

УДК 541.64:547.1'128

**АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ  
ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
АМИНО- И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, И ГИБРИДНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДОМ**

© 2006 г. Т. А. Терещенко\*, А. В. Шевчук\*, В. В. Шевченко\*,  
С. В. Снегир\*\*, В. А. Покровский\*\*

\*Институт химии высокомолекулярных соединений  
Национальной академии наук Украины  
02160 Киев, Харьковское ш., 48

\*\*Институт химии поверхности  
Национальной академии наук Украины  
03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17

Поступила в редакцию 28.09.2005 г.  
Принята в печать 25.07.2006 г.

Гидролитической конденсацией продукта взаимодействия глицидола и 3-аминопропилтриэтилоксисиана синтезирована смесь полиэдralьных олигосилесквиоксанов эмпирической формулы  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1.5}]_n$ , характеризующаяся узким ММР. Реакцией указанных олигосилесквиоксанов с 3-изоцианатопропилтриэтиоксиленом синтезированы уретансодержащие алcoxисилильные производные различной степени замещения, на основе которых золь-гель-методом получены органо-неорганические композиты. Структура и свойства продуктов исследованы методами матричной лазерной десорбционно/ионизационной масс-спектрометрии, ГПХ, рентгенографии, ДСК, термогравиметрии. Показано, что свойства полученных полимерных материалов можно регулировать изменением соотношения гидроксильных и алcoxисилильных групп в производных олигосилесквиоксанов, а также введением низкомолекулярных золь-гель-прекурсоров.

## ВВЕДЕНИЕ

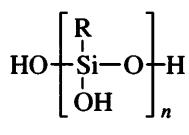
Силесквиоксаны представляют собой класс соединений эмпирической формулы  $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ . Они имеют разветвленную (а), лестничную (б) либо полиэдralьную структуру; последняя характерна для олигомерных молекул и может быть представлена как  $T_n$  (либо  $Q_n$ , если  $R$  – органоси-

локсигруппа), где  $T = -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$  [1]. Полиэд-

ральные олигосилесквиоксаны (**ПОСС**) содержат полностью (в) либо частично конденсированный (г) силесквиоксановый каркас  $[\text{SiO}_{1.5}]_n$  ( $n = 6, 8, 10, \dots$ ; структуры (в) и (г) приведены для  $n = 8$ ), несущий одинаковые или различные периферические группы  $R$ ; эти ПОСС являются наночастицами с четко определенной структурой и топологией:

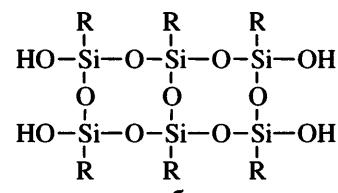
E-mail: olga-s@mail.kar.net (Шевченко Валерий Васильевич).

$T_n(\text{OH})_{n+2}$



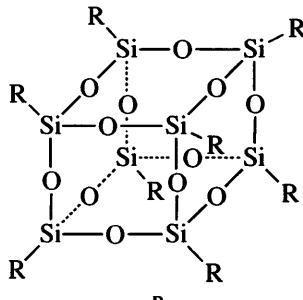
а

$T_n(\text{OH})_4$



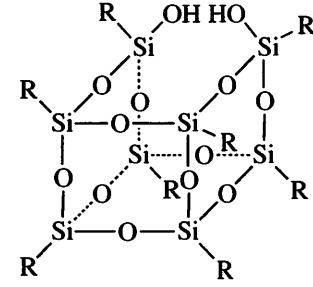
б

$T_n$



в

$T_n(\text{OH})_m$



г

Полифункциональные ПОСС, содержащие  $n$  реакционноспособных групп  $R$ , являются эффектив-

тивными нанонаполнителями и одновременно полифункциональными сивающими агентами [2–11] при получении органо-неорганических гибридных композитов (ОНК), отличающихся униформностью и периодичностью распределения фаз.

В настоящее время для синтеза ОНК наиболее широко используют индивидуальные соединения – октаэдральные ПОСС ( $n = 8$ ) с размером частиц 1–3 нм, содержащие от одной до восьми реакционноспособных групп. Однако методы их синтеза, основанные на применении в качестве исходных веществ трихлорсиланов либо тетраэтоксисилана, отличаются многостадийностью и невысоким выходом конечных продуктов [9, 10], что ограничивает практическую реализацию уникальных потенциальных возможностей ПОСС.

Также известен метод получения смеси ПОСС путем гидролитической конденсации алкилтривалентных аллоксисиланов [12–14]. В этом ряду особого внимания заслуживает гидролитическая конденсация продукта взаимодействия глицидола и 3-аминопропилтриэтоксисилана, позволяющая при малой продолжительности процесса получать смесь полифункциональных ПОСС, незначительно отличающихся величиной  $n$  и степенью конденсации силесеквиоксанового каркаса [14]. Наличие гидроксильных и третичных аминных групп делает данные соединения весьма перспективными для дальнейшей функционализации [15] и использования при получении ОНК.

В настоящей работе исследованы свойства указанной смеси полифункциональных ПОСС, а также исследованы структура и свойства ОНК на основе уретансодержащих аллоксисильных производных ПОСС, полученных с применением золь-гель-технологий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных для синтеза ПОСС и их производных использовали 3-аминопропилтриэтоксисилан; очищен дистилляцией в токе азота, фракция с  $T_{\text{кип}} = 76^\circ\text{C}/5$  мм рт. ст.;  $n_D^{25} = 1.4200$ ;  $d_4^{25} = 0.9458$  г/см<sup>3</sup>); тетраэтоксисилан (ТЭОС, очищен дистилляцией в токе азота,  $T_{\text{кип}} = 78^\circ\text{C}/22$  мм рт. ст.;  $n_D^{25} = 1.3805$ ,  $d_4^{25} = 0.9331$  г/см<sup>3</sup>).

