

УДК 541.64:547.245

## СИНТЕЗ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. А. В. Быстрова\*\*, Е. А. Татаринова\*, М. И. Бузин\*\*\*, А. М. Музафаров\*

\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет  
119992 Москва, Ленинские горы

\*\*\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 03.08.2004 г.

Принята в печать 22.02.2005 г.

Синтезированы этоксисилильные и хлорсилильные производные карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных поликарбосиланов. Исследованы различные способы синтеза сетчатых полимеров в зависимости от типа и количества функциональных групп в составе исходного дендримера. Предложен простой способ получения сеток с высокой (более 70%) контролируемой конверсией функциональных групп. Изучена термическая и термоокислительная деструкция полученных сеток и показано, что исследуемые образцы сеток стабильны в широком интервале температур.

Дендримеры (или каскадные полимеры) представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, сочетающих в себе свойства макромолекул и частиц. Молекулы дендримеров – сильно разветвленные, высокоупорядоченные, ациклические образования, построенные по закону ветвящегося дерева [1, 2]. Такие свойства, как наличие определенной формы и размеров, монодисперсность, управляемая функциональность и целый ряд других, делают их не только интересными объектами исследования, но и перспективными реагентами для получения новых полимерных систем.

Среди разнообразных дендримеров, синтезированных за последнее время, можно выделить карбосилановые дендримеры [3–5], которые обладают уникальным сочетанием свойств: высокой реакционной способностью функциональных групп и химической инертностью молекулярного скелета, что делает их подходящими объектами для широкого круга научных и прикладных исследований, создания на их основе новых материалов, обладающих структурной организацией на нанометровом уровне.

Как высокоорганизованные молекулярные системы, дендримеры перспективны в качестве исходных структурных элементов для построения регулярных сеток, которые могут найти применение в качестве подложек для катализаторов, ионообменных материалов, матриц для формирования металлических наночастиц. Примеры макроскопических сеток из дендримеров в литературе немногочисленны. Это в первую очередь работы [6–8], в которых были получены сетки на основе полиамидоаминных органосилоксановых дендримеров, работы по синтезу сеток на основе карбосилановых дендримеров [9–13], а также многослойных пленок на основе полиамидоаминных дендримеров [14]. В ряде работ дендримеры использовали для построения сеток в комбинации с линейными фрагментами, в таких случаях они выступали в роли сшивящих агентов, а также модификаторов физико-механических свойств формирующейся сетки [15, 16].

Наряду со всеми признаками сетчатых полимеров сетки на основе дендримеров могут обладать определенной спецификой. С учетом того, что рассматриваемые дендримеры содержат во внутренней сфере 30–40% растворителя [17], возникают вопросы относительно внутренней организации дендримеров в качестве субъединиц, из которых построены сетки. Что происходит с такой субъединицей после того как она встраивает-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32294-а) и гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” (НШ-1878.2003.3).

E-mail: [bystrova@polly.phys.msu.ru](mailto:bystrova@polly.phys.msu.ru) (Быстрова Александра Валерьевна).

ся в структуру сетки? Во многом ее состояние определяется тем, каким образом сформирована структура сетки: находились ли дендримеры в растворе или в блоке, и насколько полно удалось реализовать функциональные группы при синтезе сетки. С этой точки зрения контроль над химическим процессом формирования сетки приобретает особую значимость. Ведь, несмотря на высокую функциональность дендримеров, получение регулярных сеток на их основе – достаточно трудная задача, связанная со сложностью контроля конверсии функциональных групп и соотношения внутри и межмолекулярных реакций.

Цель данной работы – изучение методов получения сеток на основе карбосиленовых дендримеров и сверхразветвленных поликарбосиленов, обеспечивающих высокие значения конверсии функциональных групп и возможность формирования сеток в различных условиях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

