

УДК 678.664:678.84

Полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны, содержащие олигомерный блок с концевыми ионогенными группами в органической оболочке

А.В. Шевчук¹, Н.С. Клименко¹, М.А. Гуменная¹, П.В. Вакулюк², В.В. Шевченко¹

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Национальный университет «Киево-Могилянская академия»
2, ул. Г. Сковороды, Киев, 04655, Украина

На основе смеси полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS-M) были получены сегментированные ионосодержащие олигоэфируретансилсесквиоксаны (POSS-OU) разветвленного строения, содержащие в качестве органической оболочки силсесквиоксанового ядра олигоэфируретановые и олигоэфируретаномочевинные фрагменты с концевыми ионогенными группами. Исследовано строение и физико-химические свойства полученных соединений.

Ключевые слова: функционализация, олигоэфируретансилсесквиоксаны, ионная проводимость.

Одним из актуальных направлений при создании нанокompозитных материалов является разработка методов получения реакционноспособных наноструктурирующих агентов, способных на молекулярном уровне химически связываться с полимерной матрицей [1]. В качестве таковых все большее внимание привлекают полиэдральные олигомерные силсесквиоксаны (POSS) общей формулы $(RSiO_{1.5})_n$, где R – органический радикал, в т. ч. несущий реакционноспособную группу, $n = 6, 8, 10, \dots$ [2]. Интерес к ним вызван, с одной стороны, подобием силсесквиоксанового каркаса кремнезема, с другой, наличием органического обрамления, предотвращающего агрегацию данных наночастиц и способного ковалентно связываться с органической матрицей за счет реакционноспособных групп в его органическом обрамлении. Наиболее интенсивно в данной области развиваются исследования по октаэдральным силсесквиоксанам ($n = 8$) [3, 4]. С их применением получены органо-неорганические нанокompозиты, отличающиеся повышенной термостабильностью, окислительной стойкостью, поверхностной твердостью, огнестойкостью и др. [3–6]. Отмечено, что природа органического обрамления неорганического каркаса может существенным образом сказаться на структуре и свойствах получаемого органо-неорганического нанокompозита [1, 2].

В литературе описан ряд октаэдральных POSS с различным количеством реакционноспособных групп в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра [3–6]. В то же время методы синтеза октаэдральных

олигосилсесквиоксанов отличаются многостадийностью, низким выходом конечных продуктов и высокой стоимостью. Ранее нами было предложено в качестве объекта функционализации POSS смеси полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов, содержащей в органическом обрамлении первичные и вторичные гидроксильные группы наряду с третичным атомом азота, обозначенной как POSS-M [9–15]. Их получение отличается простотой синтеза, а наличие в органическом обрамлении указанных реакционноспособных центров открывает уникальные возможности для введения функциональных групп различного назначения [4, 9, 15]. В частности, нами были разработаны методы введения в органическую оболочку POSS-M алкил- и арилуретановых фрагментов, ацетильных и карбоксильных [15], триэтоксисильных [11] и изоцианатных [13] групп. Показана эффективность такого подхода к изменению структуры и свойств данного типа соединений [10].

В плане дальнейшего развития работ этого направления представляется перспективным введение в органическую оболочку POSS-M функционализированных олигомерных заместителей, в частности олигоэфируретанового типа. Сочетание кремнийорганического ядра с периферийной гибкой олигоэфирной составляющей и способными к сильным межмолекулярным взаимодействиям уретановыми группами открывает новые подходы к созданию наноструктурированных материалов. Их спектр может быть дополнен введением на концы олигомерной цепи различных реакционноспособных групп и фрагментов.

Отметим, что в литературе сочетание октаэдрального POSS с олигомерной составляющей описано для случая введения POSS с одной реакционноспособной группой только на концы олигомерной цепи, т. е. получения α, ω -POSS-содержащих олигомеров [7, 8].

Исходя из этого, целью данной работы является разработка метода синтеза и исследования структуры и свойств POSS-М, содержащих в качестве органической оболочки силесквioxанового ядра олигоэфируретановые и олигоэфируретаномочевинные фрагменты (POSS-OU) с концевыми ионогенными группами.

Экспериментальная часть.

Материалы. Олигооксипропиленгликоль (Aldrich) молекулярной массы (ММ) 1000 перед использованием обезвоживали нагреванием в вакууме в течение 2–6 ч при температуре 90 °С и остаточном давлении 2 мм. рт. ст.

