

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н.С.ЕНИКОЛОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МЕШКОВ ИВАН БОРИСОВИЧ

ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫЕ НАНОГЕЛИ И КОМПОЗИТЫ НА ИХ
ОСНОВЕ

1.4.7 - Высокмолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., академик РАН

Музафаров А. М.

Москва – 2024

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	14
1.1 Введение	14
1.2 ПМССО наногели	15
1.2.1 Введение.....	15
1.2.2 Получение ПМССО наногелей	16
1.2.3 Изучение строения ПМССО наногелей методами спектроскопии ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{29}Si	26
1.2.4 Изучение самодиффузии ПМССО наногелей в разбавленных растворах толуола	30
1.2.5 Термодинамические свойства ПМССО наногелей.....	34
1.2.6 Реологические характеристики ПМССО наногелей.....	35
1.3 MQ сополимеры.....	49
1.3.1 Введение.....	49
1.3.2 Получение MQ-сополимеров	57
1.3.3 Реологические характеристики MQ-сополимеров.....	73
1.3.4 Характеристическая вязкость растворов MQ-сополимеров	76
1.3.5 Изотермы сжатия монослоев MQ-сополимеров на границе раздела вода-воздух	77
1.4 Возможности применения наногелей.....	81
1.4.1 Введение.....	81
1.4.2 Применение MQ-сополимеров в качестве активного молекулярного наполнителя эластомерных композиций на основе полидиметилсилоксановых жидких каучуков	82
1.4.3 МУРР исследования композитов на основе ПДМС-MQ	104

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	115
2.1 Используемые материалы и оборудование	115
2.2 Синтез ПМССО наногелей	120
2.2.1 Синтез СРПМЭС	120
2.2.2 Синтез ПМССО наногелей.....	120
2.3 Синтез MQ-сополимеров	121
2.3.1 Синтез MQ-сополимера MQ1	121
2.3.2 Блокирование MQ сополимеров диметилвинилхлорсиланом.....	121
2.3.3 Синтез MQ-сополимера MQ2	122
2.3.4 Синтез 1,1,1-триметилтриэтоксидисилоксана.....	122
2.3.5 Синтез MQ-сополимера MQ3	122
2.3.6 Синтез MQ-сополимера MQ4	123
2.3.7 Синтез MQ-сополимера MQ5	123
2.3.8 Синтез MQ-сополимера MQ6	124
2.3.9 Синтез MQ-сополимера MQ7	124
2.3.10 Синтез MQ-сополимера MQ8	124
2.3.11 Синтез MQ-сополимера MQ9	125
2.4 Синтез блокированных каучуков.....	125
2.4.1 Синтез каучука СКТН-А блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом	125
2.4.2 Синтез каучука СКТН-Е блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом	125
2.5 Получение композитов ПДМС-MQ.....	126
ВЫВОДЫ	127

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	129
БЛАГОДАРНОСТИ	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования.

Одной из современных тенденций полимерного материаловедения является использование молекулярных наполнителей. Это позволяет заметно сократить затраты на производство полимерных композиций по сравнению с традиционными с микроразмерными гетерофазными наполнителями. Так, например, при сравнении с традиционным производством силиконовой резины из высокомолекулярного каучука временные затраты сокращаются более чем на два порядка, при этом упрощается технология производства при сопоставимых прочностных свойствах получаемых материалов.

Поэтому новые подходы, позволяющие осуществить такой переход, являются перспективными и востребованными для создания новых материалов, а потому актуальными.

В качестве молекулярных наполнителей для новых материалов используются молекулярные наногели – густосшитые трехмерные молекулярные системы, искусственно ограниченные от перехода в макросетки условиями синтеза или блокирования избыточных функциональностей.

Степень разработанности темы. К моменту постановки задачи были внесены изменения в общую классификацию полимеров по строению основной цепи. Образована группа макромолекулярных нанообъектов, или макромолекула-частиц. В состав этой группы наряду с дендримерами, многолучевыми звездами, плотными полимерными щетками вошли наногели. Эти малоизученные на тот момент объекты проявляли свойства как макромолекул, так и лиофильных коллоидов. По мере синтеза моделей и формулировки критериев, отличающих различные стадии формирования структуры вышеперечисленных объектов, появились представления о том, что объектов, отвечающих понятию наногель, довольно много. Сюда были отнесены молекулярные силиказолы и MQ-сополимеры. Следом за пониманием генетического родства сверхразветвленных

полимеров и наногелей на их основе и подробным исследованием свойств этих объектов встал вопрос об управлении их молекулярными параметрами, конверсией функциональных групп, размерами и функциональностью. В этот момент именно автором этой работы была предложена модель, которая воплощала в себе все элементы необходимые для контролируемого перехода сверхразветвленная макромолекула – наногель, а именно, сверхразветвленный полиметилэтоксисилоксан (СРПМЭС) и продукт его внутримолекулярной циклизации – полиметилсилоксановый наногель. Изучение этой модели и было положено в основу данного исследования.

Цель и задачи работы: Синтез и исследование физико-химических свойств полиметилсилоксановых наногелей, включая полиметилсилсесквиоксановые (ПМССО) наногели как модели для изучения, а также MQ-сополимеры как представители макромолекулярных нанообъектов, имеющих большое практическое значение, и разработка новых молекулярных композитов эластомерной природы на основе полидиметилсилоксана (ПДМС) и молекулярных наполнителей.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи:**

- синтез ПМССО наногелей реакцией гидролитической поликонденсации (ГПК) СРПМЭС в активной среде.
- изучение структуры и свойств ПМССО наногелей совокупностью физико-химических методов анализа как модельных систем, к которым применим термин «наногель».
- получение MQ-сополимеров методом ГПК в активной среде.
- исследование структуры и свойств полученных MQ-сополимеров совокупностью физико-химических методов анализа для установления наногелевой природы этих молекулярных систем.
- использование полученных наногелей для создания эластомерных композиционных материалов и исследование свойств полученных композитов.

Научная новизна полученных результатов.

- Методом ГПК СРПМЭС в активной среде впервые получен представительный ряд ПМССО наногелей с различным соотношением ядро-оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм. По данным элементного анализа происходит увеличение соотношения ядро-оболочка. При этом растет гидродинамический радиус наногелей (от 0,9 до 10,6 нм) и характеристическая вязкость (с 0,014 до 0,09 дл/г).
- Переход от молекулярной структуры к наногелевой впервые проиллюстрирован данными температуры стеклования. Разница T_g для первого и заключительного образца серии превышает 130°C. Таким образом ядро становится более плотным и жестким, что также подтверждается термодинамическими исследованиями и методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).
- Изучение реологии ПМССО наногелей впервые показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °С в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. По характеру течения они являются Ньютоновскими жидкостями. Это, по существу, новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.
- По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, впервые показано: все исследованные образцы имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка, соотношение между которыми позволяет проследить превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля с потерей плавкости, но с сохранением растворимости в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях, позволило

предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как молекулярный композит.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Создан новый тип силоксановых жидкостей на основе ПМССО наногелей – наножидкостей, имеющих принципиально отличный механизм течения в отличие от классических линейных полимеров.

