

СВЕРХРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЫ – НОВЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЭРОГЕЛЕЙ

Мигулин Д.Н.¹, Мешков И.Б.¹, Темников М.Н.^{1,2}, Эльманович И.В.¹, Пигалева М.А.¹, Жильцов А.С.², Василенко Н.Г.¹, Галлямов М.О.², Музафаров А.М.^{1,2}

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН (ИСПМ РАН), Москва, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва, Россия*
aziz@ineos.ac.ru

Введение

Одними из наиболее перспективных материалов, обладающих высокими теплоизоляционными характеристиками, являются аэрогели, представляющие собой пористый ультралегкий наноматериал, обладающий комплексом уникальных свойств.

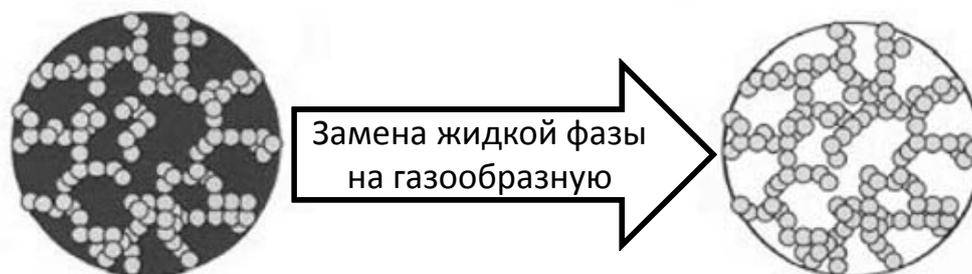


Рисунок 1 – Схема формирования аэрогелей

Аэрогели получают на основе полимерного геля, в котором жидкая фаза полностью заменена газообразной с сохранением его структуры (Рис. 1) [1, 2]. Они обладают рекордно низкой плотностью и демонстрируют ряд уникальных свойств, таких как низкая теплопроводность ($\sim 0,01$ Вт/мК), высокая пористость ($\sim 99\%$), высокой прозрачность (90 %) в видимой области, высокой удельная поверхность ($1,000$ м²/г), низкая диэлектрическая постоянная ($\sim 1,0-2,0$) и низкий показатель преломления ($\sim 1,05$). Однако, при всей уникальности данного материала, его применение долгое время ограничивалось рядом имеющихся недостатков: чрезмерную хрупкость и низкие механические свойства, а также гидрофильность традиционных чисто кремнеземных аэрогелей [3]. Кроме того, относительно высокая стоимость их производства и сложность получения крупных образцов в первую очередь из-за необходимости сверхкритической сушки, снижает привлекательность таких материалов.

В последнее время были изучены варианты улучшения механических свойств аэрогелей, заключающиеся преимущественно во введении дополнительных компонент (чаще всего полимерных). Композитные аэрогели полученные, например, с добавлением поливинилпиридина [4], эпоксидных [5], стирольных [6] и диизоцианатных [7] сшивающих агентов, реагирующих с силанольными группами на поверхности кремнеземного скелета, при трехкратном увеличении плотности показали трехсоткратное повышение прочности. Одновременно была решена и другая проблема: композитные аэрогели не требовали сверхкритической сушки благодаря своим механическим свойствам, а также были более гидрофобными.

Другой подход к получению менее хрупких аэрогелей состоит в понижении функциональности алкоксисилильных прекурсоров, используемых при формировании первичного геля. Двухстадийный кислотно-основной золь-гель процесс на основе метилтриметоксисилана позволил получить гибкие (сжимаемость до 60 %) и супергидрофобные (угол смачивания 164°) аэрогели [8, 9]. Необходимо отметить, что при таком подходе достоинством является не только снижение хрупкости и повышение гидрофобности продукта, но и отсутствие в производственной цепочке хлорсилильных продуктов и соответственно агрессивных хлоридных отходов, что отвечает современным тенденциям по внедрению концепций «зеленой» химии и снижению общей экологической напряженности химико-технологических процессов.