Глицидол (“Aldrich”, 98%) и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан (ИПС, “Aldrich”, 95%) – применяли без дополнительной очистки; растворитель – осущененный ДМФА.

### *Синтез ПОСС*

Синтез осуществляли в соответствии с методикой [14], но в отличие от последней нами была введена стадия очистки полученного продукта путем высаждения из метанольного раствора избытком ацетона. Выход продукта составляет 87%. Для определения содержания гидроксильных групп в ПОСС проводили реакцию ПОСС с 2,4-толуилендиизоцианатом. Содержание гидроксильных групп рассчитывали на основании результатов функционального анализа избытка изоцианатных групп [16]. При выполнении анализа учитывали содержание третичных аминогрупп в ПОСС.

Найдено, %: C 41.86; H 7.75; Si 10.85; N 5.43.

Для  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{SiNO}_{5.5}$

вычислено, %: C 42.19; H 7.56; Si 10.98; N 5.76.

### *Синтез золь-гель-прекурсоров – аллоксисильных производных ПОСС*

В раствор ПОСС в ДМФА вводили ИПС, количество которого определяли соотношением OH:NCO. Концентрация реагентов в ДМФА составляла 20 мас. %. Синтез осуществляли в токе азота при  $75^\circ\text{C}$ . Получили золь-гель-прекурсоры с соотношением гидроксильных и аллоксисильных групп 1 : 4; 1 : 1 и 4 : 1. Для контроля реакции уретанообразования использовали метод функционального анализа изоцианатных групп в соответствии с методикой [16]. При выполнении расчетов учитывали содержание третичных аминогрупп в исходном ПОСС.

### *Получение золь-гель-материалов*

В раствор золь-гель-прекурсора, приготовленный на предыдущей стадии, при  $25^\circ\text{C}$  вводили расчетное количество 0.15 N раствора HCl (соотношение  $\text{Si(OEt)}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ ). Зольный раствор перемешивали при  $25^\circ\text{C}$  до полной гомогенизации и выливали на стеклянную либо лавсановую под-

ложку. После гелеобразования образцы выдерживали в течение 2 ч при 80°C и в течение 2 ч при 80°C в вакууме. Аналогично получали золь-гель-материалы с добавлением ТЭОС либо 3-амино-пропилтриэтиоксисилана. Свойства образцов исследовали после выдержки в течение 14 дней.

### Методы исследования

Исследования методом масс-спектрометрии (MALDI TOF MS) осуществляли на масс-спектрометре AUTOFLEX(R) IILRF20, "Bruker Daltonics". В качестве матриц использовали 2,5-дигидроксибензойную кислоту ("Aldrich", 99%) и синапиновую кислоту ("Fluka", > 99%). Образцы для исследований получали из метанольного раствора смешиванием матрицы (20 мг/мл) и ПОСС (10 мг/мл) в объемном соотношении 10 : 1. Условия измерений: полярность ионов положительная, траектория движения ионов в масс-анализаторе линейная, N<sub>2</sub> лазер ( $\lambda = 337$  нм), результаты получены накоплением ~50 спектров.

Рентгенографические исследования выполняли методом широкоуглового рассеивания рентгеновских лучей с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена в соответствии с методом Дебая-Шерера "на просвет". Исследования проводили в CuK<sub>α</sub>-облучении, монохроматизированном Ni-фильтром, при длине волны  $\lambda = 1.54$  Å в интервале значений угла рассеивания  $2\theta = 5^\circ - 40^\circ$  в режиме автоматического пошагового сканирования.

Исследования методом ГПХ осуществляли на комплекте оборудования фирмы "Du Pont 8800 LC" с UV-датчиком ( $\lambda = 254$  нм). Применили бимодальную колонку с внутренним диаметром 9.2 мкм и длиной каждой составляющей 250 нм; носитель – силикагель. Калибровку проводили по ПС-стандарту (PS-1000, "DuPont"). Температура измерений 50°C, скорость потока элюента 0.7 м/с, емкость петли дозатора 20 мкл. Растворитель для приготовления образцов ДМФА.

Удельную теплоемкость образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д при скорости нагревания образцов 2 град/мин в интервале 100–500 K.

Идентификацию продуктов методом ИК-спектроскопии проводили на спектрометре "SPECORD M-80" в области 3600–700 см<sup>-1</sup>; образ-

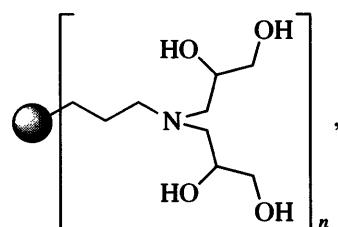
цы формировали в виде пленок на пластинах NaCl.

Термогравиметрические исследования осуществляли на приборе "Derivatograph-Q-1500 D" в режиме термоокислительной деструкции при скорости нагревания 10 град/мин.

Физико-механические испытания выполняли на разрывной машине "Nesket" при скорости нагружения 10 мм/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

