в цикле. Этот вывод следует из того, что присутствие этих сигналов в ВМС фракции значительно ниже.



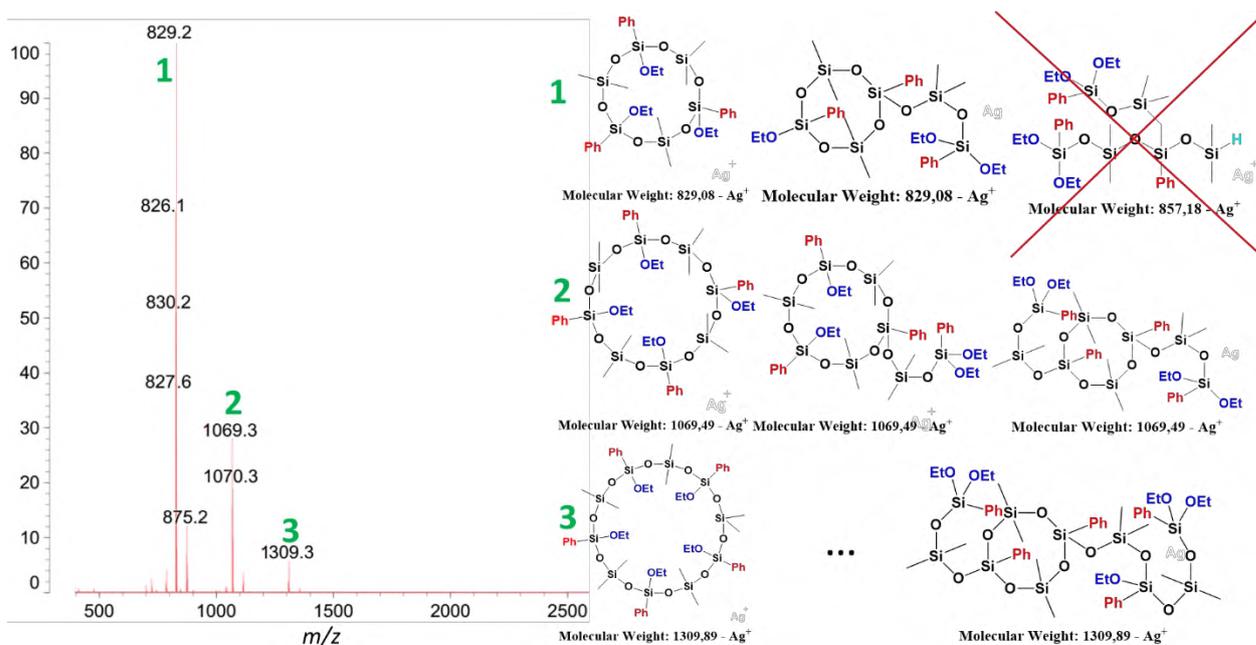
**Рисунок 23.** Образование цикла в структуре полимера

По определению Флори СРП являются полностью ациклической структурой. Однако, т.к. остаётся одна А-группа, может происходить образование 1 цикла в структуре 1 молекулы полимера. При этом остается не ясным, на какой стадии реакции (вначале, середине, конце или же в течении всей реакции) происходит образование цикла. До сих пор этот момент не был определен. Допустим, для нашей системы данная реакция выглядит как указано на схеме рис.23, на первой стадии происходит образования цикла.



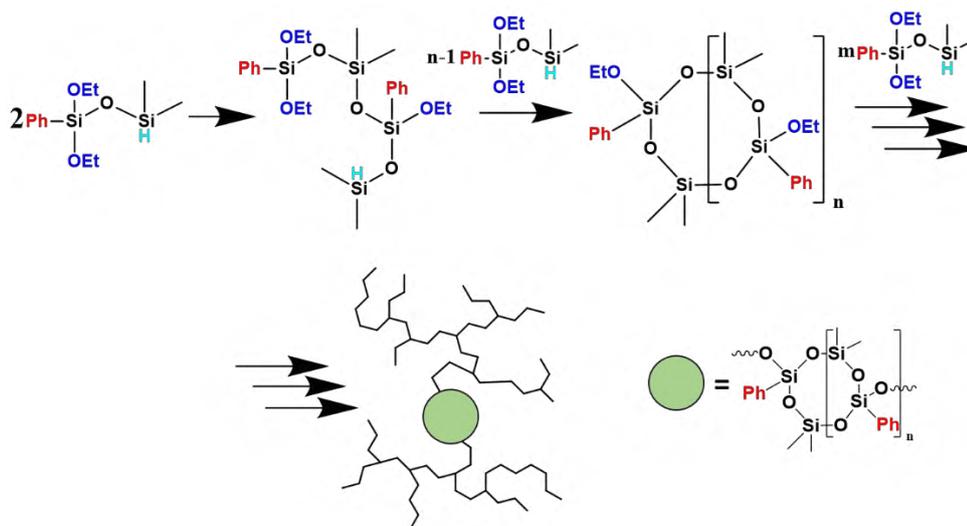
**Рисунок 24.** Мониторинг поликонденсации дисилоксана. ГПХ, ЯМР спектры и ИК-спектр первой пробы, отобранной на 4й минуте реакции

По ИК-спектрам мы видим, что уже в начале реакции Si-H группы отсутствуют. По ЯМР спектрам видно, что с ростом ММ со временем интегральная интенсивность сигналов, предположительно относящихся к циклам, падает по отношению к сигналам звеньев СРП.