Обосновано и промоделировано на практике значение остаточных гидроксильных групп в составе молекулярного наполнителя для повышения физико-механических параметров композитов на основе ПДМС и MQ сополимеров (ПДМС-MQ).

Объяснено и промоделировано обнаруженное в ходе исследования композитов методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композитного материала ПДМС-MQ.

Разработаны альтернативные традиционным эластомерные композиты на основе ПДМС-MQ, в которых MQ-сополимеры проявляют свою молекулярную природу как гомогенные сшивающие агенты и в избыточных концентрациях являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности традиционно используемым аэросилам, при этом механические свойства композитов достигают значения, аналогичные для наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии.

Методология и методы исследования.

На примере ПМССО наногелей была продемонстрирована эффективность управления свойствами молекулярного наполнителя за счет последовательного изменения соотношения структуры ядро-оболочка при переходе от сверхразветвленного предшественника к наногелю. Полученные результаты были использованы при разработке методов регулирования свойств MQ-сополимеров, включая феноменологическое осмысление формы существования этой молекулярной системы в виде молекулярного композита, с фракциями,

выполняющими роль наполнителя, пластификатора и матричной основы композита в целом. Используя полученные знания и представления, была разработана методология синтеза молекулярных композитов ПДМС-МQ путем смешения компонентов в растворе органического растворителя с последующим его удалением и вулканизацией композиции. Разработана и успешно осуществлена методика последовательной мультифункциональной вулканизации за счет образования полифункциональных разветвляющих узлов и формирования взаимопроникающих сеток. В сотрудничестве с профильными лабораториями изучены физико-механические параметры вулканизатов. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) обнаружено явление упорядочения молекулярного наполнителя в составе композиции путем «пересадения» наногеля ПДМС каучуком.

Положения, выносимые на защиту.

1) Модельный ряд ПМССО наножидкостей в качестве молекулярных композитов по своему композиционному составу и наножидкостей по форме существования и механизму течения, отличающегося от классических полиметилсилоксановых жидкостей.

2) Феноменологическая модель MQ сополимера как композиционного материала, отдельные фракции которого выполняют роль наполнителя, пластификатора и полимерной матрицы.

3) Растворный метод приготовления молекулярных композитов ПДМС-МQ и регулируемые в широких пределах физико-механические параметры новых материалов.

Личный вклад автора. Автор принимал личное участие во всех этапах выполнения работы: от постановки задачи исследования, формирования плана работ, проведения патентного поиска и анализа научно-технической литературы по проблеме, разработки методик синтеза и исследования наногелей, подготовки образцов для исследований до проведения эксперимента, обработки и теоретическом анализе экспериментальных данных, обсуждения результатов и подведения итогов исследования, подготовки публикаций по результатам

исследований. Провел интерпретацию данных различных физико-химических методов анализа синтезированных наногелей, включая данные ЯМР и ИК-спектроскопии, ДСР, ТГА, ДСК, ГПХ, элементного анализа, анализа реологических характеристик.

Степень достоверности результатов исследования. Достоверность полученных результатов подтверждается результатами использования комплекса физико-химических методов анализа, реализованных с применением современных методов и подходов. Уровень достоверности полученных результатов определяется фактом опубликования полученных результатов в профильных изданиях с высоким уровнем «слепого» рецензирования ведущими международными и отечественными экспертами.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 11-ти международных и российских научных конференциях:

1. 6th European silicon days (5-7 September 2012, Lyon, France);
2. XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение», (25 – 27 сентября 2013, Москва, ИНЭОС РАН);
3. 9th International Workshop on Silicon-based Polymers (September 22-25, 2013, Moscow);
4. 8th International Symposium “Molecular Order and Mobility in Polymer Systems” (June 2-6, 2014, St. Petersburg);
5. конференции «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2014», (8-10 сентября 2014, Москва, ИНЭОС РАН);
6. 10-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах» (10-13 ноября 2014, Санкт-Петербург, ИВС РАН);
7. 17th International Symposium on Silicon Chemistry, (3-8 August, 2014, Berlin, Germany);
8. The 5th Asian Silicon Symposium (18–21 October, 2015, LOTTE City Hotel Jeju, South Korea);

9. VI Бакеевской всероссийской с международным участием школьно-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты» (9-14 октября 2016, Москва);
10. 2017 International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, (11 - 13 August, 2017, Jinan, China);
11. Third International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials (25-26 July, 2019, Kiryu City Community Hall, Japan)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 научные работы, в том числе 8 статей в рецензируемых высокорейтинговых научных журналах, рекомендованных ВАК, 11 тезисов докладов в сборниках докладов научных конференций, получены 3 патента РФ.

Статьи:

1. Effect of MQ-copolymer and polymethylsilsesquioxane on thermal and mechanical properties of highly filled polyisoprene / M. V Mironova, G. A. Shandryuk, I. B. Meshkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2021. – Vol. 70. – P. 2200-2207.
2. Viscosity and viscoelasticity of liquid nanoparticles with polymeric matrix / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V Andrianov [et al.] // Physics of Fluids. – 2019. – Vol. 31. – № 8. – P. 83104.
3. Rheological and Relaxation Properties of MQ Copolymers / M. V Mironova, E. A. Tatarinova, I. B. Meshkov [et al.] // Polymer Science, Series A. – 2012. – Vol. 54. – № 3. – P. 177-186.
4. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V Gorodov [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 2848.
5. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V Bakirov, S. V Krasheninnikov, M. A. Shcherbina [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15. – № 48.

6. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 118–132.
7. Molecular liquids formed by nanoparticles / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V. Subbot [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – Vol. 286. – P. 110852.
8. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles / A. I. Amirova, O. V. Golub, I. B. Meshkov [et al.] // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2015. – Vol. 20. – № 3. – P. 268-276.

Патенты:

1. Полисилоксановые композиции и эластомерные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью на их основе / Тарасенков А.Н., Калинина А.А., Хмельницкая А.Г., Тебенева Н.А., Мешков И.Б., Паршина М.С., Агина Е.В., Труль А.А., Безсуднов И.В., Шевченко В.Г., Яблоков М.Ю., Музафаров А.М., Пономаренко С.А., Алпатов Н.О., Ивашкин П.Е. // Патент РФ № RU2767650С1. Опубликовано 18.03. 2022 г.
2. Кремнийорганические наногели с модифицированной поверхностью и способ их получения / Музафаров А. М., Мигулин Д. А., Мешков И. Б., Калинина А. А., Василенко Н. Г. // Патент Патент РФ № RU2565676, опубл. 20.10.2015. Бюл. №29
Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И.Б., Калинина А.А., Городов В.В., Музафаров А.М. // Патент РФ № RU2712558 от 29.01.2020

Объем и структура диссертации.