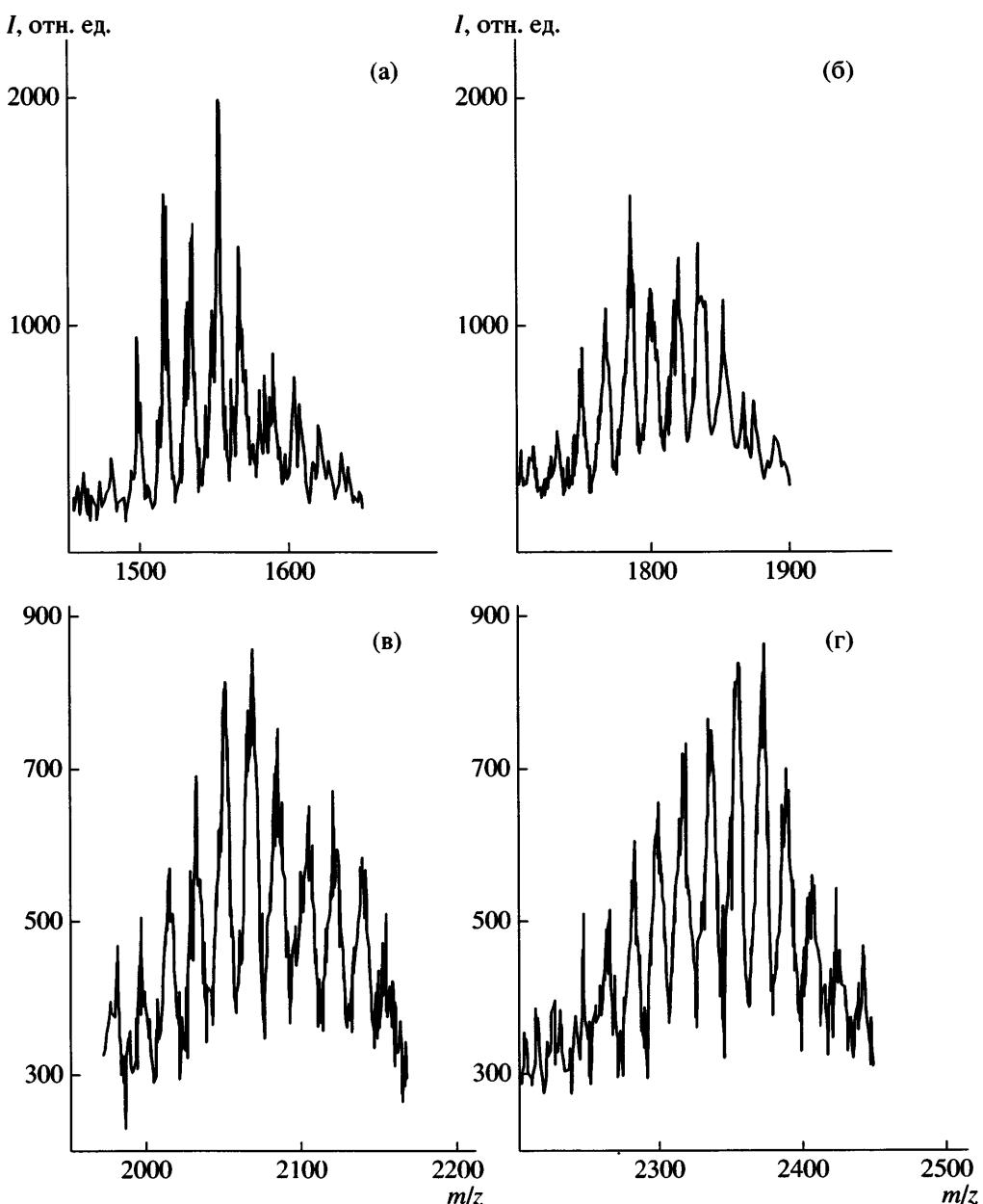
В основу выбранного метода синтеза ПОСС положена реакция гидролитической конденсации продукта взаимодействия 3-аминопропилтриэтиоксисилана и двукратного мольного избытка глицидола, проведенная в соответствии с методикой [14]; формулу конечного продукта можно представить следующим образом:



где ● – силsesквиоксановый каркас.

Особенностью этого процесса является гомогенность системы, поскольку исходные вещества, а также промежуточные и конечные продукты хорошо растворимы как в воде, так и в использованном растворителе – метаноле. Полученный стеклообразный прозрачный продукт гигроскопичен, растворим в воде, метаноле, ДМФА, ДМСО и не растворим в ацетоне, диоксане, бензоле, толуоле, пиридине. При нагревании выше 60°C продукт размягчается и приобретает текучесть.

В ИК-спектре продукта имеются характеристические полосы валентных колебаний групп OH (3450–3200 см<sup>-1</sup>), валентные колебания C–H алкильных цепей (2876 см<sup>-1</sup>) и связей –Si–O–Si– с максимумами 1120 и 1050 см<sup>-1</sup>, относящимися к октасилsesквиоксану (1121 см<sup>-1</sup>) и гексасилsesквиоксану (1151 см<sup>-1</sup>) [14]. Отсутствие полосы деформационных колебаний вторичных аминогрупп (полоса Амид II, 1550–1510 см<sup>-1</sup>) указывает на полноту протекания первой стадии процесса –



**Рис. 1.** Масс-спектры MALDI TOF полиэдральных олигосилсесквиоксанов в интервалах  $m/z = 1400\text{--}1700$  (а),  $1700\text{--}1900$  (б),  $1950\text{--}2100$  (в) и  $2200\text{--}2400$  (г).

реакции 3-аминопропилтриэтоксисилана и глицидоля [17].

Конечный продукт, согласно данным [14], представляет собой наночастицы размером  $\sim 3$  нм, являющиеся полностью либо частично конденсированными преимущественно полиэдральными структурами, что было доказано методом MALDI-TOF MS. Наряду с этим наши данные несколько отличаются от представленных в работе [14], что будет рассмотрено ниже.

На рис. 1 приведены масс-спектры MALDI-TOF MS в различных интервалах шкалы  $m/z$ , полученные с применением в качестве матрицы 2,5-дигидроксибензойной кислоты и позволяющие судить об интенсивности линий, характеризующих различные структуры. Масс-спектр содержит отдельные группы линий, в каждой из которых существует основная линия и ряд линий меньшей интенсивности (20–80% от основной). Каждая отдельная группа линий соотносится с силсесквиоксановыми структурами, имеющими одинаковое

значение  $n$ , но отличающимися степенью конденсации силлесквиоксанового каркаса и числом гидроксильных групп. Данные, подтверждающие сделанный вывод, приведены в табл. 1. Соотнесение структур выполнено в соответствии с эмпирической формулой  $T_n(OH)_m$ , где  $m = 0, 2, 4 \dots (n+2)$  для четных значений  $n$  и  $m = 1, 3, 5 \dots (n+2)$  для нечетных значений  $n$ . Значение  $m = 0$  соответствует полностью конденсированному полиэдру  $T_n$ ; значение  $m = n+2$  отвечает разветвленной структуре (а).