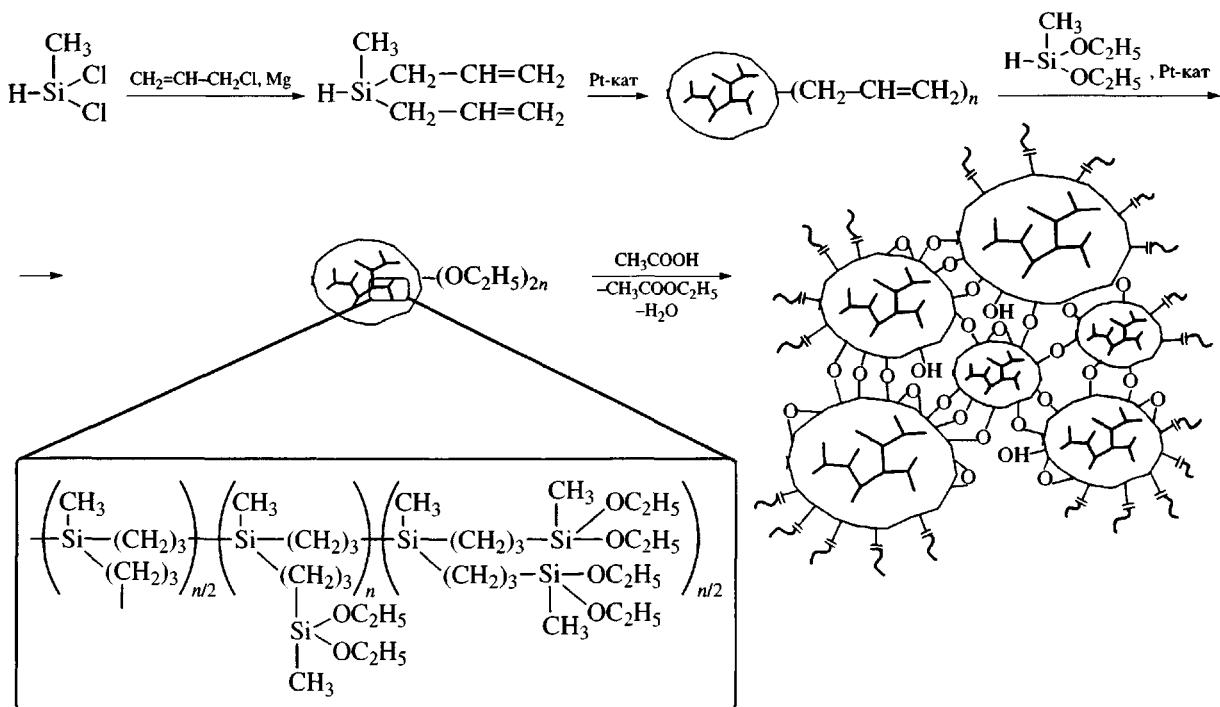
Попытки получения сетки из карбосиленовых дендримеров с аллильными функциональными

группами за счет раскрытия двойных связей в присутствии инициатора радикальной полимеризации не привели к образованию сетки с высоким выходом и с контролируемой конверсией аллильных групп [18].

В настоящей работе в качестве исходных соединений использовали этоксисилильные и хлорсилильные производные карбосиленовых дендримеров, отличающиеся высокой реакционной способностью в процессах гидролитической поликонденсации.

На первом этапе были синтезированы сетки на основе сверхразветвленных поликарбосиленов. Как известно, сверхразветвленные полимеры – это нерегулярные аналоги дендримеров, также представляющие собой глобулярные структуры, однако в отличие от дендримеров не являющиеся системами ядро–оболочка (функциональности распределены по всему объему молекулярной глобулы) [19, 20].

Ниже представлена схема получения сеток из сверхразветвленного поликарбосиленана.



Здесь последовательно отражено формирование сверхразветвленного полиметилдиаллилсилана, затем его метилдиэтоксисилильного производно-

го (оба продукта изображены схематически в виде глобулярных образований с обозначенным типом функциональных групп) и, наконец, самой

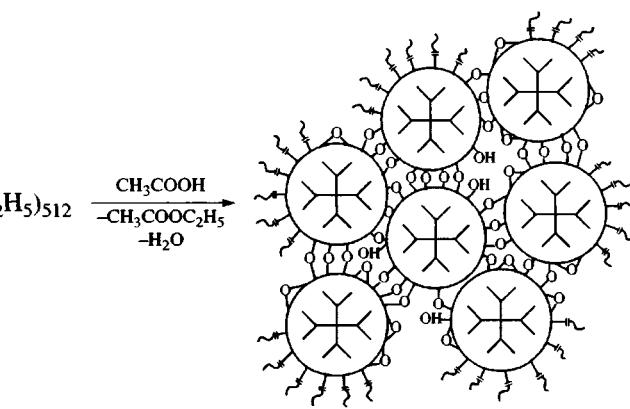
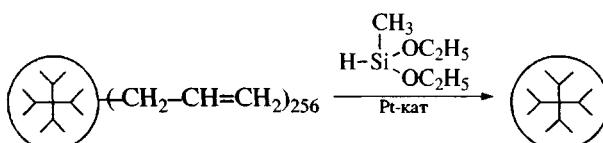
сетки в виде комбинаций функциональных глобул. Сетка на основе сверхразветвленного политеоксикарбосилана была получена кипячением 3, 10, 25, 33%-ных растворов полимера в уксусной кислоте с обратным холодильником.