2-аминоэтилсульфо кислоту и аминокислоту (Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Толуилендиизоцианат (смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 20:80 (Baytec AG)) и N,N-диметиламиноэтанол (Aldrich) очищали вакуумной перегонкой перед использованием. Применяемые в работе растворители очищали по известным методикам.

Исходный POSS-М получали по методике [4, 9, 15]. Содержание OH групп, %: найдено 21,4; рассчитано 25,5.

Синтез POSS-OU, содержащего калийкарбоксилатные концевые группы в органическом обрамлении (POSS-OU-COOK).

Изоцианатный форполимер (ИФП) получали реакцией олигооксипропиленгликоля с двухкратным мольным избытком толуилендиизоцианата; ММ его составляла 1348. К раствору 9,938 г (0,0125 г-экв) ИФП в 25 мл диметилформамида добавляли раствор 0,505 г POSS-М (0,0063 г-экв) в 15 мл диметилформамида. Реакционную смесь выдерживали при температуре 80 °С до достижения теоретического содержания NCO групп в растворе. Содержание NCO групп, %: найдено 2,49; рассчитано 2,40. К полученному раствору добавляли 0,814 г (0,0072 г-экв) калиевой соли аминокислоты, растворенной в 2 мл воды. После завершения реакции раствор выливали на подложку и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего высушивали при температуре 75 °С до постоянной массы.

Полученную пленку POSS-OU-COOK переводили в кислую форму (POSS-OU-COOH) путём выдерживания в 1М растворе H_2SO_4 на протяжении 24 ч с последующим отмыванием в дистиллированной воде до нейтральной среды, сушкой на воздухе в течение 24 ч и далее при температуре 70 °С до постоянной массы.

Синтез POSS-OU, содержащего калийсульфонатные концевые группы в органическом обрамлении

(POSS-OU-SO₃K).

Получение данного соединения осуществляли по аналогичной методике с использованием калиевой соли аминоэтилсульфо кислоты.

Синтез POSS-OU, содержащего диметиламинные концевые группы в органическом обрамлении (POSS-OU-N(CH₃)₂).

Данное соединение получали с использованием диметиламиноэтанола по методике, аналогичной приведенной выше, с тем отличием, что реакцию изоцианатных групп с диметиламиноэтанолом проводили в безводной среде.

Методы исследования. Молекулярно-массовые характеристики синтезированных соединений определяли с помощью гель-проникающего хроматографа Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовали колонки Waters Styragel, элюент ДМФА. ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–400 см⁻¹ в пленках и таблетках KBr. Удельную теплоемкость образцов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра ДСК-Д на диатермической оболочке при скорости нагревания образцов 2 град/мин, погрешность измерений не превышала 3 %. Стойкость полимеров к термоокислительной деструкции определяли с помощью дериватографа системы Паулик-Паулик-Эрдеи на воздухе. Исследования проводили в температурном интервале 25–1000 °С при скорости повышения температуры 10 °С/мин. Навески полимеров составляли 100 мг; эталоном служил Al₂O₃.

Определение физико-механических характеристик осуществляли на разрывной машине ZM-40 при одноосном растяжении со скоростью движения зажима 100 мм/мин. Измерение проводили по стандартной методике (ГОСТ-132-36-81). Значения получали путем усреднения 3–4 измерений.

Ионную проводимость определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20–120 °С с использованием диэлектрического спектрометра, изготовленного на основе моста переменного тока P5083. При этом были установлены экспериментальные значения электрической емкости ячейки $C(\Phi)$ и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg\delta$). Частотный диапазон охватывал три декады: от 0,1 до 100,0 кГц. Образцы размещали в двухэлектродной ячейке из нержавеющей стали. Перед началом опыта образец прогревали до температуры 120 °С для удаления возможной остаточной влаги и стабилизации толщины, а также для улучшения адгезии между образцом и электродами. Толщину образца измеряли по завершении эксперимента (измеряли высоту ячейки с образцом и без него с помощью индикатора ГОСТ 577-68).