Основная часть диссертации написана путем сопоставления результатов диссертанта с литературными данными, относящимися к этой области, без выделения их в отдельный раздел. Такая форма выбрана с учетом довольно длительного временного отрезка, в который были получены основные результаты (12 лет), значительного числа публикаций автора (8 статей, 11 тезисов докладов, 3 патента) по выбранной теме, среди которых представлен и обзор литературы с анализом современного состояния в данной области. Таким образом, структура работы состоит из введения, основной части, разделенной на 4 раздела, выводов, экспериментальной части, общего списка литературы, списка используемых сокращений и благодарностей.

ГЛАВА 1. ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1.1 Введение

Термин «наногели» достаточно давно используется в научной литературе для обозначения сшитых полимерных систем, имеющих наноразмеры. Его появление обусловлено развитием представлений о микрогелях, имеющих меньшую размерность [1, 2, 3, 4, 5]. Густосшитые наногели принципиально отличаются от простых наногелей, структура которых практически не определена. Густосшитые наногели — это полициклические пространственные сетчатые структуры, размеры которых искусственно ограничены различными методами: либо большим разбавлением в газовой фазе или в среде органического растворителя, либо добавлением блокирующего агента, останавливающего рост частицы. Более логично было бы называть их наносетками, но со времен классиков полимерной науки, использовавших в своих трудах привычный термин «гелеобразование» вместо неблагозвучного «сеткообразование» [6], все придерживаются этого выбора.

Слово «густосшитые» также принципиально для наногелей, как приставка «сверх» в сверхразветвленных полимерах, подчеркивающая их качественное отличие от просто разветвленных полимеров, или определение «плотные» перед молекулярными щетками или многолучевыми звездами по сравнению с просто звездообразными полимерами. Все эти дополнения обуславливают невозможность отнесения этих особенных объектов к самой общей классификации полимеров по строению цепи и необходимость выделения их в отдельную группу — макромолекулы-частицы или, в других координатах, — макромолекулярные нанообъекты [7, 8, 9]. Впервые необходимость выделения этих объектов в отдельную группу классификации предложили Д. Томалиа и П. Дворнич, однако они обосновывали свое предложение несколькими другими соображениями [10].

В итоге, густосшитые наногели (ГСНГ) относятся к макромолекулярным нанообъектам, имеющим двойственную природу макромолекул – частиц. Примеров таких объектов очень много: молекулярные силиказоли, MQ-сополимеры, полиорганосилсесквиоксаны, поликарбосиланы и т.п. Для диссертационной работы были выбраны 2 типа наногелей – это MQ-сополимеры, как имеющие достаточно широкое практическое применение и ПМССО, на примере которых удобно измерить различные характеристики и понять природу наногелей.

1.2 ПМССО наногели

1.2.1 Введение

ПМССО наногели, как и MQ-сополимеры или родственные им молекулярные силиказоли [11, 12, 13], также имеют сшитое ядро-сетку, но в отличие от последних, имеющих кремнеземную структуру, ядро у них силсесквиоксановое, то есть имеющее Т-структуру, немного более разреженную, чем у Q-структуры. Хорошей иллюстрацией принципиальных различий между кремнеземным и ПМССО ядром является сравнение свойств аэрогелей, аналогичных по химической структуре [14]. Аэрогели из тетраметоксисилана хрупкие, в то время как аэрогели из метилтриалкоксисилана эластичные. Это уникальный и очень наглядный пример, который продемонстрировал тот факт, что и среди густосшитых гелей существует серьезная дифференциация по механическим параметрам. В то время как у образцов сеток, полученных на основе той же пары мономеров без сушки в сверхкритическом CO_2 , такие различия уловить существенно труднее. Возможно поэтому долгое время кремнийорганические аналоги силиказолей отсутствовали несмотря на то, что все необходимые предпосылки для их синтеза появились одновременно. И только глубокий анализ образцов, полученных различными методами, показавший, какое сильное влияние оказывает метод получения на

формирование ядра наногелевых частиц, создал предпосылки для их синтеза и изучения свойств в координатах макромолекула-частица.

1.2.2 Получение ПМССО наногелей

Методы синтеза ПМССО наногелей в целом схожи с методами синтеза силиказолей. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

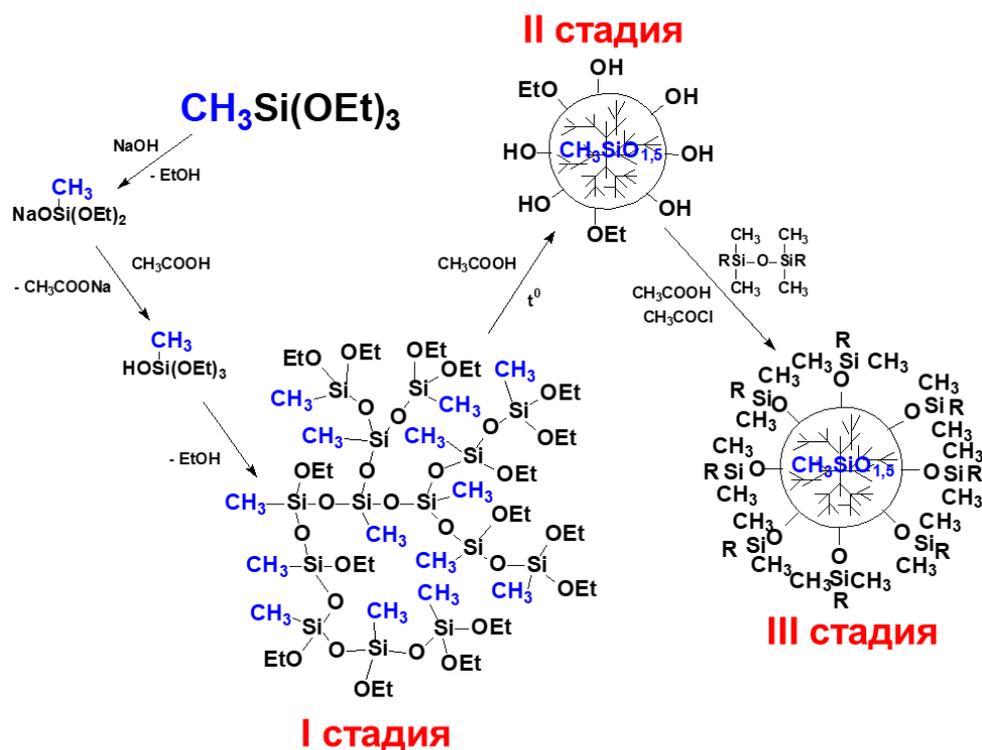


Рисунок 1 – Общая схема синтеза СРПМЭС и ПМССО наногелей

Исходным сырьем служит в данном случае метилтриэтоксисилан, из которого получают его моноалкоксинатровую соль [15]. Далее в реакционную смесь прикапывают уксусную кислоту в эквимольном количестве по отношению к введенной на 1 стадии щелочи. В результате происходит конденсация образующихся силанольных групп, создающая условия для формирования сверхразветвленной структуры.