В качестве примера проведем детализацию структуры образца в интервале  $m/z = 1400\text{--}1700$  (рис. 1а и табл. 1). Максимальные значения ММ силлесквиоксанов соответствуют разветвленным структурам формулы  $T_n(OH)_{n+2}$ . В рассматриваемом интервале отсутствует линия, которая могла бы характеризовать разветвленную структуру  $T_6(OH)_8$ , однако имеются интенсивные линии с меньшими ММ.

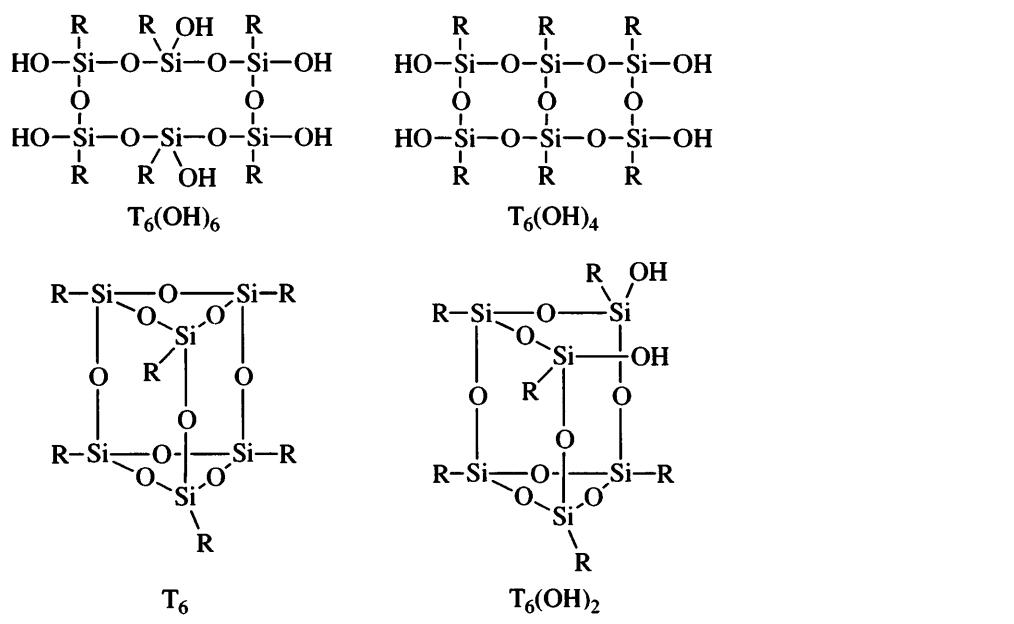
Отметим, что в случае изменения значения  $n$  номинальное смещение пика должно быть кратно  $\sim 267$  в соответствии с формулой структурного звена  $[RSiO_2H]$  (267.35), где  $R = -(HOCH_2CH(OH)CH_2)_2N(CH_2)_3$ . В рассматриваемом интервале смещение пиков составляет  $\sim 18$ . В ряду структур 7, 6, 5, 4 (табл. 1) уменьшение массы на величину  $\Delta = 18$  обусловлено элиминированием молекул воды в результате гидролитической конденсации двух силанольных групп:



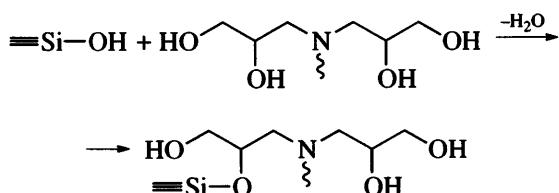
Указанное смещение линий характеризует изменения в структуре, связанные с реакциями внутримолекулярной конденсации силанольных групп, так как в результате межмолекулярной конденсации происходит изменение величины  $n$ . Углубление реакций внутримолекулярной конденсации приводит к формированию полностью замкнутой полиэдralной структуры. Линия при  $m/z = 1551.3$  соотносится с полностью замкнутой полиэдralной структурой  $T_6 = [(HOCH_2CH(OH)CH_2)_2N(CH_2)_3SiO_{1.5}]_6$ , ионизированной присоединением  $H^+$  (для изотропного соединения расчетное значение ММ составляет 1551.1). Соответствующие изменения структуры иллюстрированы ниже.

Таблица 1. Отнесение пиков MALDI TOF MS для ПОСС в интервале  $m/z = 1400\text{--}2400$

