

УДК 541.64:547.1'128

## СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭТОКСИСИЛОКСАНЫ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА<sup>1</sup>

© 1999 г. В. В. Казакова, В. Д. Мякушев, Т. В. Стрелкова, А. М. Музафаров

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 30.06.98 г.  
Принята в печать 07.09.98 г.

Описан синтез полиэтоксисилоксана, включающий генерацию триэтоксисиланола и его гетерофункциональную конденсацию. Полученный полимер исследован методами элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , а его блокированный аналог – методом ГПХ. Исходя из соотношения звеньев различного строения в составе молекулярной структуры, относительно высокой ММ и низкой вязкости, полученный полиэтоксисилоксан охарактеризован как сверхразветвленный полимер. При этом он рассматривается как стабильный промежуточный продукт на пути от мономера – тетрааллоксисилана к ультрадисперсным формам кремнезема.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования химии дендримеров [1, 2], или каскадных полимеров и их ближайших нерегулярных аналогов, сверхразветвленных полимеров [3], за последнее десятилетие существенно расширили наши представления о свойствах полимеров, привели к появлению новых областей их практического применения [4]. Само многообразие объектов дендритного строения свидетельствует о существовании общих закономерностей при формировании подобной молекулярной структуры. Применение единых подходов к синтезу соединений различной химической природы, таких как соединения кремния [5] или фосфора [6], предполагает возможность их распространения на синтез неорганических объектов. Более того, некоторые из них, например сферические нанометровые силикагели, имеют определенное сходство с силоксановыми дендримерами [5] и особенно со сверхразветвленными системами по форме, виду химической связи, составу исходных реагентов и по типу химического процесса, приводящего к формированию полимерной структуры [7]. Сопоставление объектов такого рода между собой может оказаться плодотворным с точки зрения моделирования сложных процессов, протекающих в чисто неорганических системах на примере хорошо

разработанных и близких по химической природе полимерных систем.

Действительно, анализ эмпирических методов получения унимодальных сферических силикагелей, описанных в работе [8] и получивших впоследствии большое распространение, позволяет предположить существование определенной селективности в формировании молекулярного скелета, результатом которой является совершенная сферическая форма образующихся силикагелей. Предпринятые попытки более подробно рассмотреть не столько конечный результат, сколько сам механизм формирования сферической структуры, привели авторов [9] к заключению, что определяющим фактором селективности процесса формирования частиц являются существенные различия скоростей гидролиза и конденсации. Суммируя результаты этого анализа, авторы пришли к заключению, что ключевая стадия процесса формирования молекулярной структуры – образование и дальнейшие превращения триэтоксисиланола.

Если сопоставить процесс получения ультрадисперсного силикагеля с реакцией получения сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, то помимо чисто химического сходства существует ряд факторов, позволяющих думать о степени их подобия. Триэтоксисиланол рассматривается нами [7] как исходный реагент типа  $\text{AB}_3$ , отвечающий “условию Флори” [10]. Это условие, как известно, определяет необходимые требования для формирования макромолекул сверхразветвленной структуры. Отличие синтеза сверхразветвленного

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32701а).

полиэтоксисилоксана от процесса получения ультрадисперсных силикагелей заключается в том, что в первом случае соблюдение условия Флори достигается направленным синтезом, а во втором – чисто кинетически, на протяжении очень ограниченного времени. Это означает, что если в условиях Stober [8] и формируется сверхразветвленная структура, то она практически мгновенно проходит это состояние из-за параллельно протекающих в условиях большого избытка воды процессов внутримолекулярной циклизации и агрегации растущих молекул.

Исходя из имеющихся представлений о химии сверхразветвленных систем, можно представить и иную модель процесса образования ультрадисперсных частиц кремнезема. Она позволяет осуществить серию одновременно идущих превращений в виде отдельных, независимых друг от друга, реакций: получения сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, его внутримолекулярной циклизации, межмолекулярной конденсации. На каждой стадии можно оценить как факторы, влияющие на свойства образующихся продуктов, так и пределы возможного регулирования этих свойств. Решение этой задачи в полном объеме позволит перейти в химии кремнезема от эмпирических методов синтеза к формированию полимеров заданной структуры как средства управления свойствами одной из самых распространенных и одновременно одной из сложнейших неорганических систем.

В настоящей работе рассмотрена первая часть общей задачи по управлению структурой молекулярных форм кремнезема – получение сверхразветвленного полиэтоксисилоксана и изучение его свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Исходные вещества*

Исходные органические растворители (толуол, гексан, ТГФ, этиловый спирт квалификации ч. д. а.) подвергали осушке в ходе кипячения и с последующей перегонкой над гидридом кальция. Газообразный NH<sub>3</sub> сушили дополнительно, пропуская через колонку, наполненную щелочью. Тетраэтоксисилан и гексаметилдисилазан квалификации о. с. ч. использовали без дополнительной очистки. Гексаэтоксисилоксан получали частичным гидролизом тетраэтоксисилана, очи-

щали ректификацией – содержание основного вещества – 99.5%.