Уксусная кислота в рассматриваемом случае играет роль активного растворителя, т.е. растворителя и сореагента. Процесс взаимодействия уксусной кислоты с аллоксисилильными группами заслуживает отдельного рассмотрения, однако это не входит в задачу настоящей работы. Важно, что указанный процесс приводит к образованию силоксановых связей и сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов – этилацетата, спирта и воды. При этом определение содержания спирта и этилацетата позволяет рассчитать конверсию исходных этоксилильных функциональностей. Конверсия функциональных групп для всех сеток составила около 70%

(табл. 1). При экстракции в аппарате Сокслета содержание нерастворимой части для всех сеток превышало 90%. Полученные результаты свидетельствовали об эффективности выбранной синтетической схемы, в связи с чем она была использована и для синтеза сеток на основе дендримеров.

Как и в случае сверхразветвленного полимера, аллилфункциональные дендримеры были превращены в этоксилильные производные исчерпывающим гидросилилированием аллильных групп дендримера метилдиэтоксисиланом. Полноту присоединения контролировали по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$ . Критерием окончания процесса служило исчезновение сигналов протонов аллильных групп в области 4.7–5.0 и 5.6–5.9 м.д.

Схема получения сеток следующая:



Реакцию вели при трех различных концентрациях дендримера (3, 10, 25 мас.%) в уксусной кислоте. Конверсия функциональных групп для всех образцов составила не менее 70%. Следует отметить, что поскольку конверсию определяли по выходу низкомолекулярных продуктов реакции, при выделении которых в условиях проведения эксперимента неизбежны потери, реальные величины конверсии могут существенно превышать приведенные в табл. 1. В пользу этого свидетельствуют, в частности, результаты элементного анализа сеток на основе дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , приведенные в табл. 2. Полученные данные близки к рассчитанным для 100%-ной конверсии функциональных групп и соответственно хорошо коррелируют с результатами определения кон-

версии функциональных групп на основе спектров ЯМР  $^1\text{H}$  низкомолекулярных продуктов реакции. Таким образом, приведенные величины конверсии функциональных групп следует рассматривать с пометкой не менее ( $\geq$ ).

Свойства образующихся сеток определяются не только параметрами молекулярной структуры исходного дендримера, но и в немалой степени и свойствами промежуточного слоя, образующегося в ходе формирования сетки. Понижение функциональности дендримера автоматически влечет за собой уменьшение плотности сшивок, сконцентрированных в промежуточном слое. Для варьирования плотности промежуточного слоя по аналогии с синтезом дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  гидросилирова-

Таблица 1. Условия получения и характеристики синтезированных сеток

Исходное соединение	Образец	Растворитель	Концентрация полимера в растворителе, мас. %	Конверсия функциональных групп, %	Доля нерас-творимой части, %
$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{Si}- & -\text{Si}- \\   &   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Hb-3	Уксусная кислота	3	72	91
$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{Si}- & -\text{Si}- \\   &   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Hb-10	То же	10	68	96
$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{Si}- & -\text{Si}- \\   &   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Hb-25	»	25	78	>90
$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\   &   \\ (\text{CH}_2)_3-\text{Si}- & -\text{Si}- \\   &   \\ \text{OC}_2\text{H}_5 & \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \right)_n$	Hb-33	»	33	75	99
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 <sup>512</sup> -3	»	3	71	95
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 <sup>512</sup> -10	»	10	76	94
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 <sup>512</sup> -25	»	25	81	95
$\text{Si}_{509}^{256}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 <sup>256</sup> -25	»	25	70	92
$\text{Si}_{509}^{256}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 <sup>512</sup> -50	»	50	>70*	94
$\text{Si}_{381}^{128}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{128}$ (All)	—	Уксусная кислота : толуол (1 : 1 по массе)	25	>90*	Гелеобразования не произошло
$\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}$ (All)	—	То же	25	>90*	То же
$\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}$ (All)	G7 <sup>26</sup> -50	»	50	72	87
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$	G7 <sup>512</sup> (Cl)	Без растворителя	—	>90*	>90
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$	G7 <sup>512</sup> (Cl)-16	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} : \text{толуол}$ (0.03 : 0.1 : 1 по массе)	16	>90*	>90

\* Конверсию качественно определяли по данным спектроскопии ЯМР и ИК.