**Рисунок 25.** MALDI-TOF анализ структуры. Возможные структуры, образующиеся во время поликонденсации

На рис. 25 представлены структуры, соответствующие данной ММ. Наиболее низкомолекулярный пик 1 (829,08) может иметь только циклическую структуру. Расстояние между пиками 240 соответствует звену  $\text{PhSiO}(\text{OEt})\text{SiMe}_2\text{O}$ , что согласуется с данными  $^1\text{H}$ -ЯМР. Сигналы 2 и 3 также должны содержать в своей структуре циклический фрагмент.



**Рисунок 26.** Образование цикла в ходе реакции Пирса-Рубинштейна

Поэтому мы предполагаем, что в начале реакции образуются циклы, которые служат в дальнейшем точками роста молекул полимера (рис.26).

### Перспективы практического применения синтезированных СРПС

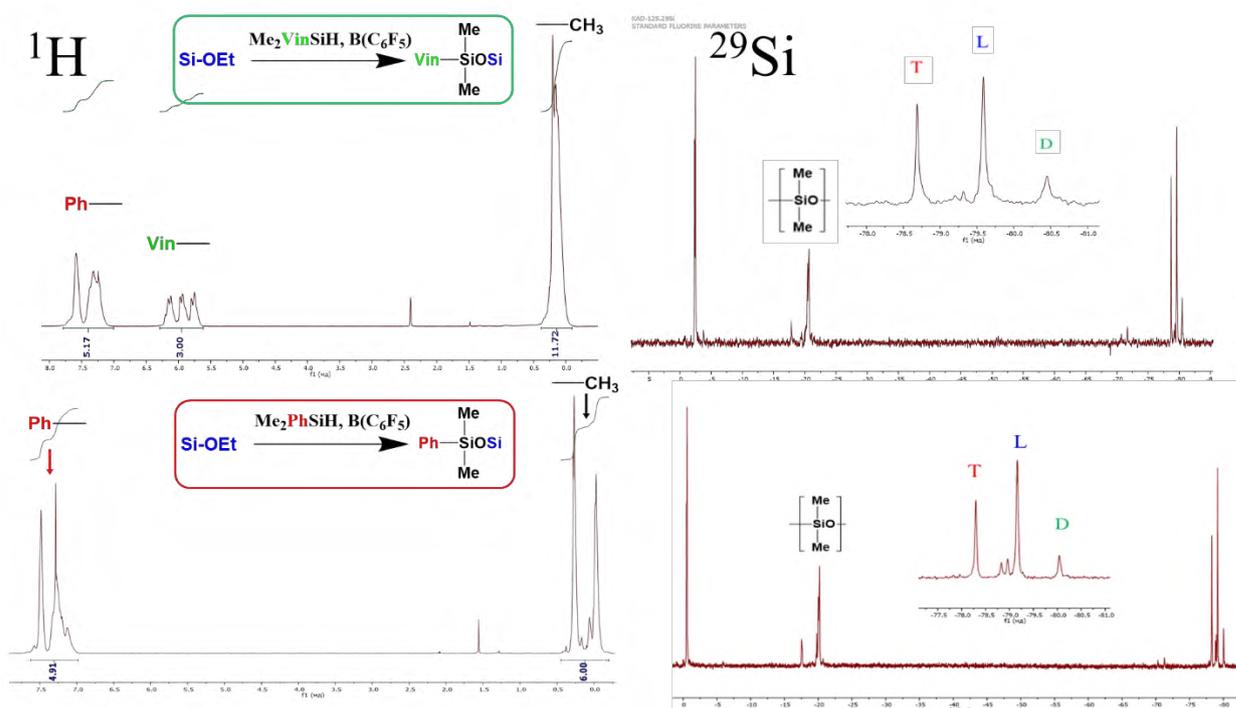


**Рисунок 27.** Получение наногелей

Были проведены синтезы наногелей в ледяной уксусной кислоте с добавлением диметилвинилэтоксисилана в качестве блокирующего агента в различные промежутки времени. При добавлении уксусной кислоты к смеси силана и СРПС с OEt группами был получен наногель, результаты ГПХ приведены на рис. 27. Полученный наногель можно использовать для дальнейшей модификации по Vin- группам. При предварительной же поликонденсации СРПС зашивался в стекловидную массу, получить наногели не удалось.