Основной идеей данной работы является замена мономерных прекурсоров для формирования аэрогелей на полимерные. Настоящий подход имеет неоспоримые преимущества: в частности появляется возможность дифференцировать по времени стадии гидролиза и собственно формирования геля, и, как следствие, тонко регулировать свойства целевого аэрогеля на стадии синтеза и модификации структуры исходного полимера – сверхразветвленного полиалкилсилсесквиоксана. Ранее было показано, что применение так называемого «полимерного» подхода к синтезу и модификации гибридных органо-неорганических объектов на основе сверхразветвленных полиалкоксисилоксанов позволило получить целую серию полностью охарактеризованных модифицированных кремнеземных наночастиц с различной природой внешнего слоя [10], а также продемонстрировать последовательные качественные изменения свойств этих объектов, определяемых методом синтеза [11]. Идеология данной работы заключается в распространении разработанных ранее методов синтеза гибридных объектов на получение новых полимерных прекурсоров, сверхразветвленных полиалкилсилсесквиоксанов и их сополимерных модификаций, путем замены тетраэтоксисилана на алкилтриалкоксисиланы с последующим формированием аэрогелей на их основе.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

Микрогранулированный гидроксид натрия (Химмед, Россия), ацетил хлорид (Акрос, Россия) использовались без дополнительной очистки. Гексан, толуол, пиридин (Химмед, Россия) предварительно осушались перегонкой над CaH_2 . Винилтриэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, гексаметилдисилоксан, тетраметилдивинилдисилоксан, тетраметилдисилоксан и триметилхлорсилан (Sigma-Aldrich, США) перегонялись непосредственно перед использованием. Уксусная кислота (Sigma-Aldrich, США) осушалась перегонкой над P_2O_5 .

^1H ЯМР спектры записывались на спектрометре Bruker AC-250 (Германия) при 250 МГц; ^{13}C , ^{29}Si ЯМР спектры записывались на спектрометре Bruker Avance II-300 (Германия) при 75,5 МГц для ядер ^{13}C и 59,6 МГц для ядер ^{29}Si . Химические сдвиги даны в ppm и скорректированы относительно сигналу примеси недеирированного хороформа ($\delta = 7,25$ ppm) для ^1H ЯМР; дейтерированного хлороформа ($\delta = 77,00$ ppm) для ^{13}C ЯМР; тетраметилсилана ($\delta = 0,00$ ppm) для ^{29}Si ЯМР.

Гель-проникающая хроматография проводилась на хроматографе, состоящем из насоса высокого давления СТАЙЕР 2 (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектора Smartline RI 2300 (KNAUER, Германия), термостата JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Условия: 40°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), элюент – NUA или толуол (1,0 мл/мин), колонки с феногелем (Phenomenex, США) $300 \times 7,8$ мм, размер частиц 5 мкм (размер пор 10^3 , 10^4 Å). Обсчет и обработка результатов выполнялись с помощью программного обеспечения Мультихром 1,6 ГПХ (Амперсанд, Россия).

ИК-спектры записывались на спектрометре Bruker Equinox 55/S (Bruker, США). Условия: разрешение 4 см^{-1} , число сканирований – 100, растворы в CCl_4 .

ГЖХ-анализ проводился на хроматографе Кристалл 500.2 (Хроматэк, Россия) при $50\text{—}280 \text{ }^\circ\text{C}$, $20^\circ/\text{мин}$; детектор – катарометр, колонки ($2 \text{ мм} \times 2 \text{ м}$) с 5 % SE-30 стационарной фазой, нанесенной на Chromaton-N-AW-HMDS, газ-носитель – гелий (30 мл/мин). Обсчет и обработка результатов выполнялись с помощью программного обеспечения Хроматэк аналитик 2.6 (Хроматэк, Россия).