### *Методы исследования*

ЯМР-спектры записывали на приборе "Bruker WP-200-SY", рабочая частота для ядер <sup>1</sup>H – 200.13 МГц. Спектры ЯМР <sup>29</sup>Si снимали с импульсным подавлением протонов, без эффекта Оверхаузена, с задержками 30 с. Для ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H использовали 20%-ные растворы анализируемого вещества в CCl<sub>4</sub>, а для спектроскопии ЯМР <sup>29</sup>Si – 50%-ные растворы в ТГФ или толуоле. Эталон тетраметилсиликан.

ГЖХ-анализ осуществляли на хроматографе "Модель 3700" (Россия). Детектор катарометр, газ-носитель гелий, колонки 2 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на "Chromatton H-AW". Обсчет хроматограмм проводили на компьютерном интеграторе "CI-100A" (Чехия).

Полиэтоксисилоксаны методом ГПХ исследовали на хроматографе GPC (Чехия). Детектор рефрактометр, колонка 4 × 250 мм, сорбент Silasorb-600 (7.5 мкм), обработанный гексаметилдисилазаном. Элюент толуол, ТГФ.

### *Синтез триэтоксисиланола*

К смеси 7.9 г ( $1.32 \times 10^{-1}$  г-моль) уксусной кислоты и 160 мл сухого толуола, предварительно охлажденной до 0°C, при перемешивании прибавляли раствор 25.4 г ( $1.25 \times 10^{-1}$  г-моль) натрий-окситриэтоксисилана (предварительно полученного взаимодействием 5.0 г гидроксида натрия и 26.1 г тетраэтоксисилана) в 80 мл сухого толуола. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок CH<sub>3</sub>COONa отфильтровывали, промывали на фильтре сухим толуолом. Фильтрат упаривали в вакууме (133.3 Па). Получили 21.7 г продукта. С учетом данных ГЖХ выход триэтоксисиланола составил 82%. Для триэтоксисиланола ЯМР <sup>29</sup>Si (ТГФ, 39.76 МГц): δ = -78.49 м. д. (с, 1Si).

### *Синтез сверхразветвленного полиэтоксисилоксана*

К смеси 20.0 г ( $1.11 \times 10^{-1}$  г-моль) триэтоксисиланола и 15 мл абсолютного этилового спирта, предварительно охлажденной до -30°C, приливали 17.2 г (1.02 г-моль) осущенного жидкого аммиака, температуру реакционной смеси поднимали до комнатной и перемешивали в течение 3 ч. После вакуумирования реакционной массы (133.3 Па) при

25°C получено 14.0 г (94%) полиэтоксисилоксана,  $n_D^{20} = 1.4116$ ,  $d_4^{25} = 1.2030$ . Найдено, %: Si 23.50, C 30.41, H 6.42. ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (толуол, 39.76 МГц):  $\delta = -88.42$  м. д. ( $\text{OSi(OEt)}_3$ ),  $\delta = -96.12$  м. д. ( $\text{O}_2\text{Si(OEt)}_2$ ),  $\delta = -103.02$  м. д. ( $\text{O}_3\text{Si(OEt)}$ ),  $\delta = -105...-106$  м. д. ( $\text{O}_4\text{Si}$ ).

#### *Блокирование сверхразветвленного полиэтоксисилоксана*

Смесь 5.0 г полиэтоксисилоксана и 6.7 г ( $3.6 \times 10^{-2}$  г-моль) триметил(трифторацетокси)силана (соотношение 1 г-атом Si, содержащегося в полиэтоксисилоксане, к 1 г-моль  $\text{CF}_3\text{COOSiMe}_3$  составляет 1 : 1.5) кипятили в течение 10 ч. После вакуумирования реакционной смеси (133.3 Па) при 20°C получено 6.8 г полимера, содержащего 3.5%  $\text{CF}_3\text{COO}$ -групп. Для нейтрализации остаточных трифторацетоксигрупп полимер растворяли в 15 мл сухого толуола, добавляли 5 мл гексаметилдисилазана и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. Из реакционной смеси дистилляцией удаляли летучие продукты, остаток вакуумировали (133.3 Па) при 60°C. Получили 6.5 г (91%) блокированного полиэтоксисилоксана с  $\eta_{ud} = 0.13$ . Дробным переосаждением выделена узкодисперсная высокомолекулярная фракция с  $M = 7 \times 10^4$  в отнесении к ПС-стандарту с  $\eta_{ud} = 0.067$ . ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ , 200.13 МГц):  $\delta = 3.76$  м.д. (с, 2Н),  $\delta = 1.17$  м.д. (с, 3Н),  $\delta = 0.95$  м.д. (с, 3Н); ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (толуол, 39.76 МГц):  $\delta = 11.24$  м.д. (м,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -104.21...-107.3$  м.д. (м,  $\text{O}_4\text{Si}$ ).