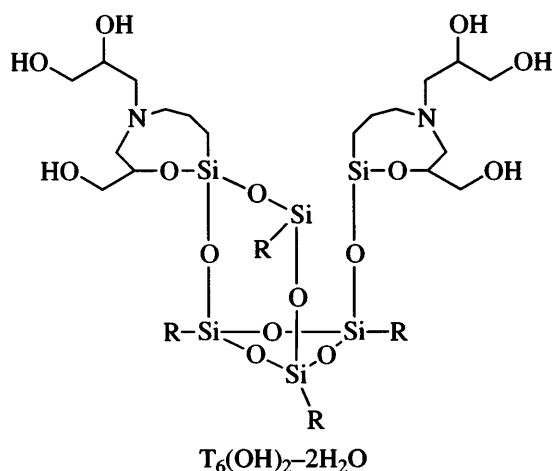
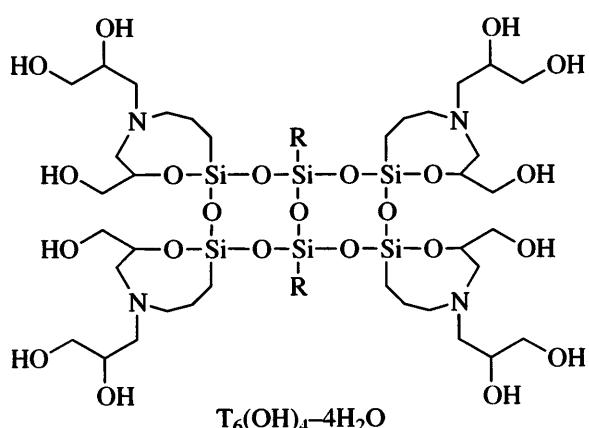
Структура, №	$m/z$ (эксперимент)	$T_n(OH)_m$	$m/z$ (расчет)
1	1497.3	$T_6(OH)_6 - 6 H_2O$	1497.0( $+H^+$ )
2	1515.4	$T_6(OH)_4 - 4 H_2O$	1515.1( $+H^+$ )
3	1534.3	$T_6(OH)_2 - 2 H_2O$	1533.1( $+H^+$ )
4	1551.3	$T_6(m=0)$	1551.1( $+H^+$ )
5	1565.5	$T_6(OH)_2$	1569.1( $+H^+$ )
6	1589.3	$T_6(OH)_4$	1587.1( $+H^+$ )
7	1603.3	$T_6(OH)_6$	1605.1( $+H^+$ )
8	—	$T_6(OH)_8$	1623.2( $+H^+$ )
	1748.2	$T_7(OH)_9 - 8 H_2O$	1746.4( $+H^+$ )
10	1765.5	$T_7(OH)_7 - 6 H_2O$	1764.4( $+H^+$ )
11	1783.5	$T_7(OH)_5 - 4 H_2O$	1782.4( $+H^+$ )
12	1799.5	$T_7(OH)_3 - 2 H_2O$	1800.4( $+H^+$ )
13	1819.8	$T_7(OH)_1 (m=1)$	1818.4( $+H^+$ )
14	1833.3	$T_7(OH)_3$	1836.4( $+H^+$ )
15	1851.9	$T_7(OH)_5$	1854.4( $+H^+$ )
16	2014.1	$T_8(OH)_6 - 6 H_2O$	2013.8( $+H^+$ )
17	2031.7	$T_8(OH)_4 - 4 H_2O$	2031.8( $+H^+$ )
18	2050.0	$T_8(OH)_2 - 2 H_2O$	2049.8( $+H^+$ )
19	2067.5	$T_8 (m=0)$	2067.8( $+H^+$ )
20	2083.1	$T_8(OH)_2$	2085.8( $+H^+$ )
21	2101.1	$T_8(OH)_4$	2103.8( $+H^+$ )
22	2119.9	$T_8(OH)_6$	2121.8( $+H^+$ )
23	2139.3	$T_8(OH)_8$	2139.8( $+H^+$ )
24	2281.4	$T_9(OH)_7 - 6 H_2O$	1977.8( $+H^+$ )
25	2298.3	$T_9(OH)_5 - 4 H_2O$	1995.7( $+H^+$ )
26	2316.0	$T_9(OH)_3 - 2 H_2O$	2013.8( $+H^+$ )
27	2333.7	$T_9(OH)_1 (m=1)$	2031.8( $+H^+$ )
28	2355.2	$T_9(OH)_3$	2049.8( $+H^+$ )
29	2371.2	$T_9(OH)_5$	2067.8( $+H^+$ )
30	2387.6	$T_9(OH)_7$	2085.8( $+H^+$ )



В ряду структур 3, 2, 1 (табл. 1) уменьшение массы на величину  $\Delta = 18$  может быть обусловлено элиминированием молекул воды в результате формирования внутримолекулярных связей Si—O—C в частично конденсированных структурах 5, 6 и 7:



В данном случае каждый акт отщепления молекулы воды сопровождается формированием одного гетероцикла, что для рассматриваемых систем является побочной реакцией. Отдельные соответствующие структуры представлены ниже.



Масс-спектры и отнесение структур силесквиоксанов со значениями  $n = 7, 8, 9$  приведены на рис. 1б, 1в, 1г и в табл. 1. Проведенные ранее исследования [18, 19] показывают, что детализация силесквиоксановых структур при значениях  $n \geq 10$  затруднена. Метод MALDI TOF MS был использован с целью выявления и характеристики полиэдральных структур, в связи с чем области масс-спектра, позволяющие охарактеризовать структуры со значениями  $n < 6$ , в настоящей работе не рассматриваются.

На основании данных метода MALDI TOF MS можно утверждать, что введение стадии переосаждения позволяет удалять определенные низкомолекулярные продукты. В масс-спектрах синтезированного нами продукта отсутствуют линии, соотносящиеся со структурами  $T_6-4\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_7(\text{OH})_1-6\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_7(\text{OH})_1-5\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_8-8\text{H}_2\text{O}-T_8-4\text{H}_2\text{O}$  и т.д., присут-

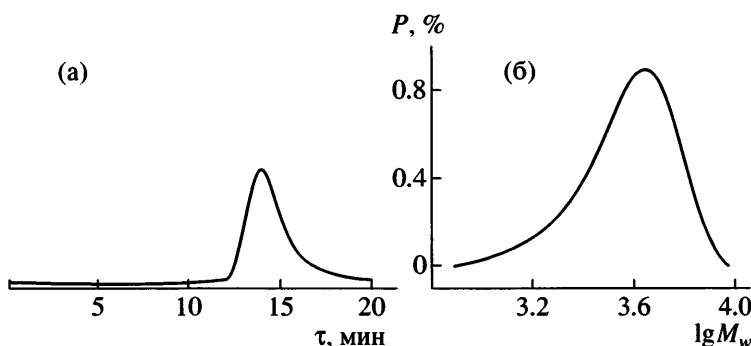


Рис. 2. Данные метода ГПХ для ПОСС: а – хроматограмма, б – кривая ММР.