Расчеты были выполнены с использованием формулы:

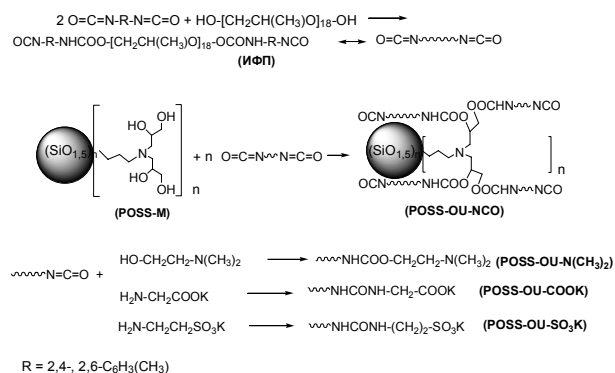


Рис. 1. Схема синтеза POSS-OU

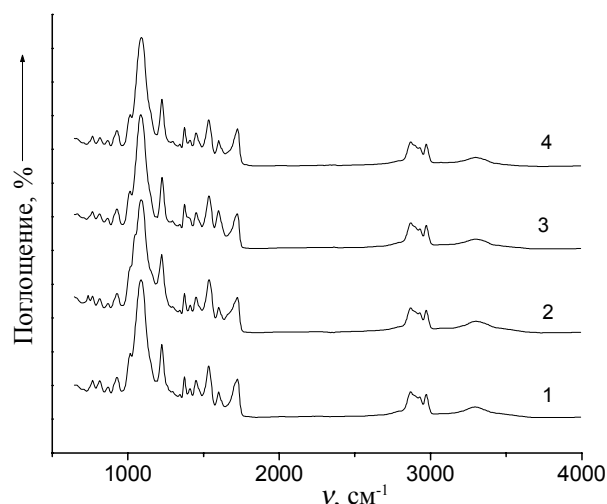
$$\sigma_{\text{ds}} = d / (S \cdot R_{\text{ds}}), \quad (1)$$

где: σ_{ds} – проводимость при постоянном токе (См/см); S – площадь образца (см²); d – его толщина (см); R_{ds} – объемное сопротивление при постоянном токе (Ом).

Результаты исследования и их обсуждение.

Схему синтеза сегментированных ионсодержащих олигоэфируретансилсесквиоксанов (POSS-OU), вероятно, в реакции ОН-групп POSS только с одной молекулой ИФП можно представить следующим образом (рис. 1).

Синтез данных соединений осуществляли в три стадии. На первой стадии синтезировали ИФП, представляющий собой гибкую цепь олигопропиленоксида с концевыми уретанизоцианатными фрагментами. На второй стадии реакцией ИФП с POSS-М в соотношении ОН/NCO=1/2 формировали олигоуретановую органическую обложку POSS-М с концевыми изоцианатными группами (POSS-OU-NCO). Третья стадия заключалась в блокировании концевых изоцианатных групп POSS-OU-NCO эквивалентным количеством соответственно аминокислоты, 2-аминоэтилсульфоновой кислоты и 2-диметиламиноэтанола. Структура полученных соединений представляет собой силсесквиоксановое ядро, от каждого атома кремния которого отходят олигомерные цепи, имеющие в своем составе гибкие олигопропиленоксидные фрагменты, уретановые группы и концевые жесткие уретаномочевинные фрагменты с концевыми анионогенными группами и уретаносодержащие фрагменты с концевыми катионогенными группами. Отметим также, что само силсесквиоксановое ядро POSS-М представляет собой смесь из линейных, разветвленных, лестничных и полиэдральных структур с катионогенным атомом азота в органическом обрамлении [3, 4].


 Рис. 2. ИК-спектры: 1 – POSS-OU-N(CH₃)₂; 2 – POSS-OU-SO₃K; 3 – POSS-OU-COOK и 4 – POSS-OU-COOH

В конденсированном состоянии полученные POSS-OU-SO₃K и POSS-OU-COOK являются пленками, которые растворяются в воде (кроме POSS-OU-N(CH₃)₂), ДМФА и ДМСО. ИК-спектры POSS-OU (рис. 2) подобны, в них имеются полосы валентных колебаний уретановых групп в области 1720 см⁻¹, а также полоса в области 1100 см⁻¹, которая отвечает валентным колебанием Si-O-Si связей силсесквиоксанового каркаса. Наблюдаются также ОН и NH группы в области 3400 см⁻¹ и Si-CH₂ группы в области 1240–1280 см⁻¹.