#### *Взаимодействие тетраэтоксисилана с триметил(трифторацетокси)силаном*

Смесь 8.4 г ( $4.8 \times 10^{-2}$  г-моль) тетраэтоксисилана и 31.4 г ( $1.7 \times 10^{-1}$  г-моль) триметил(трифторацетокси)силана кипятили при 80°C с одновременной отгонкой летучих продуктов. Получено 22.6 г (98%) этилового эфира трифторуксусной кислоты с чистотой, по данным ГЖХ, 97%.  $T_k = 62^\circ\text{C}$  и  $d_4^{18} = 1.189$ . По лит. данным [11]  $T_k = 61.7^\circ\text{C}$  и  $d_4^{18} = 1.192$ . Дистилляцией в вакууме реакционной смеси выделили 14.0 г (90%) тетракис(триметилсилокси)силана с чистотой, по данным ГЖХ, бо-

лее 98%.  $T_k = 63^\circ\text{C}$  (399 Па),  $n_D^{20} = 1.3888$ . ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (толуол, 39.76 МГц):  $\delta = 9.05$  м.д. (с,  $\text{SiMe}_3$ ),  $\delta = -104.21$  м.д. (с,  $\text{Si(OSi(Me)}_3)_4$ ). По лит. данным [11]  $T_k = 62^\circ\text{C}$  (339 Па),  $n_D^{20} = 1.395$ .

#### *Взаимодействие 1,1,1,7,7,7-гексаметил-3,3,5,5-тетракис(триэтокси)тетрасилоксана с триметил(трифторацетокси)силаном*

Смесь 6.1 г ( $1.0 \times 10^{-2}$  г-моль) 1,1,1,7,7,7-гексаметил-3,3,5,5-тетракис(триэтокси)тетрасилоксана и 13.0 г ( $7.0 \times 10^{-2}$  г-моль) триметил(трифторацетокси)силана кипятили 5 ч при 80°C. Получено дистилляцией 12.4 г (95%) этилового эфира трифторуксусной кислоты с чистотой, по данным ГЖХ, более 98% и  $T_k = 62^\circ\text{C}$ . По лит. данным [11]  $T_k = 61.7^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{18} = 1.189$ . Перекристаллизацией остатка реакционной смеси выделили 5.8 г (95%) 1,1,1,7,7,7-гексаметил-3,3,5,5-тетракис(триметилсилокси)тетрасилоксана с  $T_{pl} = 91-92^\circ\text{C}$ . ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (толуол, 39.76 МГц):  $\delta = 8.8$  м.д. (с,  $\text{OSiMe}_3$ ),  $\delta = -106.79$  м.д. (с,  $\text{OSi(OSiMe}_3)_3$ ). По лит. данным [11]  $T_{pl} = 92^\circ\text{C}$ .

#### *Синтез полиэтоксисилоксана*

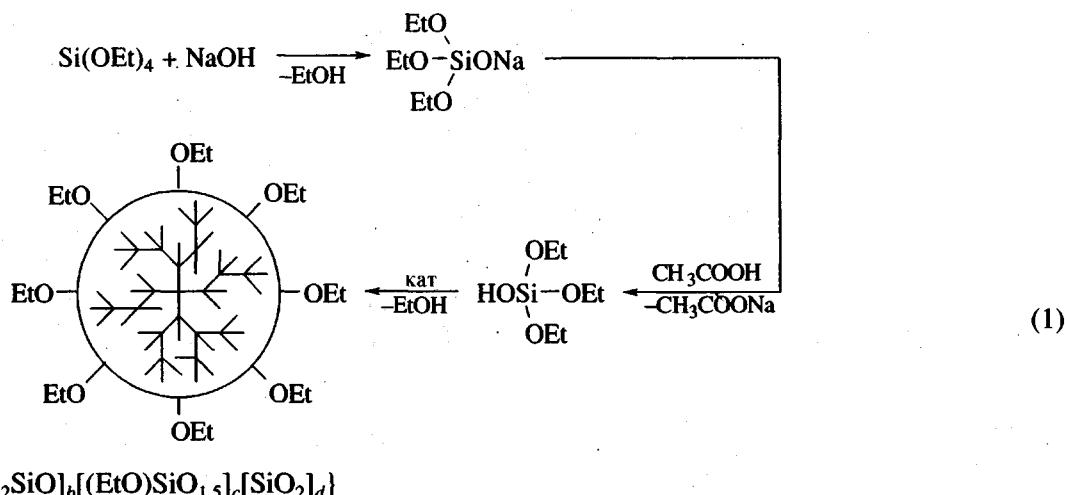
К смеси 154.55 г насыщенного 14.3% спиртового раствора  $\text{NH}_3$  и 26.05 г (0.125 г-моль) тетраэтоксисилана, предварительно охлажденной до  $-30^\circ\text{C}$ , при перемешивании при капывали 2.82 г 20.4%-ного раствора аммиачной воды в 50 мл абсолютного спирта. Температуру поднимали до комнатной. Выпавший твердый осадок отфильтровывали, промывали спиртом и высушивали; получили 3.02 г нерастворимого полимера. От фильтрата отгоняли растворитель, остаток вакуумировали, получили 15–18 г продукта. По результатам блокирования растворимая часть на 90% состояла из низкомолекулярных продуктов, ММ которых не превышала 1000 в отнесении к ПС-стандарту.