ствующие в спектре непереосажденного образца [14]. Указанные структуры характеризуются развитой Si–O–C-циклизацией и низким содержанием гидроксильных (спиртовых) групп. Таким образом, вследствие переосаждения увеличивается относительное содержание полифункциональных полиэдральных структур в конечном продукте.

Найденный элементный состав продукта находится в хорошем соответствии с данными, рассчитанными в предположении, что формула структурного звена продукта отвечает формуле олигосилескиоксана  $RSiO_{1.5}$ :  $(HOCH_2CH(OH)CH_2)_2N(CH_2)_3SiO_{1.5}$  (см. экспериментальную часть).

Уменьшение содержания гидроксильных групп (метод функционального анализа, 22.6% по сравнению с рассчитанной величиной 26.4%) может быть обусловлено, как и в случае [14, 20], образованием связей Si–O–C.

Согласно данным, полученным с помощью метода ГПХ (рис. 2), продукт характеризуется унимодальным ММР. Величина ММР продукта составляет 1.19. Значение  $M_n = 3408$  соответствует эмпирической формуле олигосилескиоксана  $[(HOCH_2CH(OH)CH_2)_2N(CH_2)_3SiO_{1.5}]_n$ , где  $n \sim 14$ . Молекулы ПОСС имеют приближенную к сферической оболочке; в силу этого гидродинамические радиусы молекул, несколько отличающихся по структуре, близки, что затрудняет их разделение методом ГПХ и не позволяет детализировать структуру ПОСС [21]. В то же время узкое ММР продукта подтверждает формирование связей Si–O–C в результате внутримолекулярных реакций (в случае межмолекулярных реакций следовало ожидать значительного повышения ММ).

Результаты исследования структуры продукта методом широкоуглового рассеивания рентге-

новских лучей (рис. 3) показали, что синтезированный нами образец характеризуется наличием кристаллической ( $2\theta = 7.80^\circ$ ) и аморфных областей ( $2\theta = 20.90^\circ$ , аморфное гало), где величина  $2\theta = 11.51^\circ$  может соответствовать неразрешенному мультиплетному пику. Известно, что полиэдальные силескиоксаны (наличие которых в образце подтверждается методом MALDI-TOF) являютсяnanostructured молекулярными системами, имеют кристаллическую ячейку, а также способны агрегироваться и формировать нанокристаллы [8, 20, 22, 23]. Профиль широкоугловых рентгеновских дифрактограмм данных соединений характеризуется несколькими кристаллическими рефлексами в виде мультиплетных пиков. В то же время исследуемый образец не является индивидуальным соединением. Согласно данным MALDI-TOF и ГПХ, в продукте содержатся также олигосилескиоксаны со зна-

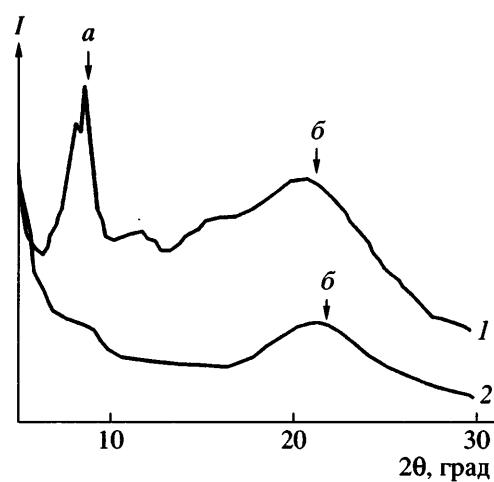


Рис. 3. Широкоугловые рентгеновские дифрактограммы ПОСС (1) и ЗГ-ОСС-ОН-50 (2): а – кристаллический рефлекс, б – аморфные гало.

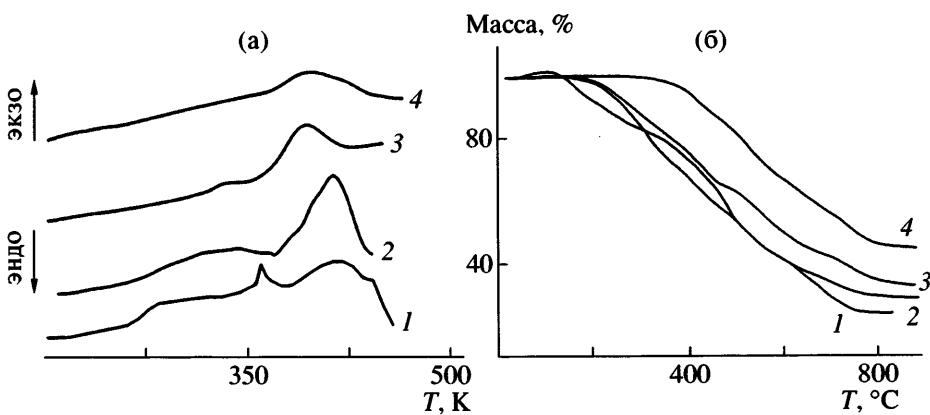


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости (а) и кривые ТГА (б): 1 – ПОСС, 2 – ЗГ-ПОСС-ОН-50, 3 – ЗГ-ПОСС-ОН-20, 4 – ЗГ-ПОСС-ОН-50 + ТЭОС (10 мас. %).

чениями ММ, не соответствующими полиэдральным структурам, вследствие чего профиль широкугловой рентгеновской дифрактограммы продукта содержит как кристаллические рефлексы (с расширенными пиками), так и аморфные гало.

Анализ продукта методом ДСК указывает на его микрогетерогенную структуру (рис. 4а). Теплофизические характеристики образца приведены в табл. 2. Образец характеризуется наличием кристаллической фазы ( $T_m = 363$  К), что согласуется с данными рентгенографических исследований. Наряду с этим на кривой 1 (рис. 4а) имеется скачок теплоемкости, связанный со стеклованием образца ( $T_g = 248$  К, табл. 2). При объяснении явления стеклования образца можно провести аналогию с гиперразветвленными полимерами. Очевидно, стеклование в данной области свидетельствует о проявлении трансляционной подвижности, что свойственно гиперразветвленным молекулам [24].