нием  $\text{Si}_{253}^{256}$  (All) диметилэтоксисилианом был синтезирован дендример генерации 7  $\text{Si}_{509}^{256}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  с 256 этоксисилильными функциональностями. На его основе были получены два сшитых образца (при концентрации исходного дендримера в уксусной кислоте 25 и 50%).

Использование нового (диметилэтоксисилильного) производного для получения образцов сеток формально уменьшало плотность сшивки в 2 раза. Кроме того, неполным замещением аллильных функциональностей дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}$  (All) диметилэтоксисилианом были получены дендриме-

**Таблица 2.** Массовая доля химических элементов в образцах

Образец	Найдено, %		
	Si	C	H
G7 <sup>512</sup> -3	28.83	51.10	9.55
G7 <sup>512</sup> -10	28.99	50.86	9.72
G7 <sup>512</sup> -25	28.53	50.76	9.58
Вычислено для 100%-ной конверсии	30.12	51.55	9.67

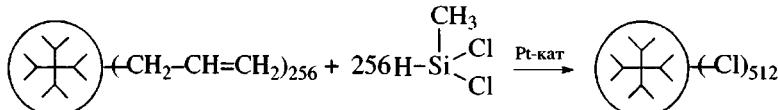
ры  $\text{Si}_{381}^{128}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{128}(\text{All})$  и  $\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$ , что позволяло и далее снижать плотность сшивки образцов сеток пропорционально уменьшению общей функциональности (в двух последних случаях распределение диметилэтоксисилильных групп имело статистический характер). Из-за существенно более низкого содержания этоксисилильных групп в составе указанных образцов их растворимость в уксусной кислоте оказалась недостаточной, поэтому для реакции была использована смесь уксусной кислоты и толуола (1:1 по массе).

Интересные данные были получены при проведении экспериментов по синтезу образцов сеток на основе дендримеров с пониженной функциональностью. Для 25%-ных растворов дендримеров образования макроскопических сеток не произошло, несмотря на то, что количество функциональных групп многократно превышает стехиометрическое количество необходимых для формирования сетки групп. Так, по Flory [21] для

одноименных функций  $\alpha_{\text{кр}} = 1/(f - 1)$ , при минимальной средней функциональности дендримера  $f = 26$  имеем  $1/(26 - 1)$ , т.е. конверсии функциональных групп 4% достаточно для гелеобразования. Учитывая высокую конверсию ( $\geq 70\%$ ), достигнутую в ходе реакции, можно констатировать, что в этих условиях основная часть функциональных групп была израсходована в ходе внутримолекулярной циклизации. Сам факт того, что внутримолекулярное циклообразование является единственной альтернативой процессу формирования сетки, очевиден. Важен скорее качественный результат – вклад процессов внутримолекулярной циклизации может быть очень значительным.

Повышение концентрации дендримера в реакционной смеси, как и следовало ожидать, изменило соотношение внутри- и межмолекулярных процессов в пользу последних. При концентрации 50% дендример  $\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$  образовал сетку. Однако в ходе анализа продуктов реакции по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  было найдено, что аллильные группы частично реагируют друг с другом и, таким образом, неконтролируемо изменяют функциональность системы в целом. В этой связи дальнейших исследований полученных образцов не проводили, а для изучения сеток на основе дендримеров с меньшим числом функциональных групп целесообразно разработать иную синтетическую схему.

Для синтеза образцов сеток в блоке исходный дендример был модифицирован более активными хлорсилильными функциональностями:



Сетку из дендримера получали за счет гидролитической конденсации дендримера в пленке (толщина  $\sim 200$  мкм) под действием влаги воздуха. За ходом процесса можно было наблюдать визуально, жидкая пленка затвердела в течение 1 ч выдержки на воздухе, оставаясь прозрачной. Через 1 сутки выдержки пленка покрылась трещинами.

Для изучения влияния различий в синтетической схеме на свойства образуемых сеток сетка из дендримера с хлорсилильными функциональностя-

ми была также структурирована и в присутствии растворителя (смеси толуола, метанола и воды).