Согласно данным ГПХ, синтезированные POSS-OU характеризуются полимодальным ММР. Усредненные по этим данным значения M_n представлены в таблице. Наблюдаемое различие данных величин, несмотря на использование при синтезе одного и того же POSS-OU-NCO, очевидно, связано с влиянием полярности концевых ионогенных групп при измерении методом ГПХ. Подобная картина наблюдалась нами ранее при исследовании методом ГПХ исходного POSS-М [9]. Отметим, что величина молекулярно-массового распределения (M_w/M_n) для анионоактивных POSS-OU меньше 2.

Механические исследования показали, что введение более полярных групп (SO₃K) приводит к увеличению прочности при разрыве (σ) более чем в два раза и соответственно к падению относительного удлинения (ϵ) (таблица).

Согласно данным ДСК (рис. 3, таблица), POSS-OU

Таблица. Физико-химические свойства функционализированных POSS-OU

Образец	M_n	M_w/M_n	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж}/(\text{кг}\cdot^\circ\text{C})$	$T_d, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{МПа}$	$\epsilon, \%$
POSS-OU-N(CH ₃) ₂	-	-	7	34	0,37	270	0,65	310
POSS-OU-SO ₃ K	24600	1,44	2	46	0,22	275	1,20	230
POSS-OU-COOK	17500	1,96	14	52	0,49	240	0,51	325
POSS-OU-COOH	-	-	16	35	0,40	-	-	-

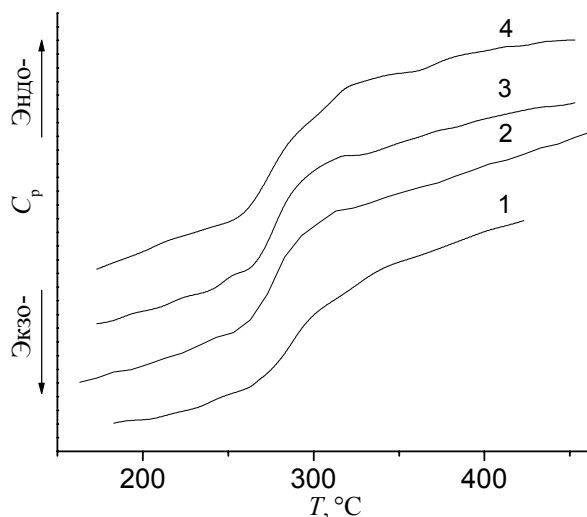


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости: 1 – POSS-OU-SO₃K; 2 – POSS-OU-N(CH₃)₂; 3 – POSS-OU-COOH и 4 – POSS-OU-COOK

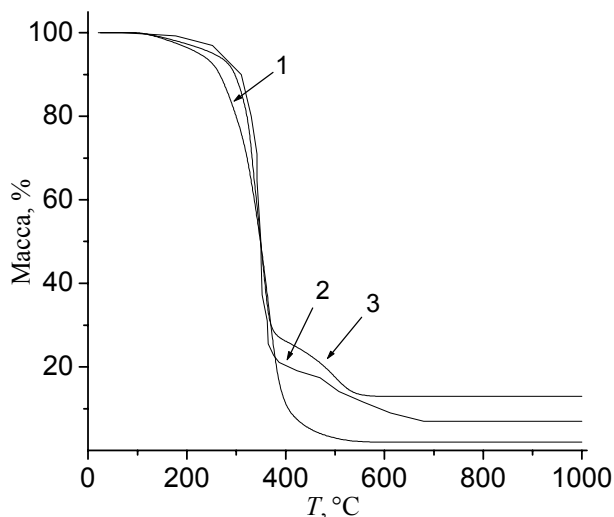


Рис. 4. Кривые зависимости потери массы от температуры: 1 – POSS-OU-COOK; 2 – POSS-OU-N(CH₃)₂ и 3 – POSS-OU-SO₃K

характеризуются аморфной структурой. Значение их температуры стеклования (T_g), связанной со стеклованием гибкой олигоэфирной составляющей, полученных соединений зависит от природы концевых групп в их органическом обрамлении. Так, карбоксилсодержащие POSS-OU как в солевой, так и кислотной форме характеризуются близкими значениями T_g . Введение же на концы олигомерных фрагментов более полярных групп сульфоната калия приводит к снижению величины T_g практически в два раза, что свидетельствует о большей степени несовместимости гибких и жестких сегментов. Величина T_g для POSS-OU с концевыми диметиламиногруппами занимает промежуточное положение (таблица).