Синтез сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана

К метилтриэтоксисилану (1069,8 г; 6,0 моль) добавляли гидроксид натрия (80 г; 2,0 моль). Смесь выдерживали при интенсивном перемешивании при комнатной температуре до полного растворения гидроксида натрия. Полученный метилдиэтоксисилоксанолат натрия (344 г) вакуумировали при 1 мбар, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы и затем растворяли в 1 л толуола.

К полученному раствору добавляли безводную уксусную кислоту (120 г; 2,0 моль). Реакционную массу перемешивали в течение 24 ч, после чего фильтровали, сушили и вакуумировали при 1 мбар. Выход сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана составил 87 %.

^1H -ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ): 0,02–0,22 (м, 3H, Si-CH₃); 1,16–1,29 (м, 3H, Si-O-CH₂-CH₃); 3,74–3,94 (м, 2H, Si-O-CH₂-CH₃).

Синтез сверхразветвленного поливинилэтоксисилоксана осуществлялся аналогично (выход, 90 %).

^1H -ЯМР (250 МГц, CDCl_3 , δ): 1,16–1,29 (м, 3H, Si-O-CH₂-CH₃); 3,74–3,94 (м, 2H, Si-O-CH₂-CH₃); 5,80–6,19 (м, 3H, Si-CH=CH₂).

^{29}Si -ЯМР (59,6 МГц, CDCl_3 , δ): -82,4; -80,9; -79,3 ((-SiO)₃Si-CH=CH₂); -74,1; -72,9; -72,4 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{SiO})_2$ Si-CH=CH₂); -66,1; -65,7 (($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)₂SiO-Si-CH=CH₂)).

Получение наногелевых полициклических производных

К раствору 5 г сверхразветвленного полиметил- или поливинилэтоксисилоксана в 560 мл ТГФ при перемешивании прикапывали смесь 10 г воды и 0,05 мл концентрированной соляной кислоты при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Реакционную массу перемешивали до полного исчезновения полос поглощения, характерных для связей C–N в ИК-спектрах отобранных и упаренных образцов. Полученный прозрачный бесцветный раствор гидролизата перемешивался при кипячении с постоянной отгонкой азеотропной смеси ТГФ–этанол–вода в течение 8 ч. После полного удаления этанола и воды стабильное наногелевое полициклическое производное хранилось в виде 3 %-го раствора в ТГФ.

Получение гелей

В реактор высокого давления помещали 2 мл 3 %-го раствора наногелевого полициклического производного, герметизировали и помещали в сушильный шкаф с предварительно установленной температурой $150 \text{ }^\circ\text{C}$. По прошествии 5 ч и последующего охлаждения полученный гель извлекался из реактора.

Обсуждение результатов

В соответствии с условиями Флори [12] для получения сверхразветвленного полиорганозтоксисилоксанов необходимо использовать мономер АВ₂-типа. Для этих целей одна этокси-группа (В) в исходном органотриэтоксисилане замещается на функциональную гидроксильную (А) посредством взаимодействия соответствующего органотриэтоксисилана с гидроксидом натрия с образованием промежуточной натриевой соли [13]. В дальнейшем моноватриевое производное подвергается нейтрализации эквимолярным количеством уксусной кислоты в толуольном растворе, что приводит к получению гидроксидиорганосилана. Главным преимуществом данного подхода является возможность проведения *in-situ* гетерофункциональной поликонденсации с образованием, согласно принципам Флори, сверхразветвленного

полиорганэтоксисилоксана в режиме «one pot», что резко повышает технологическую эффективность процесса.

Таким образом, общая схема синтеза сверхразветвленных полиорганэтоксисилоксанов состоит из двух последовательных стадий: синтеза моновалентной соли органодиалкоксисилана и ее нейтрализации уксусной кислотой с образованием соответствующего органодиэтоксисиланола – мономера АВ₂ типа, который в дальнейшем конденсируется и формирует целевой продукт (Рис. 2).