#### *Результаты и их обсуждение*

Общая схема синтеза сверхразветвленного полиэтоксисилоксана представляет собой ряд последовательных химических стадий: синтеза мононатриевой соли тетраэтоксисилана, нейтрализации натриевой соли уксусной кислотой с образованием

триэтоксисиленола и завершающей стадии гетерофункциональной конденсации триэтокси-

ланола – формирования сверхразветвленной структуры полиэтоксисилоксана.



$\left[ (\text{EtO})_3\text{SiO}_{0.5} \right]_a \left[ (\text{EtO}_2\text{SiO})_b \right] \left[ (\text{EtO})\text{SiO}_{1.5} \right]_c \left[ \text{SiO}_2 \right]_d \right]$

Натрийокситриэтоксисилен получали взаимодействием тетраэтоксисиленана с гидроксидом натрия в соответствии с работой [12]. Выход целевого

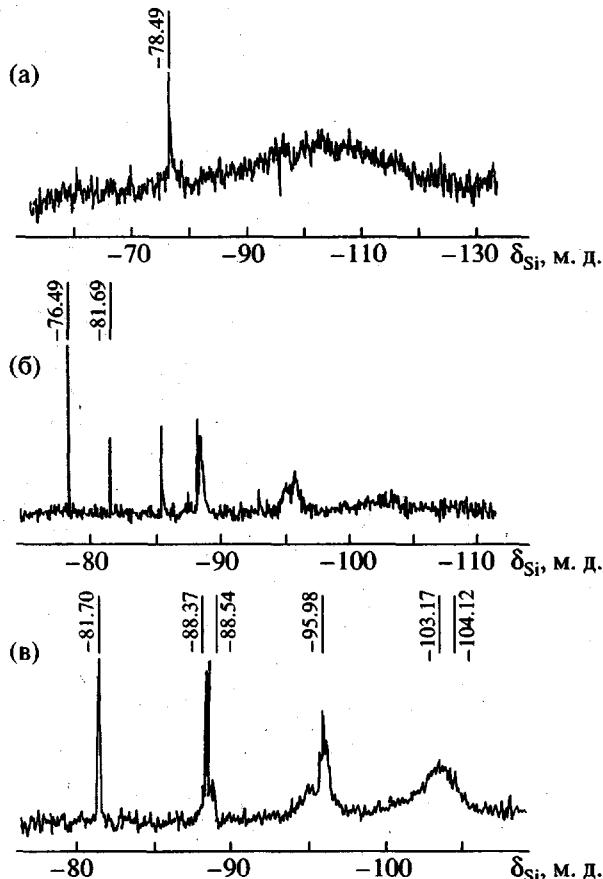


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  триэтоксисиленола, полученного в растворе ТГФ (а), триэтоксисиленола, полученного в растворе толуола (б) и сверхразветвленного полиэтоксисилоксана (в).

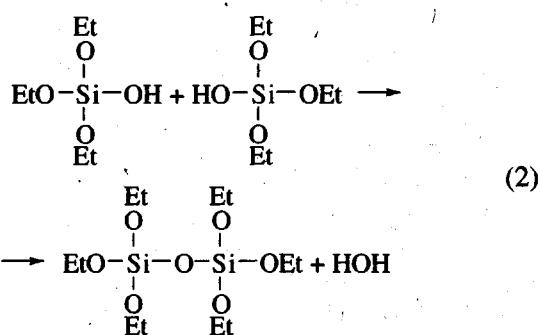
вого продукта составил 85%. Нейтрализацию натриевой соли осуществляли путем прикапывания раствора соли в толуоле к небольшому избытку ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор триэтоксисиленола после отделения осадка ацетата натрия и удаления толуола смешивали с раствором спирта, насыщенного аммиаком. Аммиак, являющийся катализатором гетерофункциональной конденсации, вызывал быструю конденсацию силанола, которая завершалась в течение нескольких минут без видимых внешних изменений реакционной массы. Основная сложность представленной схемы заключалась в том, чтобы провести каждую стадию в контролируемых условиях. Это в первую очередь относится к стадии получения триэтоксисиленола; последнее соединение, многочленно описанное в качестве предполагаемого промежуточного продукта гидролиза тетраэтоксисиленана [13, 14], не удавалось выделить индивидуально. В данном случае принципиально важным было объективно подтвердить его образование, поскольку именно такое строение исходного реагента обеспечивает формирование сверхразветвленной структуры целевого полиэтоксисилоксана. Сам факт, что процесс идет через образование триэтоксисиленола, является необходимым условием и косвенным доказательством сверхразветвленности конечной структуры.