Нами были изучены возможности формирования ОНК-полимерных материалов на основе ПОСС с применением золь-гель-технологий и

исследованы их структура и свойства. Для этого получены производные ПОСС – алcoxисилилсилsesквиоксаны, являющиеся прекурсорами золь-гель-процесса. Синтез уретансодержащих алcoxисилилсилsesквиоксанов с варьируемым количеством гидроксильных и алcoxисилильных групп, представленный условной схемой ниже, осуществляли взаимодействием ПОСС и ИПС при различном соотношении OH : NCO:

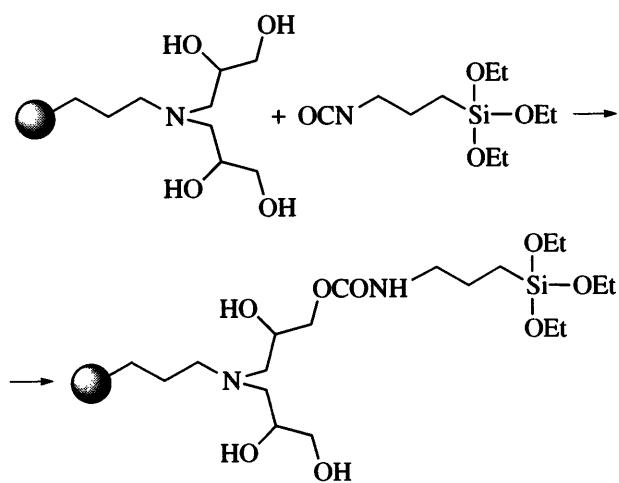


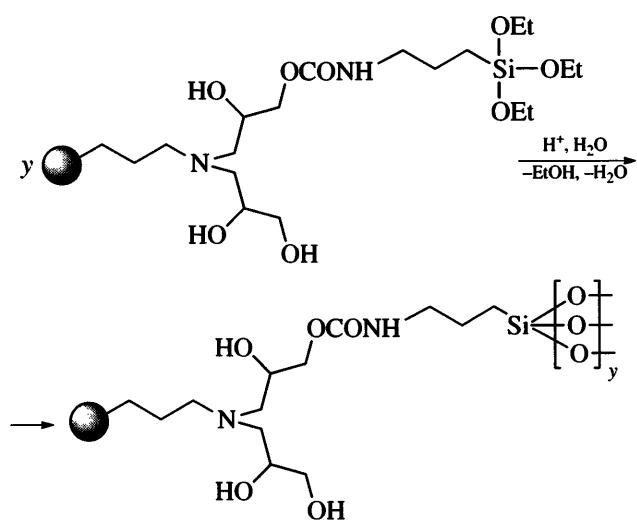
Таблица 2. Характеристики ПОСС и образцов ОНК на его основе, полученных золь-гель-методом

Образец	Температурные характеристики (метод ДСК)			Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	$T_g$ , К	$\Delta C_p$ , Дж/г град	$T_m$ , К		
ПОСС	248	0.56	363	–	–
ЗГ-ПОСС-ОН-20	315	0.31	–	6.0	5
ЗГ-ПОСС-ОН-50	276	0.60	–	3.5	10
ЗГ-ПОСС-ОН-50 + ТЭОС (10 мас. %)	383	0.25	–	–	–

Таким образом были получены алкоксисилилсилесеквиоксаны с соотношением гидроксильных и алкоксисилильных групп 1 : 4; 1 : 1 и 4 : 1, обозначенные соответственно ПОСС-ОН-20, ПОСС-ОН-50 и ПОСС-ОН-80.

Полнота реакции уретанообразования подтверждается наличием полосы Амид I ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ) в ИК-спектре продукта и исчезновением полосы валентных колебаний групп NCO ( $2275\text{ cm}^{-1}$ ). Вследствие большого количества гидролитически нестойких этоксисилильных групп выделить прекурсоры для самостоятельного исследования не удалось.

Прекурсоры, не выделяя из раствора, вводили в золь-гель-процесс, который можно представить схемой



Полученные образцы ОНК обозначены как ЗГ-ПОСС-ОН-20, ЗГ-ПОСС-ОН-50, ЗГ-ПОСС-ОН-80, где числа соответствуют содержанию непрореагировавших групп OH в процентах. Образцы, сформированные в виде пленок, имеют гладкую поверхность, бесцветны, обладают адгезией к стеклянным и лавсановым подложкам. Нерастворимость образцов в ДМФА подтверждает их сплошную структуру. Для двух образцов ОНК в виде свободных пленок на тефлоновых подложках были определены физико-механические показатели, представленные в табл. 2. Как видно, увеличение содержания алкоксисилильных групп в прекурсорах приводит к определенному повышению прочности ОНК. Остальные образцы ОНК отличаются хрупкостью.

При получении ОНК золь-гель-методом с целью регулирования свойств материалов применяют низкомолекулярные золь-гель-прекурсоры. С помощью золь-гель-метода были синтезированы ОНК на основе смеси прекурсоров – ПОСС-ОН и 3-аминопропилтриэтилоксисилана либо ПОСС-ОН и ТЭОС, где содержание 3-аминопропилтриэтилоксисилана либо ТЭОС составляло 5 или 20% от количества ПОСС-ОН. Образцы являются прозрачными стеклами; продукт, содержащий 3-аминопропилтриэтилоксисилан, отличается сильной усадкой.