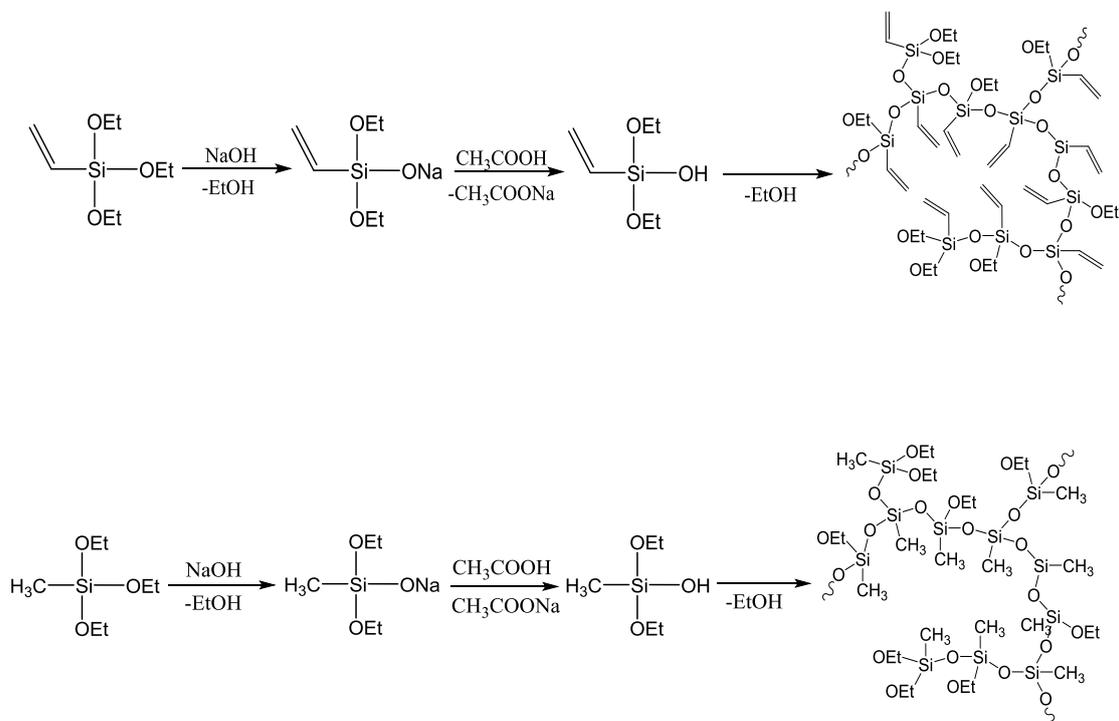


Рисунок 2 – Схема синтеза сверхразветвленных полиорганэтоксисилоксанов

Данные ГПХ (Рис. 3) демонстрируют достаточно узкое молекулярно-массовое распределение полученных сверхразветвленных полимеров, с $M_w = 800$ и 700 г/моль и коэффициентом полидисперсности 1,5 и 1,2 для полиметил- и поливинилэтоксисилоксана, соответственно.

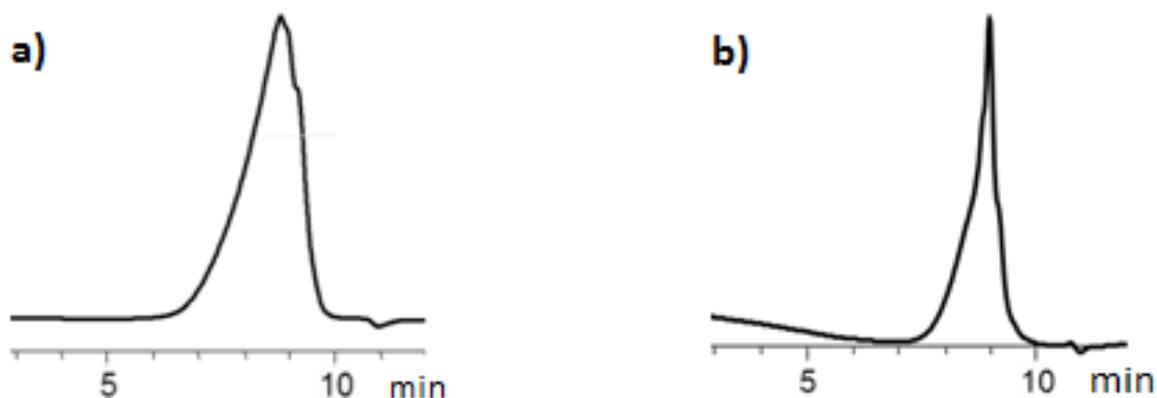


Рисунок 3 – Кривые ГПХ сверхразветвлённого полиметил- (а) и поливинилэтоксисилоксана (b)