Данные по всем синтезированным сеткам обобщены в табл. 1. Как видно, доля гель-фракции, определенная экстракцией растворимой части в аппарате Сокслета (растворитель толуол) в течение трех дней, составила 90–99% (за исключением сетки G7<sup>26</sup>-50); это свидетельствует о том, что практически все дендримеры оказались вовлечены в образование сетки. Такой результат вполне закономерен, учитывая высокую функци-

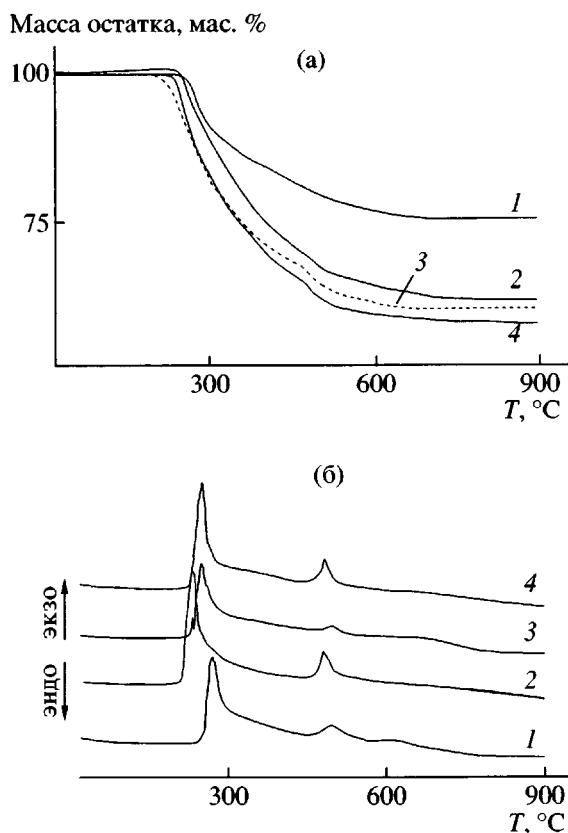


Рис. 1. Термогравиметрические (а) и ДТА (б) кривые для образцов Hb-25 (1), G7<sup>512</sup>-25 (2), Hb-10 (3), G7<sup>512</sup>-10 (4). Нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин.

ональность исходных систем. Все полученные сетки после измельчения в фарфоровой ступке представляли собой белые хрупкие порошки, хорошо смачивающиеся органическими растворителями.

Термическую и термоокислительную стойкость сеток на основе карбосилановых дендримеров исследовали методом термогравиметрического анализа. На рис. 1 и 2 представлены термогравиметрические кривые, полученные для образцов сеток при испытаниях на воздухе и в аргоне.

Из рис. 1а видно, что деструкция исследованных сеток на воздухе протекает в два этапа, которые сопровождаются экзотермическими эффектами с максимумами в области 250–280°C и 470°C (рис. 1б). При дальнейшем повышении температуры масса образцов остается практически неизменной. Наибольший коксовый остаток (77%) на-

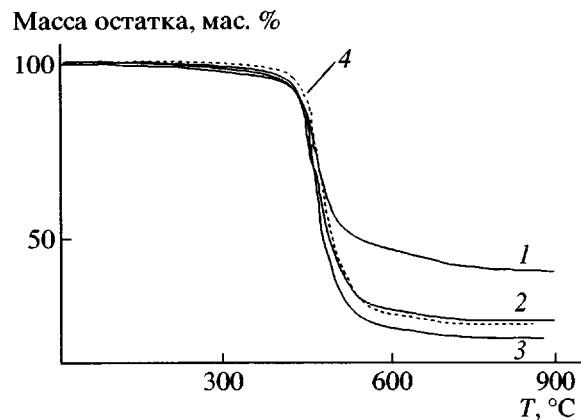


Рис. 2. Термогравиметрические кривые для образцов Hb-25 (1), G7<sup>512</sup>-25 (2), Hb-10 (3), G7<sup>512</sup>-10 (4). Нагревание в аргоне со скоростью 5 град/мин.

блюдается у образца Hb-25, во всех остальных случаях он близок к 60%.

Деструкция в инертной среде (рис. 2) протекает преимущественно в один этап в области 470–500°C, совпадающей с областью второй ступени потери массы на воздухе. Это позволяет отнести первый этап термической деструкции на воздухе исключительно к процессам окисления. Коксовой остаток при деструкции в атмосфере аргона в ~1.5 раза меньше. При окислении на воздухе в остатке преобладают оксиды кремния, образование которых ведет к увеличению массы остатка за счет присоединения кислорода; в то же время при деструкции в инертной среде остаток в основном образован карбидами кремния, и привеса не наблюдается.