Из приведенной схемы видно, что практически все промежуточные продукты, за исключением силанола, стабильны и могут быть выделены и охарактеризованы различными методами. Собственно, и силанол может быть

выделен, как это было показано в более сложном случае – триэтоксисиланола [16], поэтому его существование как ближайшего аналога и относительная устойчивость очевидны. Доминирование гетерофункциональной конденсации над гомофункциональной обеспечивается повышенной реакционной способностью алкокси-групп в составе алкоксинатровой соли [15, 17]. Этим же фактом объясняется и резкое замедление роста сверхразветвленной структуры, после исчерпания в реакционной смеси молекул исходной соли. Поэтому размеры и молекулярную массу полимера на стадии сверхразветвленного полимера удастся регулировать в очень ограниченном диапазоне. На рисунке 2 представлена кривая ГПХ СРПМЭС.

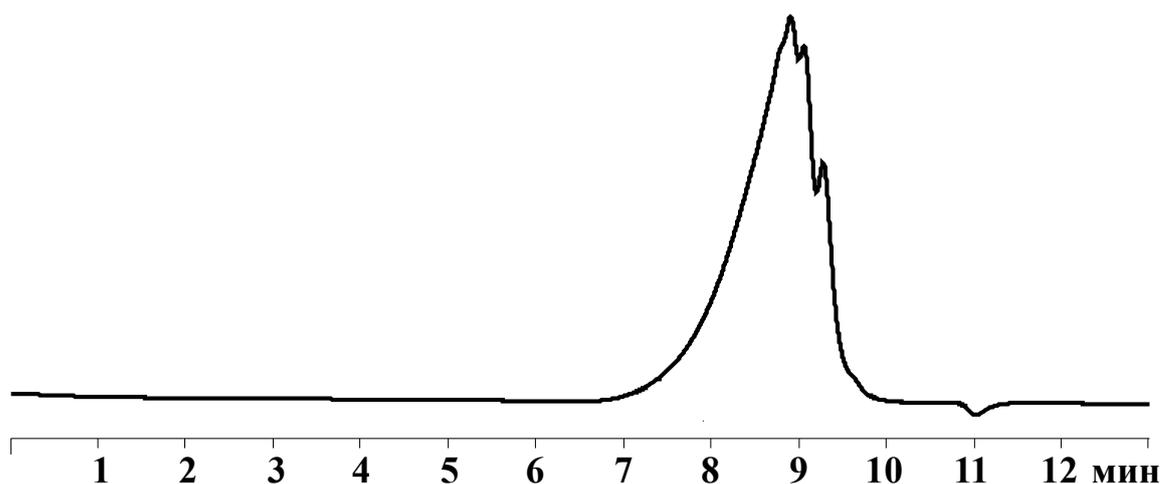


Рисунок 2 – Кривая ГПХ СРПМЭС. $M_N=1437$, $M_W=2371.49$ $M_W/M_N=1.65$

И далее полученный СРПМЭС вводили в реакцию ГПК в активной среде с кипячением в течение определенного времени для образования сшитого ядра и дальнейшим введением блокирующего агента – гексаметилдисилоксана и катализатора – хлористого ацетила для формирования оболочки. В результате был получен целый ряд ПМССО наногелей, отличающихся между собой временем предварительного кипячения, и, следовательно, размерами ПМССО ядра.

На этой стадии формирования наногеля процессы внутримолекулярной циклизации и межмолекулярных взаимодействий протекают в рамках одного и того же химического цикла – каскадного процесса в активной среде [18]. Очень органично в него вписывается и процесс блокирования. Добавление на нужной

стадии монофункционального алкоксисилана или дисилоксана (в каталитическом варианте) приводит к быстрому исчерпанию алкоксигрупп и переводу наногеля в нефункциональное или латентно-функциональное состояние, в зависимости от строения блокирующего агента. На рисунке 3 представлены кривые ГПХ 7 наногелей, отличающихся временем предварительной конденсации.

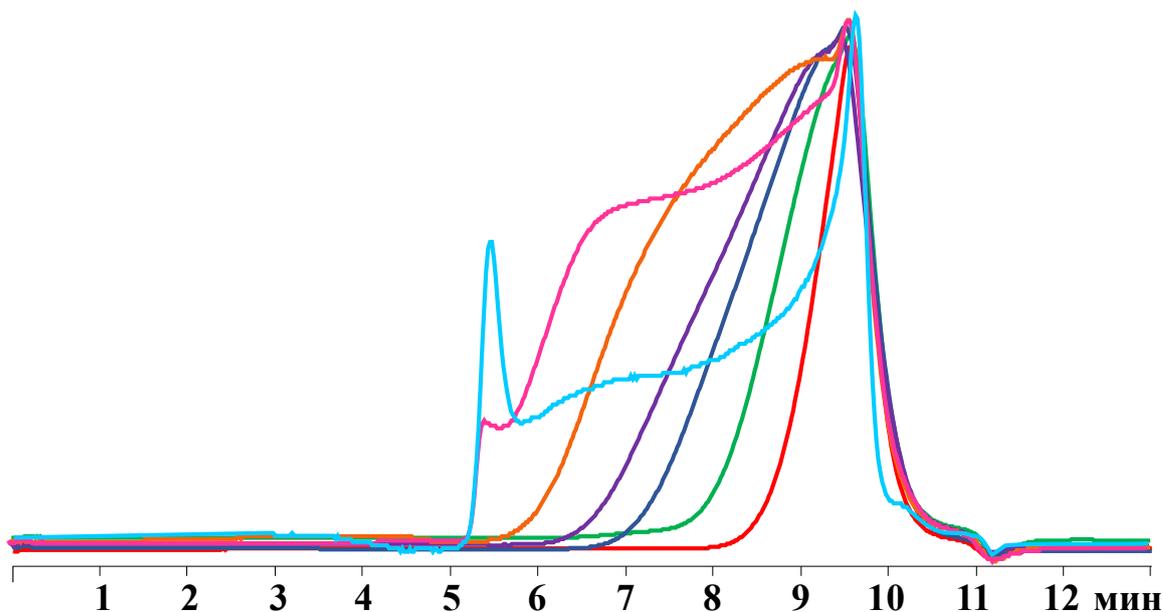


Рисунок 3 –Кривые ГПХ (колонка 500 кД, растворитель – толуол) всех полученных ПМССО наногелей. МТ1 – красный; МТ2 – зеленый; МТ3 – синий; МТ4 – фиолетовый; МТ5 – оранжевый; МТ6 – розовый; МТ7 – голубой

Как видно из рисунка, молекулярная масса и индекс полидисперсности постепенно увеличиваются с увеличением времени конденсации. Образец МТ7 даже имеет большой «зашкал» на этой колонке (500 кД), если его проанализировать на колонке 1000кД, молекулярная масса в крайней левой точке будет также превышать максимальную для этой колонки и составлять около 1,2 миллиона а.е.м.