Исследована стабильность термоокислительной деструкции синтезированных POSS-OU (рис. 4, таблица). Как свидетельствуют полученные данные, значения температуры начала деструкции (T_d), соответствующей 5 % потери массы, для POSS-OU-SO₃K и POSS-OU-N(CH₃)₂ являются близкими и составляют 275 и 270 °C соответственно, тогда как для образца с менее полярной концевой группой (POSS-OU-COOK) оно значительно ниже и равно 240 °C. Температура 50 % потери массы одинакова для всех образцов и составляет 350 °C.

Наличие в POSS-OU аниогенных групп и сольбилизирующая способность входящего в их состав олигопропиленоксидного гибкого блока создают предпосылки для проявления ионной проводимости в отсутствие воды [16]. При этом, учитывая строение синтезированных соединений, реализуется одноионный механизм проводимости как по протону (в случае POSS-OU-COOH), так и иону калия (в случае POSS-OU-COOK и POSS-OU-SO₃K). Согласно результатам диэлектрической релаксационной спектроскопии, значение проводимости постоянного тока

(σ_{dc}) в атмосфере сухого азота для анионоактивных POSS-OU растет с повышением температуры в интервале от 20 до 120 °C (рис. 5), что свидетельствует об ионном характере проводимости для данных соединений. При этом, независимо от природы кислотной функции и ее состояния (свободная кислота или соль), величина проводимости имеет один и тот же порядок в данном интервале температур. При температуре 40 °C она составляет $\sim 10^{-9}$ См/см, а при 120 °C $\sim 10^{-7}$ См/см. Очевидно, что такой уровень проводимости связан с более низкими сольбилизирующей способностью олигооксипропиленового блока по отношению к катионсодержащим фрагментам и способностью к транспорту катиона по сравнению с олигооксиэтиленовым [16].

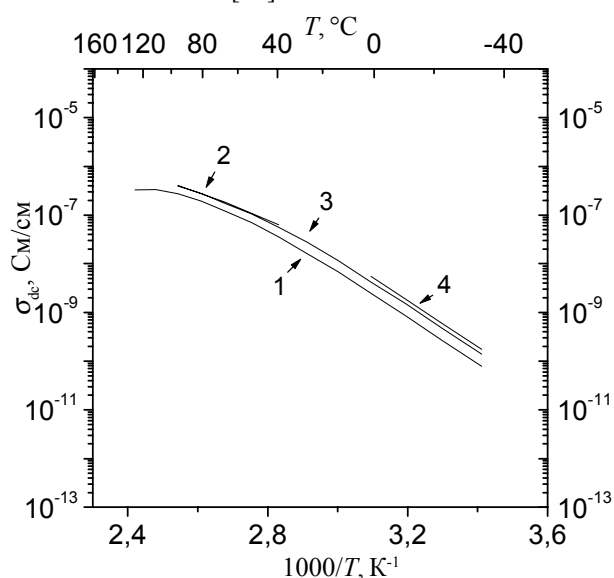


Рис. 5. Зависимость σ_{dc} в атмосфере сухого азота от температуры: 1 – POSS-OU-SO₃K; 3 – POSS-OU-COOK и 4 – POSS-OU-COOH

POSS-OU являются амфифильными соединениями, поскольку содержат в своем составе гидрофобную кремнийорганическую составляющую и гидрофильные анионогенные группы на конце гидрофобной цепи. Такое строение создает условия для проявления этими соединениями поверхностно-активных свойств. Эти свойства были изучены ранее для водных растворов POSS-OU-COOK и POSS-OU-SO₃K в [17]. Установлено, что значение предельной поверхностной активности данных соединений является величиной порядка 10⁴ Нм²/кмоль, что выше чем у традиционных ПАВ на 1–2 порядка. Данными соединениями модифицирована поверхность трековых полиэтилен-терефталатных мембран, используемых для очистки воды [17]. Полученные мембраны с отрицательно

заряженной поверхностью по данным измерения краевых углов смачивания характеризуются существенно более высокой степенью гидрофильности поверхности по отношению к немодифицированным мембранам [17].

Таким образом, был разработан метод получения пленкообразующих ионогенных олигоэфируретан-силсесквиоксанов, которые содержат в органической составляющей силсесквиоксанового ядра олигомерный гибкий блок с концевыми ионогенными группами различной химической природы. Показано, что наличие олигомерного гибкого блока существенным образом влияет на свойства синтезированных соединений.