Один из немногих методов исследования структуры полиэтоксисилоксана, который обнаружил бы происходящие тонкие изменения структуры в окружении атома кремния, – ЯМР-спектроскопия на ядрах  $^{29}\text{Si}$ . Единственным недостатком метода в применении к данной системе могла оказаться неоперативность анализа. К счастью, устойчивость

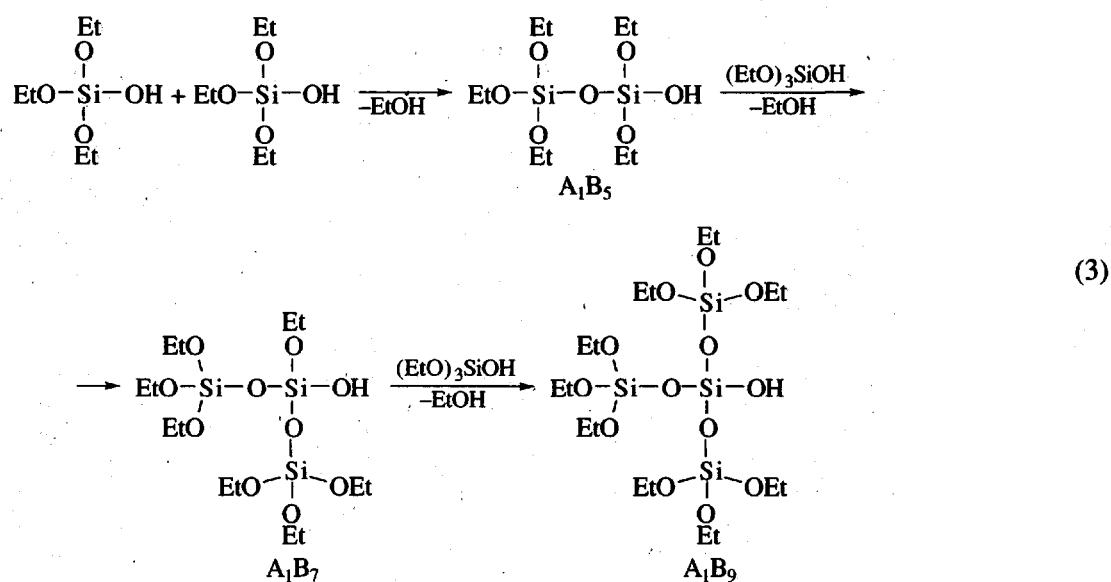
промежуточного силенола позволила зафиксировать его присутствие этим методом. На рис. 1а и 1б приведены соответственно спектр силенола, полученного в специальных условиях (с дополнительной очисткой соли и разбавлением смеси ТГФ) и в обычных – так, как это делали при получении сверхразветвленного полиэтоксисилоксана. Процесс конденсации силенола протекает достаточно интенсивно, и уже через несколько часов с момента его образования в реакционной смеси идентифицируются продукты с одним, двумя и тремя силоксизамещенными атомами кремния. В дальнейшем процесс конденсации развивается в сторону повышения концентрации более замещенных продуктов (рис. 1в). Интенсивность сигналов, отвечающих конденсированным (с большей степенью замещения этоксигрупп) структурным фрагментам, увеличивается. Устойчивость образующегося триэтооксисиленола, кинетика его конденсации безусловно заслуживают более детального изучения, этим проблемам будет посвящена отдельная ра-

бота. Здесь же мы рассматриваем процесс получения сверхразветвленного полимера.

Синтез триэтооксисиленола – лишь первая стадия процесса; вторая стадия, его конденсация, может развиваться по двум направлениям: как гомофункциональная конденсация с выделением воды



или как гетерофункциональная конденсация с выделением спирта



Очевидно, что первый процесс (реакция (2)) – это прямое нарушение условия Флори (в ходе реакции мономера  $\text{A}_1\text{B}_n$  одноименные группы не реагируют друг с другом), и в этой связи он является совершенно нежелательным для получения сверхразветвленного полимера. Второй процесс идеально соответствует данному условию: рост полимерной цепи происходит только за счет взаимодействия разноименных групп (реакция (3)). Представленная схема безусловно идеализирована, на самом деле процесс гораздо сложнее, и каждое промежуточное соединение может присо-

единять не только триэтооксисиленол, но и другие растущие молекулы; более того, сама растущая молекула может присоединяться как к молекуле триэтооксисиленола, так и к другим растущим молекулам. Однако, это типичное состояние для любой сверхразветвленной системы; мы не будем касаться деталей указанного процесса, а сосредоточим внимание лишь на тех специфических деталях, которые характерны именно для данной системы.

На первый взгляд различить процессы, представленные реакциями (2) и (3), очень просто: в

## Физико-химические параметры полиэтоксисилоксанов

Полиэтокси- силоксан	$n_D^{20}$	$d_4^{25}$	Элементный анализ, %		
			Si	C	H
1	1.4116	1.2030	24.11	30.93	6.50
2	1.4112	1.1973	24.44	31.36	6.59
3	1.4108	1.1848	23.63	30.31	6.37

одном случае образуется димер  $B_6$ , а в другом – соединение  $A_1B_5$ , превращающееся в сверхразветвленный полимер в ходе последовательных присоединений. Однако, если учесть, что выделяющаяся по реакции (2) вода может вновь вступать в реакцию с образованием продукта, способного к дальнейшей конденсации, необходимы дополнительные данные, свидетельствующие о протекании процесса по той или иной предложенной схеме.