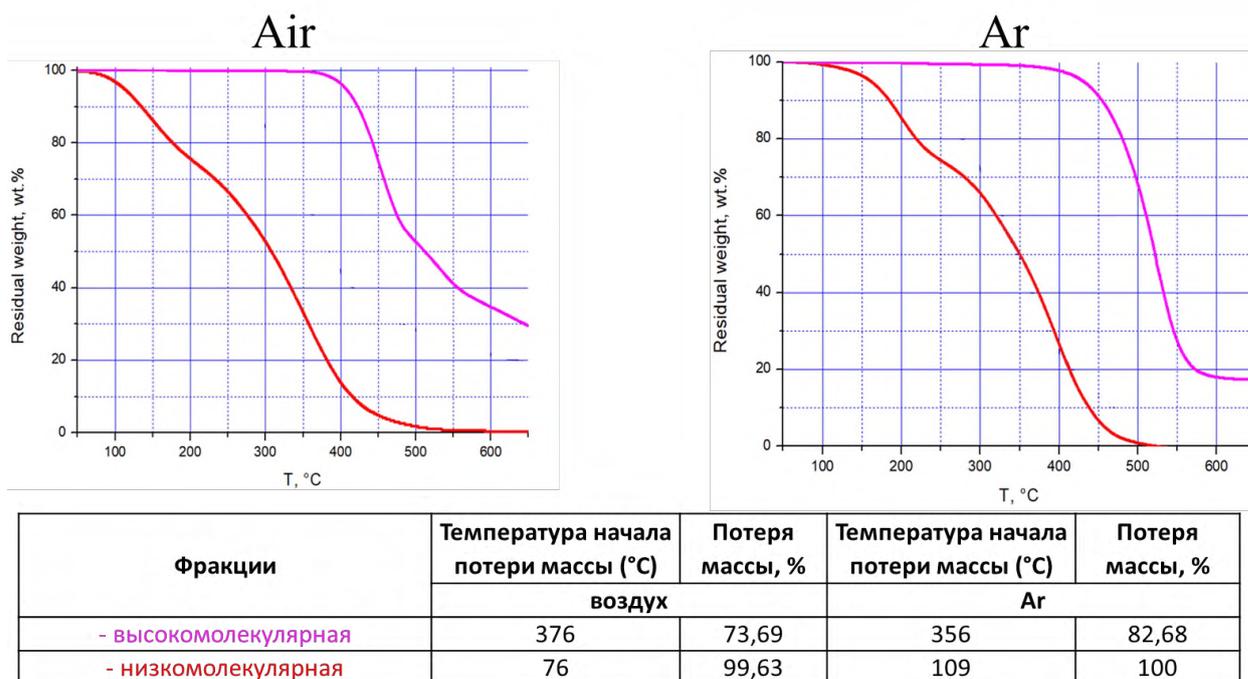
Далее мы изучили возможность модификации СРПС. Модификацию проводили по пирсу. В качестве триорганосилана использовали диметилфенилсилан для получения нефункциональных кремнийорганических жидкостей и диметилвинилсилан для получения функциональных полимеров. Vin- содержащие полимеры в дальнейшем планируем использовать в качестве

отверждающих агентов для ПДМС, а также их дальнейшей модификацией по реакциям гидросилилирования и гидротииолирования.



**Рисунок 28.** ЯМР-спектры заблокированных СРП

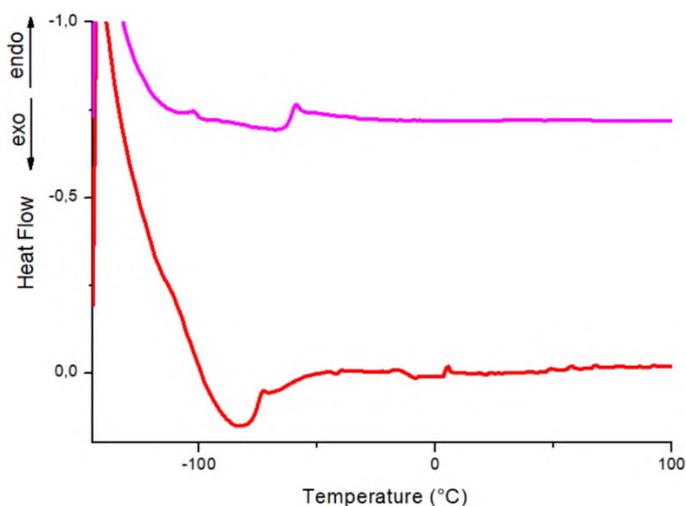
Было проведено блокирование винилдиметилсиланом. На  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектрах видно, что сигналы смещены в силсеквиоксановую область, при этом степень ветвления сохраняется. Нарушения структуры СРП не происходит. Из спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР видно, что реакция проходит полностью, т.к. конечный полимер не содержит остаточных  $-\text{OEt}$  групп. Также к достоинствам такой модификации можно отнести то, что ее можно проводить One-pot (после добавления всего количества  $\text{AB}_2$  мономера, мы можем следом добавлять триорганосилан в реакционную смесь).