Таким образом, изучен метод получения сеток на основе карбосилановых дендримеров с различными функциональными группами. Показано, что переэтерификация этоксисилильных производных дендримеров уксусной кислотой обеспечивает высокую конверсию функциональных групп при формировании сетчатой структуры. Полученные образцы сеток на основе карбосилановых дендримеров работоспособны в достаточно широком температурном интервале, предположительно обладают узким распределением пор по размерам и представляют интерес для разработки на их основе селективных сорбентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Органохлорсиланы перегоняли непосредственно перед использованием; органические растворители (гексан, толуол) подвергали дополнительной осушке и перегоняли над  $\text{CaH}_2$ . Уксусную кислоту, толуол и метanol для гидролитических процессов использовали без дополнительных осушек.

Сверхразветвленные полимеры получали по методике [3].

Исходный карбосилановый дендример генерации 6 с аллильными функциональными группами  $\text{Si}_{253}^{256}$  (All) (нижний индекс – количество атомов кремния, верхний – количество функциональных групп, в скобках указан тип функциональной группы) был получен по методу, описанному в работе [22].

Катализатор – ксиоловый раствор комплекса 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и нуль-валентной платины (“Aldrich”).

### *Методы исследования*

ГЖХ-анализ низкомолекулярных продуктов осуществляли на хроматографе 3700 (Россия), детектор – катарометр. Длина колонок 2 м, диаметр 3 мм; газ-носитель гелий, скорость газа 30 мл/мин. Неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на “Chromaton N-AW”.

ГПХ-анализ полимеров выполняли на жидкостном хроматографе ГПЦ (Чехословакия), детектор – рефрактометр RIDK-102, колонки LiChrosphere 100, 300, Silasorb 600 ( $4 \times 250$  мм), элюент ТГФ.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  регистрировали на приборе “Bruker WP-200 SY” (200.13 МГц). Растворитель  $\text{CDCl}_3$ , внутренний стандарт тетраметилсилан.

ИК-спектры записывали на приборе “Bruker Equinox 55/S”.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе (производство фирмы МОМ, Венгрия), масса образцов ~25 мг, скорость нагревания на воздухе и в атмосфере аргона 5 град/мин.

### *Сверхразветвленный полиэтоксикарбосилан*

К раствору 15.64 г (0.124 моля) полиметилдиаллилсилана [3] в 25 мл абсолютированного гексана добавляли в токе аргона 60 мкл платинового катализатора и 17 г (0.127 моля) метилдиэтоксисилана (2%-ный избыток по отношению к стехиометрии). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в заполненной аргоном закрытой колбе при комнатной температуре до полного исчерпания аллильных групп по данным ЯМР и вакуумировали 2 ч. Получили 32.26 г прозрачной вязкой жидкости. ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.73$  (кв, 4Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.34$  (м, 4Н, Si– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ –Si),  $\delta = 1.19$  (т, 6Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.66$  (т, 3Н, – $\text{CH}_2$ –Si–O),  $\delta = 0.54$  (кв, 6Н, Si– $\text{CH}_2$ –),  $\delta = 0.08$  (с, 3Н,  $\text{CH}_3$ –Si–O),  $\delta = -0.09$  (с, 3Н, Si– $\text{CH}_3$ ).

### *Дендример $\text{Si}_{509}^{512}$ ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )*

К раствору 7.35 г ( $2.297 \times 10^{-4}$  моля) дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}$  (All) в 23.36 мл абсолютированного толуола добавляли в токе аргона 61 мкл платинового катализатора и 10.91 г ( $8.125 \times 10^{-2}$  моля) метилдиэтоксисилана (38%-ный избыток по отношению к стехиометрии). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в заполненной аргоном закрытой колбе при комнатной температуре до полного исчерпания аллильных групп по данным ЯМР, вакуумировали 2 ч и получили 15.24 г прозрачной вязкой жидкости. ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.73$  (м, 1024Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.34$  (м, 1016Н, Si– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ –Si),  $\delta = 1.19$  (м, 1536Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.65$  (м, 512Н, – $\text{CH}_2$ –Si–O),  $\delta = 0.53$  (м, 1520Н, Si– $\text{CH}_2$ –),  $\delta = 0.08$  (д, 768Н,  $\text{CH}_3$ –Si–O),  $\delta = -0.10$  (с, 756Н, Si– $\text{CH}_3$ ).