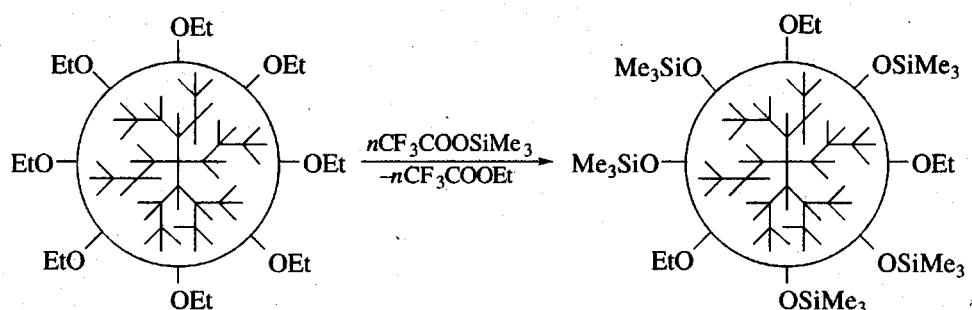
Существует много косвенных данных, свидетельствующих в пользу того, что процесс на основе триэтоксисиланола (реакция (3)) гораздо точнее отражает суть превращений. Из литературы [13] известно, что при соотношении триэтоксисиланол : вода = 1 : 1 (которое эквивалентно триэтоксисиланолу) высокомолекулярных продуктов не образуется. В представленном случае, как это следует из данных таблицы, наблюдается образование высокомолекулярных продуктов. Учитывая, что описанные в литературе эксперименты проводили в условиях кислого катализа, нами был промоделирован процесс в условиях, идентичных условиям конденсации триэтоксисиланола. Единственное отличие условий модельного эксперимента заключалось в том, что вместо триэтоксисиланола использовали тетраэтоксисилан и воду в мольном соотношении 1 : 1. Подробное описание эксперимента приведено выше. Было найдено, что в условиях недостатка воды образуется неоднородный по составу продукт, состоящий из тетраэтоксисилана и его низкомолекулярных гомологов и незначительного количества нерастворимого полимера. Безусловно, сам факт образования спирального полимера в условиях недостатка воды заслуживает более детального анализа, но в контексте поставленной задачи нас прежде всего интересовал сам факт образования неоднородного по составу продукта в отличие от полученного в условиях основного процесса. Иными словами, результаты моделирования однозначно показали, что в случае преобладания процессов гомо-конденсации силанола реакционная система приводила бы к результатам, существенно отличаю-

щимся от полученных в условиях основного эксперимента.

В пользу формирования сверхразветвленной структуры, следовательно, и преобладания процессов гетерофункциональной конденсации, свидетельствуют и данные спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . На рис. 1в приведен спектр для конечного продукта реакции. По сравнению с начальными стадиями конденсации силанола произошли значительные изменения в составе образующихся продуктов. Сигнал, соответствующий исходному силанолу, практически исчез. Существенно выросли интенсивности сигналов, отвечающих атомам кремния с высокими степенями замещения. Спектр заметно упростился за счет исчезновения ряда сигналов, которые можно отнести к промежуточным гидроксилсодержащим структурам. В спектре конечного продукта представлено четыре группы сигналов, которые на основании литературных данных [15], а также спектров ряда модельных соединений (описание которых приведено в экспериментальной части) были отнесены к тетраэтоксисилану ( $\delta = -81.71$  м. д.), триэтоксисилоксновому звену (мультиплет  $\delta = -88.71$  м. д.), дизоксидисилоксизамещенному атому кремния (мультиплет  $\delta = -96.03$  м. д.). Отнесение сигналов в области  $-100\ldots-106$  м. д. вызвало определенные затруднения. С одной стороны, на основании литературных данных и измерения спектров модельных соединений, сигналы в области  $-100\ldots-103$  м. д. относятся к моноэтокситрисилоксизамещенному атому кремния. С другой стороны, этому широкому мультиплету соответствуют и сигналы полностью силоксизамещенных атомов кремния:  $\delta = -104\ldots-106$  м. д. Таким образом, точное отнесение сигналов три- и тетра- силоксизамещенных атомов кремния для такой сложной системы не представлялось возможным из-за разницы в отдаленном окружении у атомов кремния и разрешающей способности используемого прибора. В целом, приведенный спектр однозначно свидетельствует в пользу сверхразветвленного характера структуры образующегося полимера, главным признаком которой является большое количество три- и тетрасилоксизамещенных звеньев. Исходя из интегральных интенсивностей сигналов, относящихся к силоксановым звеньям различной степени замещения, коэффициенты общей формулы полученного полимера (реакция (1)) могут быть представлены как  $a = 1.00$ ,  $b = 1.65$ ,  $c + d = 2.26$ .

Отсутствие соответствия между концентрациями трисилоксизамещенных (дendritных) звеньев и монозамещенных (концевых звеньев) свидетельствует о далеко не идеальном развитии процесса.