Соотношения интегральных интенсивностей протонных сигналов (Рис. 3) спектра ¹H-ЯМР полиорганэтоксисилоксана показывают, что конденсация натриевого

производного в присутствии уксусной кислоты является носит гетерофункциональный характер и протекает только через реакцию между этокси- и гидроксильными группами, генерируемыми в ходе нейтрализации соответствующих солей, что соответствует условиям Флори.

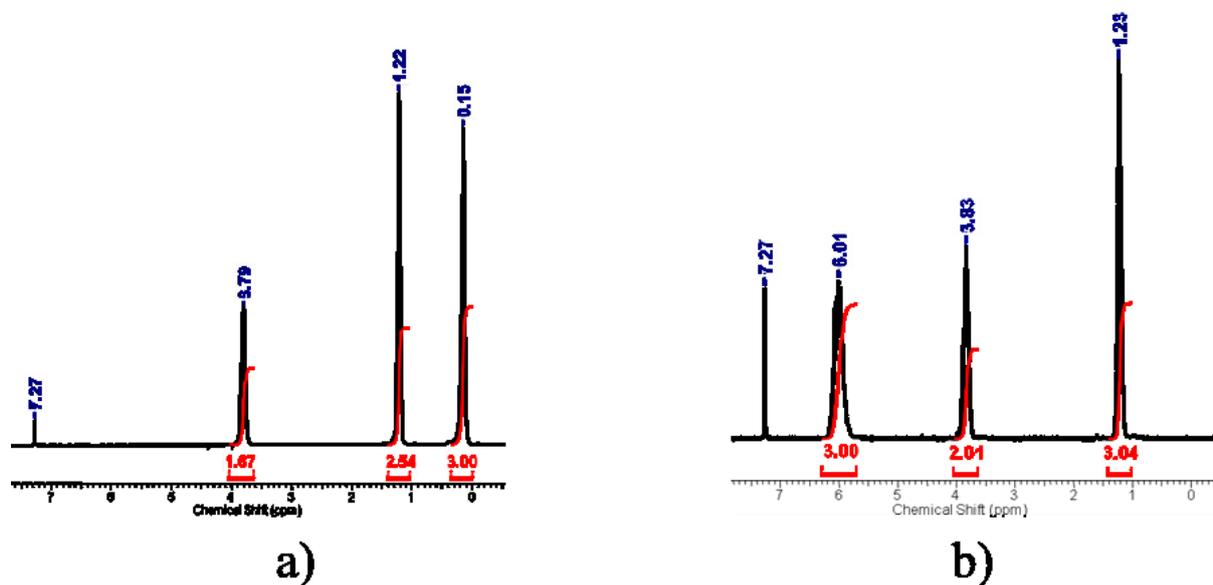


Рисунок 4 – Спектры ^1H -ЯМР сверхразветвленного полиметил- (а) и поливинилэтоксисилоксана (b)

Присутствие остаточных гидроксильных групп в структуре сверхразветвленного полиорганосилесквиоксана подтверждалось при помощи ИК-спектроскопии по наличию полос поглощения в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. Количественный анализ осуществлялся посредством блокирования продуктов диметилвинилхлорсиланом в случае полиметилсилесквиоксана и триметилхлорсиланом в случае поливинилсилесквиоксана. Количество силанольных групп рассчитывалось на основе соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов, соответствующих метильным и винильным группам, и составило 7 % мол.