### *Дендример $\text{Si}_{509}^{256}$ ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ )*

Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}$  ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) из 2.25 г ( $7.028 \times 10^{-5}$  моля) дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}$  (All) и 1.88 г ( $1.3 \times 10^{-2}$  моля) диметилдиэтоксисилана получили 4.13 г дендримера  $\text{Si}_{509}^{256}$  ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ). ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.68$  (м, 512Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.33$  (м, 1016Н, Si– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_2$ –Si),  $\delta = 1.21$  (м, 768Н, Si–O– $\text{CH}_2$ – $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 0.65$  (м, 512Н, – $\text{CH}_2$ –Si–O),  $\delta = 0.55$  (м, 1520Н, Si– $\text{CH}_2$ –),

$\delta = 0.07$  (т, 1536Н,  $\text{CH}_3\text{—Si—O}$ ),  $\delta = -0.09$  (с, 756Н,  $\text{Si—CH}_3$ ).

### Дендример $\text{Si}_{381}^{128}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{128}(\text{All})$

Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  из 3.33 г ( $1.04 \times 10^{-4}$  моля) дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}(\text{All})$  и 1.40 г ( $9.44 \times 10^{-3}$  моля) диметилэтоксисилана получили 4.73 г дендримера  $\text{Si}_{381}^{128}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{128}(\text{All})$ . ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.75$  (м, 128Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 4.83$  (кв, 256Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 3.64$  (м, 256Н,  $\text{Si—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ),  $\delta = 1.52$  (т, 256Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 1.32$  (м, 760Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}$ ),  $\delta = 1.17$  (м, 384Н,  $\text{Si—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ),  $\delta = 0.64$  (м, 256Н,  $-\text{CH}_2\text{—Si—O}$ ),  $\delta = 0.55$  (м, 1264Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—}$ ),  $\delta = 0.07$  (с, 768Н,  $\text{CH}_3\text{—Si—O}$ ),  $\delta = -0.06$  (т, 756Н,  $\text{Si—CH}_3$ ).

### Дендример $\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$

Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  из 3.88 г ( $1.21 \times 10^{-4}$  моля) дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}(\text{All})$  и 0.32 г ( $2.16 \times 10^{-3}$  моля) диметилэтоксисилана получили 4.20 г дендримера  $\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$ . ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.75$  (м, 230Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 4.84$  (м, 460Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 3.68$  (м, 52Н,  $\text{Si—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ),  $\delta = 1.53$  (д, 460Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ ),  $\delta = 1.32$  (м, 586Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}$ ),  $\delta = 1.17$  (м, 78Н,  $\text{Si—O—CH}_2\text{—CH}_3$ ),  $\delta = 0.63$  (м, 52Н,  $-\text{CH}_2\text{—Si—O}$ ),  $\delta = 0.55$  (м, 1060Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—}$ ),  $\delta = 0.08$  (м, 156Н,  $\text{CH}_3\text{—Si—O}$ ),  $\delta = -0.06$  (т, 756Н,  $\text{Si—CH}_3$ ).

### Дендример $\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$

Аналогично методике получения дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$  из 1.9 г ( $5.929 \times 10^{-5}$  моля) дендримера  $\text{Si}_{253}^{256}(\text{All})$  и 2.62 г ( $2.277 \times 10^{-2}$  моля) метилдихлорсилана (50%-ный избыток по отношению к стехиометрии) получили 3.64 г дендримера  $\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$ . ЯМР  $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.62$  (м, 512Н,  $-\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si—Cl}$ ),  $\delta = 1.40$  (м, 504Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Si}$ ),  $\delta = 1.25$  (м, 512Н,  $-\text{CH}_2\text{—Si—Cl}$ ),  $\delta = 0.83$  (д, 768Н,  $\text{CH}_3\text{—Si—Cl}$ ),  $\delta = 0.68$  (м, 1520Н,  $\text{Si—CH}_2\text{—}$ ),  $\delta = 0.06$  (д.д., 756Н,  $\text{Si—CH}_3$ ).

### Получение сеток в растворителе из сверхразветвленных полимеров и дендримеров с этоксисилильными функциональностями

Растворы сверхразветвленных полимеров и дендримеров заданных концентраций в уксусной кислоте кипятили с обратным холодильником в течение нескольких дней. Полученный образец сетки сушили в вакууме при 100°C до постоянной массы. Типичная загрузка полимера составляла 1–5 г. Величину конверсии этоксигрупп определяли по выходу спирта и этилацетата. Соотношение низкомолекулярных продуктов реакции определяли по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  летучих продуктов.