Согласно данным ТГА, деструкция ПОСС и ОНК на их основе протекает в несколько стадий (рис. 4б), которым соответствуют эндоэффекты на кривых ДТА. Температура начала потери массы ПОСС (рис. 4б) составляет  $\sim 140^\circ\text{C}$ . Температура начала потери массы ЗГ-ОСС-ОН-20 и ЗГ-ОСС-ОН-50 равна  $\sim 180^\circ\text{C}$ , что соответствует деструкции уретановых групп, при этом изменение числа алкоксисилильных групп при функционализации ПОСС не влияет на термическую стойкость ОНК. Значительное повышение температуры начала деструкции ( $\sim 240^\circ\text{C}$ ) наблюдается при модификации ПОСС золь-гель-методом с введением ТЭОС. Содержание  $\text{SiO}_2$ , определенное методом ТГА, соответствует рассчитанному содержанию кремния в образцах.

Исследование структуры и теплофизических характеристик образцов осуществляли методами рентгенографии и ДСК. Температурные характеристики ОНК, приведенные в табл. 2, указывают на уменьшение сегментальной подвижности системы при увеличении количества алкоксисилильных групп в прекурсорах. Об этом свидетельствует повышение значений  $T_g$  и уменьшение интервала  $\Delta C_p$ . Аналогичное влияние на теплофизические характеристики ОНК оказывает введение ТЭОС. Формирование ОНК на основе ПОСС (рис. 4а, кривые 2–4) приводит к исчезновению экстремума при 363 К, характеризующего плавление ПОСС. Соответствующие изменения – исчезновение кристаллической области (рис. 3, кривая 2) – наблюдаются на широкугловых рентгеновских дифрактограммах.

Таким образом, осуществлен синтез и исследованы свойства водорастворимых ПОСС, содержащих в своем составе первичные и вторичные гидроксильные, а также третичные аминогруппы

пы. Показано, что введение стадии переосаждения продукта в известную процедуру синтеза ПОСС способствует увеличению относительного содержания полифункциональных полиэдральных структур. На основе полученных ПОСС синтезированы уретансодержащие олигомеры с алcoxисилильными группами. Исследованы свойства синтезированных олигомеров а также органо-неорганических материалов, полученных на их основе золь-гель-методом. Показано, что свойства органо-неорганических материалов можно регулировать изменением соотношения гидроксильных и алcoxисилильных групп в ПОСС, а также введением низкомолекулярных золь-гель-предкursorов.

В заключение отметим, что наличие третичных аминогрупп в синтезированных соединениях, способных к связыванию с полиэлектролитами, а также с соединениями переходных металлов, делает их перспективными при создании твердотельных ионных сенсоров, ионообменных мембран и адсорбентов.

Авторы выражают благодарность В.И. Штомпелю за помощь в проведении рентгенографических исследований и Ю.Н. Низельскому за консультативную помощь при идентификации продуктов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baney R.H., Ito M., Sakakibaro A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
2. Бучаченко Л.А. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 5. С. 419.
3. Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., Siow Y.P. // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4491.
4. Choi J., Yee A.F., Laine R.M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5666.
5. Wahab M., Kim Il, Ha C.-S. // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4705.
6. Dvornic P.R., Hartmann-Thompson C., Keinath S.E., Hill E.J. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 8034.
7. Tamaki R., Tanaka J., Asuncion M.Z., Choi J., Laine R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 49. P. 12416.
8. Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., Kim G.-M., Chun S.B., Mather P.T. // Polymer. 2003. V. 44. № 9. P. 2739.
9. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Полимерный журн. 2005. № 1. С. 3.
10. Zhang C., Laine R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 29. P. 6979.
11. Abe Y., Gunji T. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 149.
12. Matejka L., Dukh O., Hlavata D., Meissner B., Brus J. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 20. P. 6904.
13. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
14. Mori H., Lanzendorfer M.G., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5228.
15. Muthukrishnan S., Plamper F., Mori H., Muller A.H.E. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 26. P. 10631.
16. Домброву Б.А. Полиуретаны. М.: Госхимиздат, 1961.
17. Braun J. F., Vogt L.H. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 19. P. 4313.
18. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
19. Wallace W.E., Guttman C.M., Antonucci J.M. // Polymer. 2000. V. 41. № 6. P. 2219.
20. Falkenhagen J., Jancke H., Kruger R.-P., Rikovski E., Shulz G. // Rapid. Commun. Mass Spectrom. 2003. V. 17. № 4. P. 285.
21. Hsu J.G., Ciang I.L., Lo J.F. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 78. № 9. P. 1179.
22. Sellinger A., Laine R.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 2327.
23. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 599.
24. Kim Y.H., Webster O.W. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 21. P. 5561.

# Alkoxysilyl Derivatives of Polyhedral Oligosilsesquioxanes Containing Amino and Hydroxyl groups and Sol–Gel Hybrid Materials on Their Basis

T. A. Tereshchenko<sup>a</sup>, A. V. Shevchuk<sup>a</sup>, V. V. Shevchenko<sup>a</sup>,  
S. V. Snegir<sup>b</sup>, and V. A. Pokrovskii<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Macromolecular Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
Kharkovskoe sh. 48, Kiev, 02160 Ukraine

<sup>b</sup> Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,  
ul. Generala Naumova 17, Kiev, 03164 Ukraine  
e-mail: olga-s@mail.kar.net

**Abstract**—A mixture of polyhedral oligosilsesquioxanes of the empirical formula  $[(\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_{1.5}]_n$  characterized by the narrow molecular-mass distributions has been synthesized by the hydrolytic condensation of the product resulting from the interaction of glycidol and 3-amino-*n*-propyltriethoxsilane. The said oligosilsesquioxanes have been involved in reaction with 3-isocyanatopropyltriethoxsilane to give rise to urethane-containing alkoxysilyl derivatives of various substitution degrees. Organo–inorganic hybrids have been prepared on their basis through the sol–gel method. The structure and properties of the products have been studied by matrix laser desorption/ionization mass spectrometry, GPC, X-ray diffraction, DSC, and thermogravimetry. It has been demonstrated that the properties of the polymer materials thus prepared may be controlled by varying the ratio of hydroxyl and alkoxysilyl groups in oligosilsesquioxane derivatives and by incorporation of low-molecular-mass sol–gel precursors.