Литература

1. Kicelbick G. // Progress in polymer sci. – 2003. – **28**, № 1. – P. 83-114.
2. Phillipps S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. – 2004. – **8**, № 1. – P. 21-29.
3. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Полімер. журн. – 2005. – **27**, № 1. – С. 3-12.
4. Mori H., Lanzendyrfer M.G., Myller A.H.E., Klee J.E. // Macromolecules. – 2004. – **37**, № 14. – P. 5228-5238.
5. Mark J.E. // Accounts Chem. Res. – 2006. – **39**, № 12 – P. 881-888.
6. Cheng G., Vautravers N.R., Morris R.E., Cole-Hamilton D.J. // Org. biomol. Chem. – 2008. – N.6. – P. 4662-4667.
7. Kim B.S., Mather P.T. // Polymer. – 2006. – **47**, № 17. – P. 6202 – 6207.
8. Lee W., Ni S., Deng J. // Macromolecules. – 2007. – **40**, № 3. – P. 682 – 688.
9. Клименко Н.С., Гуменная М.А., Шевчук А.В., Бойчук В.В., Снегир С.В., Покровский В.А., Шевченко В.В. // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 132-138.
10. Гуменная М.А., Шевчук А.В., Бойчук В.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Доп. НАН України. – 2007. – № 10. – С.127-133.
11. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 2006. – **48**, № 12. – С. 2111-2121.
12. Гомза Ю.П., Близнюк В.Н., Гуменная М.А., Шевчук А.В., Клименко Н.С., Шевченко В.В. // Доп. НАН України. – 2008. – № 10. – С. 142-147.
13. Клименко Н.С., Гуменная М.А., Шевчук А.В., Дордий Н.К., Шевченко В.В. // Доп. НАН України. – 2008. – № 12. – С. 117-121.
14. Bliznyuk V.N., Tereshchenko T., Gumenna M.A., Gomza Yu.P., Shevchuk A.V., Klimenko N.S., Shevchenko V.V. // Polymer. – 2008. – Vol. 49. - P. 2298-2305.
15. Шевченко В.В., Гуменная М.А., Шевчук А.В., Гомза Ю.П., Клименко Н.С., Бойчук В.В. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. – 2009. – **51**, № 2. – С. 337-346.
16. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Клименко Н.С. // Теорет. и эксперим. химия. – 2011. – **47**, № 2. – С. 67-91.
17. Гуменная М.А., Шевчук О.В., Вакулук П.В., Вортман М.Я., Клименко Н.С., Бурбан А.Ф., Шевченко В.В. // Наукові записки НаУКМА – 2007. – Т. 66. – С. 3-7.

Поступила в редакцию 17 октября 2012 г.

Поліедральні олігомерні силсесквіоксани, які містять олігомерний блок з кінцевими іоногенними групами в органічному обрамленні

О.В. Шевчук¹, Н.С. Клименко¹, М.А. Гуменная¹, П.В. Вакулюк², В.В. Шевченко¹

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Національний університет «Києво-Могилянська академія»

2, вул. Г. Сковороди, Київ, 04655, Україна

На основі суміші поліедральних олігомерних силсесквіоксанів (POSS-M) були отримані сегментовані іоногенні олігоетеруретансилсесквіоксани (POSS-OU) розгалуженої будови, які містять як органічне обрамлення силсесквіоксанового ядра олігоетеруретанові та олігоетеруретансечовинні фрагменти з кінцевими іоногенними групами. Досліджено будову і фізико-хімічні властивості отриманих сполук.

Ключові слова: функціоналізація, олігоетеруретансилсесквіоксани, іонна провідність.

Polyedral oligomeric silsesquioxanes with contain oligomeric block with terminal ionic groups in organic shell

A.V. Shevchuk¹, N.S. Klimenko¹, M.A. Gumenna¹, P.V. Vakuliuk², V.V. Shevchenko¹

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²National University of "Kyiv-Mohyla Academy"

2, G. Skovoroda str., Kyiv, 04655, Ukraine

The segmented ionic oligoetherurethanesilsesquioxanes (POSS-OU) of branched structure on the base of the mixture of polyedral oligomeric silsesquioxanes (POSS-M) were synthesized. These compounds have as organic shell of oligoethersilsesquioxane nuclear oligoetherurethane and oligoetherurethanurea fragments with the terminal ionic groups. The structure and physico-chemical properties of received compounds were studies.

Key words: functionalization, oligoethersilsesquioxanes, ionic conductivity.