### Получение сетки из дендримера $\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$ в блоке

Дендример в блоке помещали в чашку Петри и оставляли на воздухе на 1 сутки, затем прогревали в сушильном шкафу в течение 3 ч при 70°C. Качественный контроль конверсии хлорсилильных функциональностей осуществляли по данным ИК-спектров, из которых видно значительное уменьшение интенсивности поглощения в области 484  $\text{cm}^{-1}$  характерной для колебаний связи Si—Cl.

### Получение сетки из дендримера $\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$ в растворителе

В раствор 1.72 г дендримера в 9.2 мл толуола при капывали при перемешивании 1.4 мл смеси метанола и воды (4.5:1 по массе), оставляли в закрытой колбе на несколько дней, затем высушивали в вакууме при 100°C. Конверсию хлорсилильных групп качественно определяли по ИК-спектрам.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newkome G.R., Moorefield C.N., Vogtle F. // Dendrimers and Dendrons. Concepts, Synthesis, Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
2. Dendrimers and Other Dendritic Polymers / Ed. by Frechet J.M.J., Tomalia D.A. New York: Wiley, 2002.
3. Музрафов А.М., Горбацевич О.Б., Ребров Е.А., Игнатьева Г.М., Ченская Т.Б., Мякушев В.Д., Булкин А.Ф., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1867.

4. Zhou L.-L., Roovers J. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 5. P. 963.
5. Schlenk C., Frey H. // *Monatsch. Chem.* 1999. V. 130. P. 3.
6. Dvornic P.R., Leuze-Jallouli A.M. de, Owen M.J., Perz S.V. // *Silicones and Silicone-Modified Materials*. Washington: ASC Symp. Ser. 729. 2000. P. 241.
7. Dvornic P.R., Leuze-Jallouli A.M. de, Owen M.J., Perz S.V. // *Silicones in Coatings II: A Technology Forum Exploring the Versatility of Silicone*. Florida, USA. 1998. Paper 5.
8. Dvornic P.R., Li J., Leuze-Jallouli A.M. de, Reeves S.D., Owen M.J. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 25. P. 9323.
9. Boury B., Corriu R.J.P., Nunez R. // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. № 7. P. 1795.
10. Kriesel J.W., Tilley T.D. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. № 5. P. 1190.
11. Kriesel J.W., Tilley T.D. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. № 4. P. 1171.
12. Kriesel J.W., Tilley T.D. // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. № 21. P. 1645.
13. Gesser H.D., Goswami P.C. // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. № 4. P. 765.
14. Watanabe S., Regen S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. № 19. P. 8855.
15. Zhao M., Liu Y., Crooks R.M., Bergbreiter D.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 5. P. 923.
16. Mager M., Mechtel M., Kirchmeyer S. // *Silicones in Coatings II: A Technology Forum Exploring the Versatility of Silicone*. Florida, USA. 1998. Paper 47.
17. Куклин А.И., Игнатьева Г.М., Озерина Л.А., Исламов А.Х., Мухамедзянов Р.И., Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Шарипов Е.Ю., Горделий В.И., Музрафов А.М., Озерин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 12. С. 2124.
18. Быстрова А.В., Татаринова Е.А., Бузин М.И., Василенко Н.Г., Музрафов А.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Казань: Казанский гос. ун-т им. В.И. Ульянова-Ленина, 2003. Вып. X. Ч. 1. С. 13.
19. Kim Y.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 11. P. 1685.
20. Malmstroem E., Hult A. // *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1997. V. 37. № 3. P. 555.
21. Flory P.J. // *Principles of Polymer Chemistry*. Ithaca, New York: Cornell Univ. Press, 1953.
22. Пономаренко С.А., Ребров Е.А., Бойко Н.И., Музрафов А.М., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1253.

## Synthesis of Network Polymers Based on Functional Carbosilane Dendrimers

A. V. Bystrova\*\*, E. A. Tatarinova\*, M. I. Buzin\*\*\*, and A. M. Muzafov\*

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

\*\* Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

\*\*\* Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

**Abstract**—Ethoxysilyl and chlorosilyl derivatives of carbosilane dendrimers and hyperbranched polycarbosilanes were synthesized. Different methods for the synthesis of network polymers were investigated depending on the nature and number of functional groups in the initial dendrimer. A simple approach to obtaining networks with a high (more than 70%) controllable conversion of functional groups was developed. Thermal and thermooxidative degradation of the synthesized networks was studied. The network samples under examination were shown to be stable in a wide temperature range.