Это может быть связано с побочным процессом взаимодействия силанольных групп со спиртом, которое может приводить к образованию внутримолекулярных циклов. О возможности взаимодействия спирта с силанолом в условиях проведения процесса можно судить по появлению в реакционной смеси тетраэтооксисилана, идентифицированного по данным спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  сигнал с  $\delta = -81.79$  м. д. (рис. 1в). В этой связи можно утверждать о возможности дальнейшей оптимизации условий синтеза для подавления такого взаимодействия и дальнейшего совершенствования структуры полиэтооксисилоксана. Вместе с тем сам факт отсутствия гелеобразования и многократная воспроизводимость параметров конечного полимера указывают на незначительное влияние побочного процесса на строение образующегося полимера.



Полноту блокирования полиэтооксисилоксана контролировали с помощью спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . На рис. 2 представлен типичный спектр ПМР блокированного полиэтооксисилоксана, который позволяет оценить эффективность блокирования по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов этоксильных и триметилсилильных групп.

ГПХ для полученных образцов приведены на рис. 3а. Как видно, образцы характеризуются широким распределением по ММ и преобладанием низкомолекулярных олигомеров в составе продуктов реакции. Такое распределение с максимумом в низкомолекулярной области не коррелирует с данными ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , предполагающими глубокие степени превращения функциональных групп и, следовательно, преобладание продуктов с достаточно высокой ММ. Результаты фракционирования образцов также не соответствуют данным ГПХ: массовая доля низкомолекулярного компонента пренебрежимо мала. Объяснение противоречия заключается в том, что при хроматографировании не было учтено различное распределение блокирующих групп в низкомолекулярной части продуктов реакции, где она была практически ко-

Полученные образцы сверхразветленных полиэтооксисилоксанов представляли собой прозрачные с желтоватым оттенком, глицериноподобные жидкости. В таблице приведены некоторые свойства трех образцов сверхразветленных полиэтооксисилоксанов, полученных в одинаковых условиях. Элементный анализ удовлетворительно соответствует химическому составу  $[(\text{EtO})_{1.5}\text{SiO}_{1.25}]_n$ , значения плотности и показателя преломления имеют характерные для конденсированных полиэтооксисилоксанов значения.

Исследование молекулярно-массовых характеристик полиэтооксисилоксанов представляет собой весьма сложную задачу. Сам факт получения блокированных полиэтооксисилоксанов и кривых ГПХ для них рассматривался нами как достижение [7]. Ниже приведена схема блокирования полиэтооксисилоксана триметил(трифторацетокси)силаном

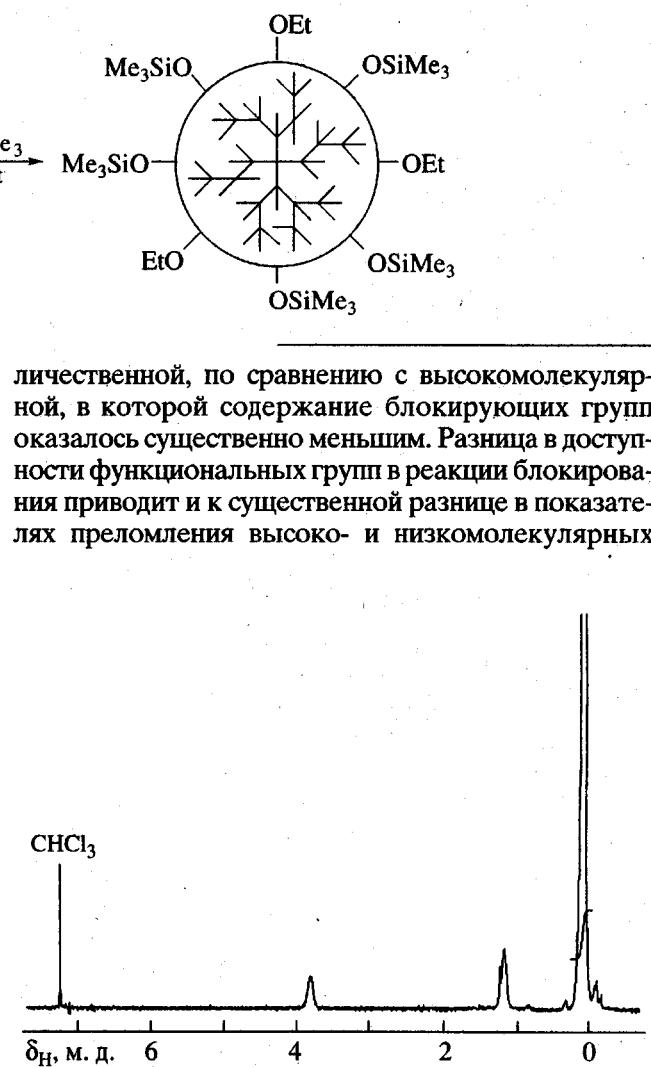
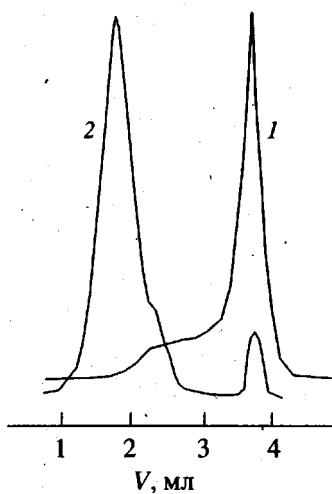


Рис. 2. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  блокированного полиэтооксисилоксана.