На Рис. 5 представлен спектр ^{29}Si -ЯМР синтезированного сверхразветвленного поливинилэтоксисилоксана. Добавление ацетилацетоната хрома(III) позволило получить данные по соотношению различных силоксановых звеньев в структуре синтезированных полимеров.

Как правило, сверхразветвленные полимеры, полученные в условиях Флори из мономера AB_2 типа, состоят из линейных (L) с одной непрореагировавшей функциональной группой; дендритных (D) – без функциональных групп и терминальных (T) звеньев с двумя функциональными группами. Ранее в целом ряде работ [14, 15] была продемонстрирована эффективность использования ацетилацетоната хрома(III) с целью проведения количественного анализа при помощи ^{29}Si -ЯМР спектроскопии. Таким образом, соотношение интегральных интенсивностей сигналов на спектрах позволило оценить относительные количества линейных, терминальных и дендритных звеньев.

Для описания молекулярной структуры синтезированных полимерных продуктов использовалась степень разветвленности, рассчитанная по формуле $DB = \frac{D+T}{D+L+T}$ [16], где D, L и T – относительные количества дендритных, линейных и терминальных звеньев.

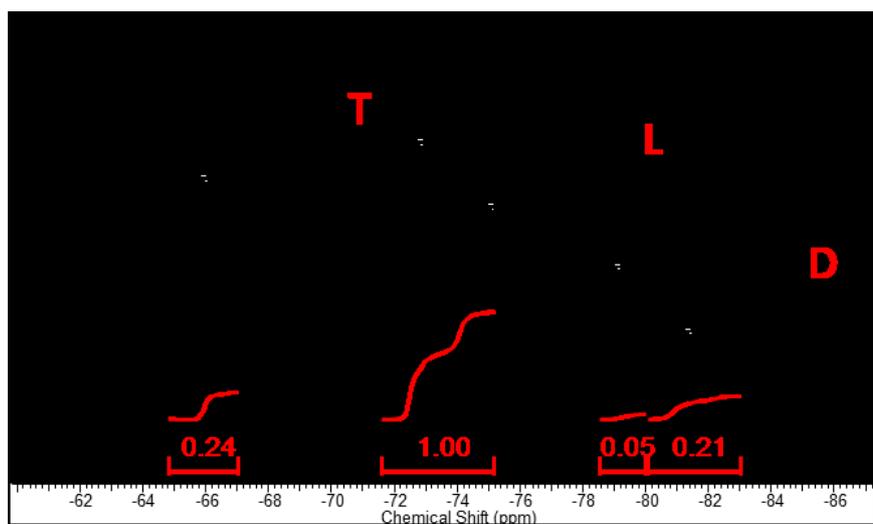


Рисунок 4 – Спектр ^{29}Si -ЯМР сверхразветвлённого поливинилэтоксисилоксана

Степень разветвленности является одной из наиболее важных характеристик сверхразветвленной молекулярной структуры. Она определяет такие физико-химические свойства, как гидродинамический радиус, величина свободного объема, температура стеклования, способность к инкапсуляции, механическая прочность, а также вязкость растворов и расплавов. В то время как степень разветвленности идеальных дендримеров равняется единице, для сверхразветвленных полимеров с менее идеальной структурой и значительно большим показателем полидисперсности, полученных из мономеров AB_2 типа, обычно характерны значения менее 0,5 [16]. В случае синтезированного поливинилэтоксисилоксана эта величина составила 0,33, что говорит о присутствии избыточного количества линейных структурных фрагментов и, в соответствии с этим, большого количества оставшихся функциональных групп.

Таким образом, методом «one pot» получены сверхразветвленные полиметил- и поливинилэтоксисилоксаны, обладающие узким молекулярно-массовым распределением, $\text{MW} \sim 800$, степенью разветвленности порядка 0,3 и содержащие большое количество функциональных алкокси-групп и небольшое количество остаточных гидроксильных групп.