ПМССО наногель оказался удивительно удобным объектом исследования. В сравнении со своим кремнеземным аналогом процесс формирования ПМССО наногеля протекает существенно медленнее, а в силу меньшей жесткости ядра, образцы, заблокированные по мере развития процесса, дольше сохраняют растворимость, что дает возможность сравнить жесткость кремнеземного и ПМССО ядер практически напрямую по результатам исследования реологии

фракций, сопоставимых по молекулярным массам. Увеличение времени конденсации СРПМЭС перед добавлением избытка блокирующего агента значительно увеличивает температуру стеклования полученного наногеля. При относительно небольших изменениях размеров отношения ядра ($\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$) и оболочки ($(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}$) их значения T_g существенно меняются из-за растущей жесткости формирующихся структур в результате процессов внутримолекулярной циклизации. Исследование характеристической вязкости растворов заблокированных наногелей показало, что наряду с увеличением размеров наногелей происходит увеличение жесткости ядра и преобладание коллоидных свойств по сравнению с молекулярными [19]. Вязкость у самого низкомолекулярного наногеля была $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$. При этом многократное увеличение молекулярной массы образцов привело к росту вязкости всего лишь до $0,09 \text{ см}^3/\text{г}$, что подтверждает правомерность применения к объектам термина «наногель». Исследование этой серии наногелей позволило выявить корреляцию между временем конденсации, составом структуры макромолекул и молекулярными, оптическими характеристиками и характеристиками раствора.

Гидродинамические радиус R_h макромолекул оценивали по динамическому светорассеянию. Поскольку не было выявлено его зависимости от концентрации раствора, значения R_h рассчитывали как среднее по всем концентрациям (последний столбец таблицы 1). Для всех образцов в исследованном диапазоне концентраций асимметрии интенсивности светорассеяния не наблюдалось, а средневесовые молекулярные массы M_w и вторые вириальные коэффициенты A_2 были найдены методом Дебая [20]. Приращение показателя преломления dn/dc измеряли с помощью интерферометра Рэля ЛИР-2 (Россия) по разности оптических ходов световых лучей, прошедших через раствор конечной концентрации и растворителя.

Характеристическую вязкость η измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда (Cannon Instrument Company Inc., США). Время истечения

растворителей t_0 составило 120,6 с для толуола и 155,6 с для гексана. Значения η и константы Хаггинса k' оценивали по методу Хаггинса.

Седиментацию изучали для образца большей молекулярной массы на аналитической ультрацентрифуге MOM-3180 (Венгрия), оснащенной рефрактометрической оптической системой Philpot-Svensson. Скорость вращения ротора составляла 45000 об/мин. Диаграммы седиментации имели одномодальный характер. Коэффициент седиментации s рассчитывали по скорости движения границы седиментации. Экстраполяция s^{-1} к нулевой концентрации дает константу седиментации $s_0 = 9,1$ Зв.

В таблице 1 обобщены результаты исследования этой представительной серии образцов, позволяющие оценить последовательное изменение параметров при переходе от сверхразветвленной структуры к наногелевой.

Таблица 1 – Свойства ПМССО наногелей в зависимости от времени конденсации перед блокированием

№	t , мин	T_g , °C	М:Т	ММ (ГПХ)*	M_w (ДСР)	dn/dc , см ³ /г	d , г/см ³	σ , мН/м	η , дл/г	R_h , нм
МТ1	30	-80,84	1:1,8	M_N : 2300 M_w : 2800 M_w/M_N :1,24	1890	0,1037	1,028	20,5	0,014	0,9
МТ2	60	-77,29	1:2	M_N : 2700 M_w : 4200 M_w/M_N :1,55	1910	0,0999	1,044	19,7	0,015	0,9
МТ3	80	-75,75	1:2,2	M_N : 2800 M_w : 4800 M_w/M_N :1,70	1920	0,0988	1,047	19,4	0,016	0,9
МТ4	160	-51,25	1:2,6	M_N : 3400 M_w : 7000 M_w/M_N :2,06	7500	0,0952	1,087	18,8	0,021	1,4
МТ5	240	-30,13	1:3,1	M_N : 3800 M_w : 10000 M_w/M_N :2,66	25900	0,0923	1,110	16,8	0,025	2,1
МТ6	320	-6,95	1:3,4	M_N : 5700 M_w : 34900 M_w/M_N :6,15	69500	0,0848	1,130	15,3	0,039	2,9
МТ7	600	54,36	1:4,1	M_N : 20700 M_w : 236700 M_w/M_N :11,46	$3,6 \cdot 10^6$	0,0551	1,203	-	0,090	10,6

В таблице: t – время конденсации; T_g – температура стеклования; М:Т – соотношение звеньев М и Т, вычисленное исходя из данных элементного анализа; ММ (ГПХ) – молекулярно-массовые характеристики по данным гелепроникающей хроматографии (ГПХ) (* - для первых шести образцов использовалась колонка 500кД, а для МТ7 – 1000кД, растворитель – везде толуол); M_w (ДСР) – молекулярная масса, вычисленная исходя из измеренного методом ДСР гидродинамического радиуса наногелей; dn/dc – приращение показателя преломления; d – плотность; σ – поверхностное натяжение, измеренное по методу висящей капли (погрешность $\pm 0,2$ мН/м); η – характеристическая вязкость в толуоле; R_h – гидродинамический радиус.

Увеличение времени поликонденсации перед блокированием t приводит к изменению состава и молекулярной массы ПМССО наногелей. На рисунке 4 (а) и (б) представлены зависимости доли звеньев Т, $\omega_T/(\omega_T+\omega_M)$ и молекулярной массы от времени конденсации t (ω_T и ω_M — мольные доли звеньев Т и М в ПМССО соответственно). Видно, что как доля единиц Т, так и молярная масса растут с увеличением времени t .