**Рисунок 29.** ТГА-терматодиграмы: слева – в воздухе, справа – в аргоне.

Красным выделена кривая низкомолекулярной фракции, розовым – высокомолекулярной

Далее изучили термические свойства СРП, заблокированных Ph- группами. Мы определяли термическую стабильность продуктов синтеза и потери веса. С ростом молекулярной массы росла и термо- и термоокислительная устойчивость СРП. В случае низкомолекулярной фракции мы наблюдали полную потерю массы. Видимо, соединения полностью испарялись без разложения, что подтверждает тот факт, что в нашей системе образуются циклы. Такой же результат был получен в аргоне.

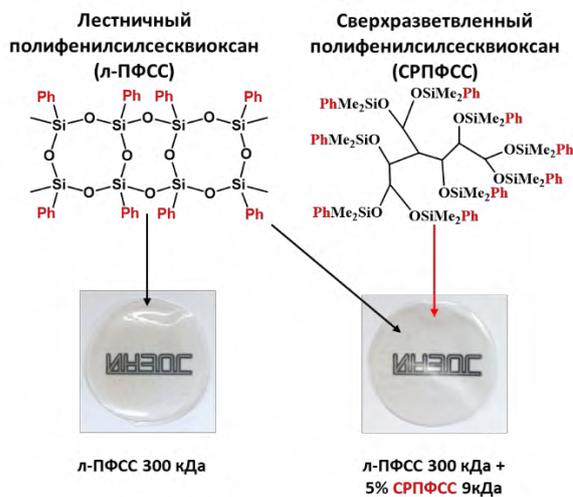


Значения температур стеклования:

Фракции	Тст., °С
- высокомолекулярная	-61
- низкомолекулярная	-75

**Рисунок 30.** ДСК-терматогаммы. Красным выделена кривая низкомолекулярной фракции, розовым – высокомолекулярной

Низкая температура стеклования фенилированных систем делает их перспективными теплоносителями, пластификаторами. На кривых ДСК видна следующая зависимость: с ростом молекулярным массы продукта растёт температура стеклования.



Образец	Е, МПа	σ, МПа	ε, %
л-ПФСС	712	20 ± 2,8	4 ± 0,7
л-ПФСС + СРПФСС	777	27 ± 3,9	8 ± 1,6



**Рисунок 31.** Кривые растяжения образцов

Далее мы использовали Ph- содержащие СРП в качестве пластификаторов лестничных полифенилсилсесквиоксанов. При добавлении к плёнкам 5% СРП

по массе значение деформации увеличилось в 2 раза. Так же мы видим увеличение прочности полученных плёнок (рис.31).

Были сделаны следующие выводы:

1. Методами  $^1\text{H}$ -ЯМР и ГПХ установили, что из гидридных этоксисиланов с Ph- и Et- заместителями не удалось получить сверхразветвлённые полимеры. С помощью методов  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР и MALDI выяснили, что из  $\text{PhSi}(\text{OEt})_2\text{H}$  в реакции Пирса-Рубинштейна олигомеры с линейной и циклической структурой. Однако были получены СРП из мономеров с линейный диметильным силоксановым спейсером и Ph-/Vin- заместителем при атоме кремния.
2. Найден оптимальный метод проведения реакции ПР на примере фенилдиметилдиэтоксисилана. Оптимальные условия: скорость введения = 1 мл/мин,  $\phi = 10\%$ ,  $t = 50^\circ\text{C}$ .
3. Изучен процесс поликонденсации по реакции Пирса-Рубинштейна. Методами ЯМР, MALDI и ТГА показано, что на первых стадиях реакции образуются циклические органоэтоксисилоксаны, которые в дальнейшем играют роль центров роста СРПС
4. Разработан One-pot подход к модификации СРПС-OEt функциональными и нефункциональными триорганосиланами. Полученные СРПС с  $\text{PhMe}_2\text{Si}$ - группами, устойчивы к нагреву на воздухе до  $375^\circ\text{C}$  по данным ТГА и температурой стеклования  $-61^\circ\text{C}$ .
5. Ph- содержащие СРП можно применить в качестве иммерсионных жидкостей, основы для смазок и в качестве пластификаторов благодаря низкой температуры стеклования и высокой термостойкости. Vin- содержащие СРП перспективно использовать в качестве отверждающих агентов для ПДМС, а также такие СРП можно модифицировать по реакциям гидротииолирования и гидросилилирования.