Благодаря своей высокой функциональности синтезированные сверхразветвленные полиорганосилоксаны могут быть подвергнуты дальнейшей конденсации, в ходе которой их ациклическая структура может быть легко переведена в сшитую полициклическую структуру полиорганосилесквиоксана, являющуюся по сути наногелевой частицей (Рис. 6). В зависимости от условий реакции степень сшивания может быть различна, и соответственно могут быть получены как плотные сетчатые структуры, так и менее сшитые набухающие сетки наноразмеров. Формирование макро-, микро или наногеля может определяться разбавлением реакционной системы [11].

Для получения стабильных наногелевых структур конденсацию проводили в довольно разбавленных растворах в ТГФ ($\sim 3\%$ мас.). Сам процесс представляет собой 2 последовательные стадии: на первой происходит гидролиз остаточных этокси-групп, на второй – при повышенной температуре и постоянной отгонке азеотропной смеси вода-этанол-ТГФ для смещения равновесных процессов в сторону продукта – внутримолекулярная конденсация образовавшихся силанольных групп. Процесс контролировался при помощи отбора проб, анализируемых методом ^1H -ЯМР

спектроскопии, и проводился до полного исчезновения сигналов протонов этокси- групп.

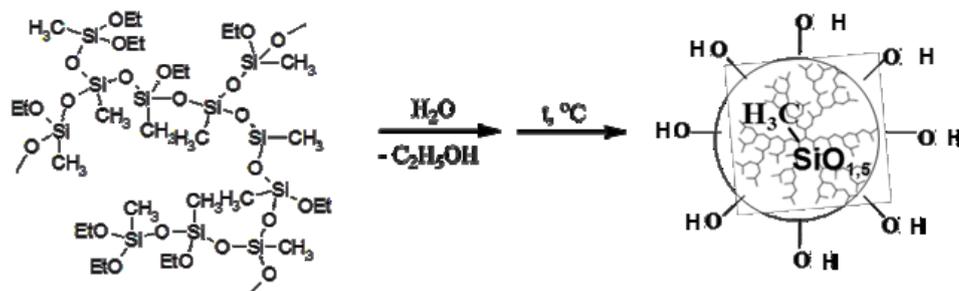


Рисунок 6 – Схема синтеза полиметилсилесквиоксановых наногелей

При этом продукты оставались полностью растворимыми в безводных органических растворителях за счет сольватации сетчатой молекулярной структуры. Синтезированные таким образом так называемые молекулярные силиказоли в полимерных терминах представляли собой полициклический полимер – аналог микрогеля, но в нанометровых масштабах – т.е. наногель. полученные силиказоли можно рассматривать как новую форму кремнезема, обладающую молекулярной структурой, в отличие от большинства известных форм кремнезёмов, являющихся надмолекулярными образованиями. Это стало возможным благодаря тому, что среди множества одновременно протекающих процессов в ходе синтеза различных форм кремнезёмов были выделены и разделены во времени и в пространстве два основных: формирование молекулярной структуры и внутримолекулярная циклизация. Такое разделение, ставшее возможным благодаря использованию общих синтетических подходов, разработанных для сверхразветвленных систем, и подбору условий для данного конкретного случая, позволило провести оба химических превращения, исключив процессы агрегации или надмолекулярной организации формирующихся молекулярных частиц.

Полученные полимерные продукты представляют собой своеобразные аналоги золь, перевод которых в гели может осуществляться как каталитически, так и термически. Проведенные эксперименты показали, что выдерживание растворов молекулярных силиказолов при 150 °С в течение 5 часов в закрытой автоклавной ячейке приводит к образованию сшитого нерастворимого геля, набухшего в растворителе. Дальнейшее их высушивание в сверхкритическом CO₂ в этой же установке позволяет формировать аэрогели, минуя несколько экономически затратных технологических стадий.