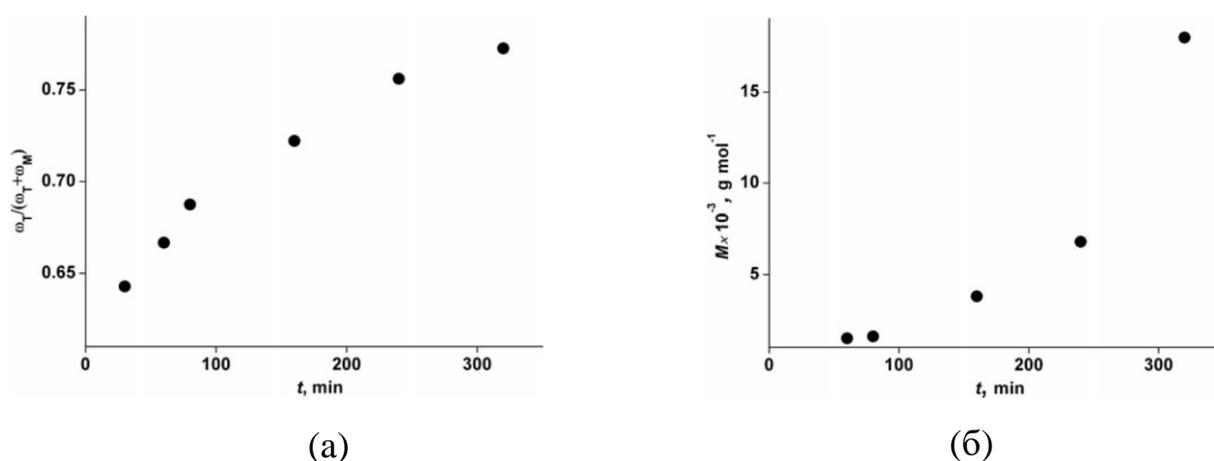


Рисунок 4 – Зависимости доли звеньев Т и молекулярной массы от времени конденсации t

Интересно отметить, что обсуждаемая зависимость с высокой точностью может быть описана экспоненциальными или логарифмическими функциями

$10^{\omega_T/(\omega_T+\omega_M)} \sim t$ (или $\omega_T/(\omega_T + \omega_M) \sim \lg t$ и $\log M \sim t$ (или $M \sim 10^t$), что в некоторой степени отражает традиционную зависимость конверсии функциональных групп от времени поликонденсации. Полученная зависимость наглядно демонстрирует, что процесс блокирования триметилсилильными группами просто закрепляет непрореагировавшие функциональные группы на разных стадиях полициклизации и не вносит никаких искажений в этот процесс.

Увеличение количества звеньев Т в молекулах ПМССО сопровождается изменением свойств раствора последнего. В частности, парциальный удельный объем \bar{v} уменьшается (рисунок 5). Это свидетельствует о росте внутримолекулярной плотности, так как в первом приближении $1/\bar{v} \approx \rho$, где ρ – плотность полимера.

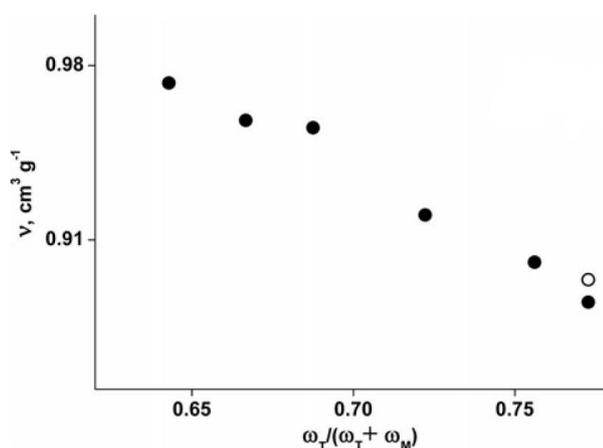


Рисунок 5 –График зависимости парциального удельного объема \bar{v} от содержания Т звеньев. Черные точки – растворитель толуол, белые – гексан

Наблюдаемое поведение можно объяснить увеличением доли более плотных полициклических структур в макромолекулах и, соответственно, числа точек ветвления.

С изменением состава ПМССО изменяется и приращение показателя преломления. На рисунке 6 видно, что dn/dc уменьшается с ростом $\omega_T/(\omega_T + \omega_M)$. Таким образом, увеличение содержания компонента с более низким показателем преломления приводит к уменьшению dn/dc . Экспериментальные точки группируются вблизи прямой линии. Соответственно, для исследованного

полимера принцип аддитивности показателя преломления реализуется с хорошей точностью. Значение dn/dc для гексаметилдисилоксана, взятого как модельное соединение, являющегося единицей М ПМССО наногелей, лежит в основе этой зависимости (рисунок 6).

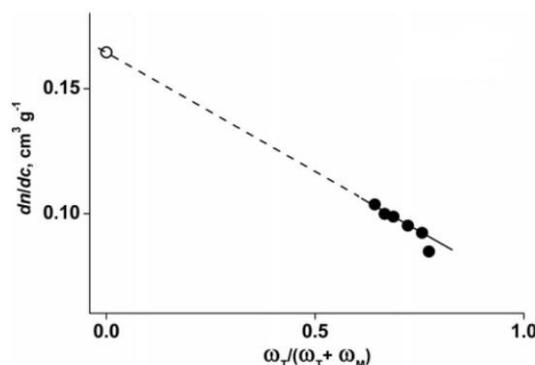


Рисунок 6 – График зависимости приращения показателя преломления от содержания Т звеньев наногелей. Черные точки относятся к наногелям, белая – к ГМДС, как модельному соединению

Уменьшение второго вириального коэффициента A_2 в серии образцов ПМССО отражает ухудшение термодинамического качества раствора. Такое поведение обусловлено ростом как молекулярной массы, характерной для растворов полимеров, так и доли Т-звеньев в макромолекулах наногелей. Вывод о влиянии состава макромолекул согласуется с результатами исследования поведения сверхразветвленных поликарбосиланов в растворе [21, 22, 23]. Замещение концевых групп молекулы поликарбосилана фторированными концевыми группами приводит к ухудшению растворимости. С другой стороны, можно отметить, что широкое варьирование термодинамического качества при нагревании раствора при постоянных условиях, молекулярной массе и структуре полимера не приводило к изменению молекулярных характеристик, а именно характеристической вязкости поликарбосиланов [23].

Гидродинамические характеристики ПМССО наногелей зависят от продолжительности поликонденсации t и, в конечном счете, от состава и молярной

массы полимера. На рисунке 7 представлены молярно-массовые зависимости характеристической вязкости и гидродинамического радиуса макромолекул.