**Рис. 3.** Кривые ГПХ полиэтоксисилоксана с 80%-ной степенью блокирования EtO-групп. Элюент ТГФ, 0,5 мл/мин, колонка 250 × 4, сорбент – силицированный LiChrospher Si100: 1 – без учета нормирования концентрации низкомолекулярных фракций, 2 – расчетная кривая с учетом поправки по модельным соединениям.

фракций. Поскольку для ГПХ-анализа использовали рефрактометрический детектор, становится понятным различие результатов ГПХ и фракционирования. Нормирование концентрации низкомолекулярных фракций с использованием градуировки по модельным соединениям позволило получить иную кривую распределения по молекулярным массам. Как хорошо видно из рис. 3б, на самом деле в смеси продуктов реакции преобладают именно высокомолекулярные компоненты, что полностью согласуется с результатами фракционирования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе описан синтез сверхразветвленного полиэтоксисилоксана. Полученный полимер впервые для полиэтоксисилоксанов (этилсиликатов) охарактеризован как конкретный полимерный объект по составу звеньев, характеру общей структуры молекулы и ММР. Нельзя не отметить, что в отличие от классических сверхразветвленных полимеров, для которых условие Флори выполняется полностью, в структуре полученного полимера существенно выше содержание циклических фрагментов, точная концентрация которых не определена. Весьма предварительный характер носят и оценки ММР, учитывая отсутствие результатов прямых методов определения гидродинамического радиуса макромолекул. Тем не менее полученные данные позволяют надеяться, что детализация молекулярных параметров

полиэтоксисилоксанов – дело ближайшего будущего. Дальнейшее развитие исследований будет направлено на расширение возможностей управления процессом формирования “чистой” сверхразветвленной структуры путем подбора условий, снижающих вероятность циклообразования, а также на изучение гидролиза сверхразветвленного полимера, приводящего к образованию стабильных молекулярных форм кремнезема.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tomalia D.A., Durst H.D. // Top. Cur. Chem. 1993. V. 165. P. 193.
2. Newkome G.R. Advances in Dendritic Macromolecules. Greenwich: JAI Press, 1996. V. 1–3.
3. Kim Y.H., Webster O.W. // Polym. Prepr. 1988. V. 29. № 2. P. 310.
4. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. Dendritic Molecules. Concepts, Syntheses, Perspectives. Weinheim: VCH, 1996. P. 241.
5. Ребров Е.А., Музаров А.М., Папков В.С., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 2. С. 376.
6. Labarre J.-F., Sournies F., Crasnier F., Labarre M.-C., Vidal C., Faucher J.-P., Graaffel M. // Main Group Chemistry News. 1995. V. 3. № 2. P. 4.
7. Казакова В.В., Мякушев В.Д., Стрелкова Т.В., Гвазава Н.Г., Музаров А.М. // Докл. РАН. 1996. Т. 349. № 4. С. 486.
8. Stober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 62.
9. Van Blaaderen A., Vrij A. // J. Colloid Interface Sci. 1993. V. 156. P. 1.
10. Flory P.J. // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 2718.
11. Bazant V., Chvalovsky V., Ratovsky J. Organosilicon Compounds. Prague: Publication of the Chemical Process Fundamentals of the Czechoslovak Academy of Sciences, 1973.
12. Ребров Е.А., Музаров А.М., Жданов А.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302. № 2. С. 346.
13. Расторгуев Ю.И., Кузнецов А.И. // Журн. прикл. химии. 1982. № 1. С. 218.
14. Копылов В.М., Воронков А.В., Зинович С.К., Цейтлин Г.М., Киреев В.В., Костылев И.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 28. № 2. С. 346.
15. Liepins E., Zismane I., Lukevcs E. // J. Organomet. Chem. 1986. V. 306. P. 167.

## Hyperbranched Poly(ethoxysiloxanes): Synthesis and Properties

V. V. Kazakova, V. D. Myakushev, T. V. Strelkova, and A. M. Muzafarov

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,  
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

**Abstract**—Synthesis of poly(ethoxysiloxane), including generation of triethoxysiloxanol and its heterofunctional condensation, is described. The resulting polymer was studied by elemental analysis and IR,  $^1\text{H}$ , and  $^{29}\text{Si}$  NMR spectroscopy, and its terminated analog was studied by gel permeation chromatography. On the basis of the ratio between the units of various structures contained in the polymer and its rather high molecular mass and low viscosity, it is inferred that the resulting poly(ethoxysiloxane) is a hyperbranched polymer. This polymer is also considered to be a stable intermediate product on the path from the monomer, tetraalkoxysilane, to ultradispersed silica.