Заключение

В результате проведенных исследований была продемонстрирована возможность получения высоко функциональных сверхразветвленных полиметил- и поливинилэтоксисилоксанов методом «one pot» посредством перевода метил- и винилтриэтоксисиланов в мономеры АВ₂ типа с последующей гетерофункциональной конденсацией последних. Синтезированные объекты обладают достаточно большим количеством линейных структурных звеньев и функциональных групп в объеме макромолекул. Проведение гидролиза и внутримолекулярной конденсации сверхразветвленных продуктов в разбавленных растворах приводит к формированию полициклических сшитых наногелевых частиц, полностью растворимых и стабильных

при хранении. Данные объекты имеют силсесквиоксановую структуру и являются аналогами кремнезёмов с той лишь разницей, что они имеют в каждом структурном звене органические заместители. Использование сверхразветвленных олигомерных или полимерных полиорганэтоксисилоксанов в качестве прекурсоров при получении аэрогелей имеет ряд преимуществ, главным из которых является разделение стадий гидролиза и формирования геля. Кроме того, появляется возможность тонкой регулировки свойств получаемых материалов путем использования широкой гаммы прекурсоров, а также их комбинаций.

Важен также и тот факт, что замена мономерных предшественников предлагаемыми полимерными практически не сказывается на вязкостных характеристиках реакционных растворов: хорошо известно, что в силу глобулярного строения своих макромолекул сверхразветвленные полимеры обладают крайне низкими величинами вязкости в растворах. Использование новых прекурсоров для синтеза аэрогелей позволит регулировать физико-механические свойства материала, повысить прочность и воспроизводимость их свойств. Предлагаемый подход позволяет управлять свойствами целевого аэрогеля на стадии синтеза и модификации структуры исходного полимера – сверхразветвленного полиорганэтоксисилоксана. Это позволит не только существенно сократить (на 50–75 %) количество выделяющихся низкомолекулярных продуктов конденсации, и тем самым повысить эффективность процесса, но и принципиально изменит возможности управления свойствами конечного продукта путем варьирования молекулярных параметров исходных сверхразветвленных структур.

Список литературы

1. S.S. Kistler. *Nature*, 1931, **127**, 741.
2. S.S. Kistler. *Journal of Physical Chemistry*, 1932, **36**, 52–64.
3. K.E. Parmenter, F. Milstein. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **223**, 179–189.
4. B.M. Novak, D. Auerbach, C. Verrier. *Chem. Mater.*, 1994, **6**, 282–286.
5. M.A.B. Meador, E.F. Fabrizio, U.F. Ilhan, A. Dass, G. Zhang, P. Vassilaras, J.C. Johnston, N. Leventis. *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1085–1098.
6. U.F. Ilhan, E.F. Fabrizio, L. McCorckle, D.A. Scheiman, A. Dass, A. Palczer, M.A.B. Meador, J.C. Johnston, N. Leventis. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3046–3054.
7. N. Leventis, A. Palczer, L. McCorckle, C. Sotiriou-Leventis. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2005, **35**, 99–105.
8. A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk. *J. Colloid and Interface Sci*, 2006, **300**, 279–285.
9. K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2008, **48**, 172–181.
10. A.S. Zhiltsov, K.L. Boldyrev, O.B. Gorbatshevich, V.V. Kazakova, N.V. Demchenko, G.V. Cherkaev, A.M. Muzafarov. *Silicon*, 2014, DOI: 10.1007/s12633-014-9229-8.
11. N.V. Voronina, I.B. Meshkov, V.D. Myakushev, T.V. Laptinskaya, V.S. Papkov, M.I. Buzin, M.N. Il'ina, A.N. Ozerin, A.M. Muzafarov. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2010, **48**, 4310–4322.
12. P.J. Flory. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2718–2723.
13. E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov. *Heteroatom Chemistry*, 2006, **17**, 514–541.
14. J. Manfred, E. Rebrov, V. Kazakova, A. Muzafarov, W. Goedel, M. Moller. *Macromol. Chem. Phys.*, 2003, **204**, 1014–1026.
15. S. Altmann, J. Pfeiffer. *Monatshefte fur Chemie*, 2003, **134**, 1081–1092.
16. D. Holter, A. Burgath, H. Frey. *Acta Polym.*, 1997, **48**, 30–35.