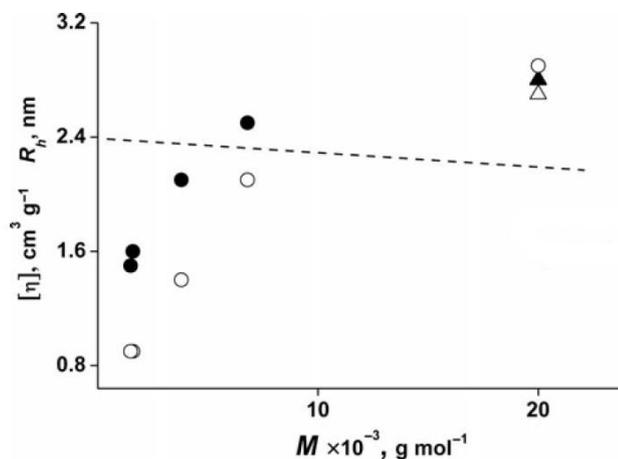


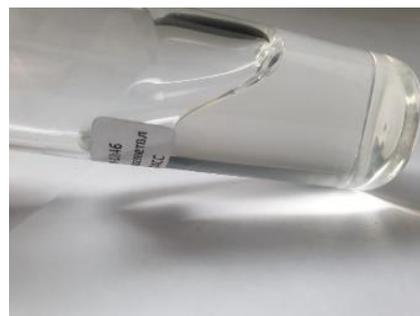
Рисунок 7 – График зависимости характеристической вязкости (черные) и гидродинамического радиуса (белые) от молекулярной массы наногеля. Кружочки – в толуоле, треугольники – в гексане. Пунктирная линия – расчет характеристической вязкости для твердого шара η_{sph}

Видно, что образцы наногелей имеют достаточно низкую характеристическую вязкость. Столь низкие значения η были получены и для других сверхразветвленных полимеров, в частности, для фторированных поликарбосиланов [23] и полифениленгерманов [24].

Полученные образцы в большинстве своем являются прозрачными жидкостями, вязкость которых нарастает по мере увеличения времени конденсации. И, если низкомолекулярные образцы – это легкоподвижные жидкости, то высокомолекулярные образцы, находящиеся уже на «подступах» к макрогелю, представляют собой густые малоподвижные жидкости и напоминают по внешнему виду высокомолекулярные ПДМС, а заключительный образец серии представляет собой порошок. На рисунке 8 представлены фотографии образцов.



MT1



MT4



MT6



MT7

Рисунок 8 – Фотографии образцов ПМССО наногелей при комнатной температуре (MT1 – 30 мин (низковязкая жидкость), MT4 – 160 мин (высоковязкая жидкость), MT6 – 320 мин (практически не текучая жидкость), MT7 – 600 мин (твердый порошок))

Из приведенных данных видно, как последовательно и закономерно растет плотность наногелей и показатель преломления, отражая увеличение размеров ПМССО ядра. Соотношение ядро-оболочка меняется почти в два раза. Особенно наглядно переход от молекулярной структуры к наногелевой проиллюстрирован данными по изменению T_g . Если первые образцы представляют из себя подвижные разветвленные олигомеры с T_g -77°C, то по мере увеличения времени конденсации до блокирования значение T_g достигает 54°C. Разница между фракциями превышает 130°C. И это при минимальных изменениях состава композиции.

Сравнение с аналогичными показателями, полученными для органо-неорганических систем – силиказолей и MQ-сополимеров, показывает разницу между кремнеземным и ПМССО ядрами не менее наглядно, чем это было сделано для аэрогелей. Разница между T_g молекулярных и коллоидных форм в

кремнеземных системах приближалась к 400 °С, т.е. более чем в три раза превышая аналогичную величину для ПМССО систем. Нельзя не отметить и очень удобный для исследования плавный переход макромолекула частица в ПМССО системах, такой что даже типичные коллоидные образцы сохраняют подвижность и являются жидкостями при комнатной температуре. Это позволяет исследовать изменения в их реологических параметрах во всем диапазоне соотношений ядро-оболочка. Кроме того, полученные зависимости прироста показателя преломления от состава ПМССО позволяют определять состав вновь синтезированных ПМССО, не прибегая к сложным методам анализа.

1.2.3 Изучение строения ПМССО наногелей методами спектроскопии ЯМР

^1H , ^{13}C , ^{29}Si

Для изучения строения ПМССО наногелей использовалась спектроскопия ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si . Частоты резонанса спектрометра Bruker Avance III с магнитом 11,7 Тл для этих ядер составляли 500, 125 и 100 МГц, соответственно. В качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ. В качестве стандарта – ТМС. Объектами служили 5 ПМССО наногелей с различными молекулярными массами: МТ1, МТ2 и МТ6. Образцы с наименьшими молекулярными массами по данным ГПХ (МТ1 и МТ2) имели наименьшее распределение молекулярных масс и мономодальное распределение. На рисунке 9 представлены кривые ГПХ всех исследуемых образцов при помощи спектроскопии ЯМР.

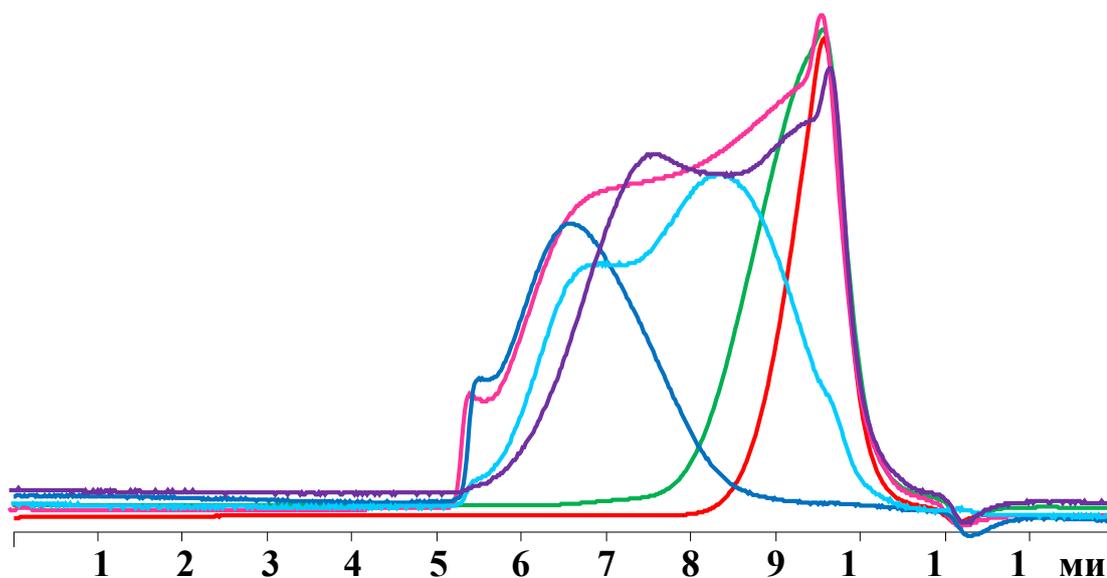


Рисунок 9 – Кривые ГПХ ПМССО наногелей, исследованных при помощи ЯМР:
 МТ1 – красный; МТ2 – зеленый; МТ6 (исходный) – розовый; МТ6_1 –
 фиолетовый; МТ6_2 – голубой; МТ6_3 – синий

Для образцов ПМССО наногелей, имеющих большую молекулярную массу характерно широкое молекулярно-массовое распределение. Для получения информации о строении и подвижности молекул в зависимости от молекулярной массы образец МТ6 не анализировали в исходном виде, а расфракционировали при помощи препаративного ГПХ на 3 фракции: МТ6_1, МТ6_2 и МТ6_3. В качестве растворителя при фракционировании использовали толуол, колонку – Phenogel–500 ($5 \cdot 10^4 \text{ \AA}$). И были исследованы фракции, имеющие более узкое распределение. Значения среднечисловой (M_N), средневесовой (M_w) молекулярных масс, а также индекса полидисперсности приведены в Таблице 2.

Таблица 2 – Интегральные интенсивности линий в спектрах ^{29}Si и молекулярно-массовые характеристики ПМССО наногелей, исследованных методом ЯМР спектроскопии

№	M	T'	T	T+M	T _N	T _R	M _N	M _w	M _w /M _N
MT1	1	0,04	2,2	3,24	1	1,19	2300	2800	1,24
MT2	1	0,11	3,78	4,89	1,54	2,23	2700	4200	1,55
MT6_3	1	0,1	3,61	4,71	1,07	2,55	5000	2300	4,65
MT6_2	1	-	3,21	4,21	1,46	1,75	8600	39000	4,5
MT6_1	1	0,18	4,21	5,39	1,98	2,23	49500	107000	2,17

В структуре исследованных наногелей присутствуют два типа звеньев: силсесквиоксанные, в которых атом кремния образует 3 Si-O-Si связи и одну связь Si-C, и триметилсилильные, в которых атом кремния имеет одну Si-O-Si связь и 3 связи Si-C. Трудность определения структуры с помощью ЯМР связана с тем, что сигналы ядер ^1H и ^{13}C относятся только к метильным группам, имеющим одинаковое ближайшее окружение (кремниевые атомы). Из-за этого положения химических сдвигов разных звеньев наногеля близки друг к другу. Спектры на ядрах ^{29}Si являются наиболее информативными в этой ситуации, так как кремниевые атомы служат точками разветвления структуры, а изотоп обладает самым широким диапазоном химических сдвигов, что позволяет ожидать лучшего разрешения сигналов. Поэтому исходными данными для отнесения линий в спектрах служили химические сдвиги на ядрах ^{29}Si . Были получены обычные спектры ^{29}Si с развязкой от ^1H , спектры DEPT, а также спектры с добавлением ацетилацетоната хрома $\text{Cr}(\text{acac})_3$ в качестве релаксанта. Последние использовались для количественного определения соотношения линий в спектрах. В спектрах ^{13}C и ^{29}Si можно выделить области, принадлежащие T и M звеньям. В области M, наблюдаются более узкие полосы по сравнению с областью T. В спектрах ^1H наблюдается значительное перекрытие линий M и T. Последние также имеют значительно больший диапазон химических сдвигов.

Согласно литературным данным, химические сдвиги в спектрах ^{29}Si обычно следуют простому эмпирическому правилу: с увеличением положительного заряда на атоме кремния химический сдвиг смещается в более отрицательную область (индуктивный эффект). Количество связанных атомов кислорода оказывает наибольшее влияние. Каждая связь Si-O-Si для определённого атома кремния сдвигает линию на 30–40 м.д. в сторону отрицательных химических сдвигов.

Спектры представляли собой набор перекрывающихся линий в диапазонах M (10; 6,5 м.д.) и T (-61; -70 м.д.) для всех исследованных образцов. Также в спектрах присутствуют в незначительном количестве сигналы (-54; -61 м.д.), которые обозначены как T'. Данные сигналы были отнесены к коротким циклическим фрагментам, а также к не полностью конденсированным звеньям T. Область T в наногелях имеет 2 максимума, которые имеют менее выраженный характер по сравнению с идеально разветвленной структурой – дендримерами [25]. Эта область была подразделена на 2 диапазона, которые были отнесены по аналогии с дендримерами 3й и 5й генераций к атомам кремния звеньев T, находящимся вблизи триметилсилильной группы или через одно звено T от нее, (обозначены как T_N) и остальным звеньям T структуре (обозначены как T_R). Граница этих областей была приблизительно равной -66 м.д. для исследованных наногелей. Данные о содержании различных групп в составе ПМССО наногелей приведены в таблице 4. Данные спектроскопии ЯМР высокого разрешения подтверждают их предполагаемую структуру, а также показывают увеличение степени разветвления с ростом молекулярной массы. Химическое строение звеньев наногелей идентично строению звеньев, уже упомянутых выше ПМССО дендримеров. Различия заключаются только в структуре разветвлений.

Важной характеристикой, помимо молекулярной массы и полидисперсности, для разветвленных полимеров является степень разветвления DB . По определению эта величина равна $DB = (D+T)/(D+L+T)$, где, в отличие от другой номенклатуры, упоминавшейся выше, выделенные жирным курсивом символы D , L и T обозначают количество связей с соседними разветвляющимися звеньями: D (дендритные) – 3 связи, L (линейные) – 2 связи, T (терминальные) – 1 связь. Для

линейных молекул DB стремиться к нулю, тогда как для дендримеров эта величина имеет максимальное значение равное 1. Полученные данные об интенсивностях линий в спектрах ^{29}Si не позволяют определить данную величину, поскольку линия T_R соответствует разветвленным звеньям D , а линия T_N может включать как линейные L и концевые звенья T , так и в меньшей степени разветвленные звенья D . Об увеличении степени разветвления качественно можно судить по одновременному увеличению содержания групп $T=T_N+T_R$. Данные, приведенные в таблице 2 показывают, что степень разветвления увеличивается с ростом молекулярной массы.

1.2.4 Изучение самодиффузии ПМССО наногелей в разбавленных растворах толуола

Коэффициенты самодиффузии (КСД) были измерены методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) на спектрометре ЯМР Bruker Avance III с частотой резонанса на ядрах ^1H 400 МГц. Блок ИГМП спектрометра позволяет получать амплитуды градиента до $g=30$ Тл/м. Для получения диффузионных затуханий (ДЗ) использовалась интенсивность линий в спектрах стимулированного спинового эха на ядрах ^1H [25, 26]. Образцами служили разбавленные растворы наногелей в толуоле. КСД для всех образцов были определены в интервале температур 25-80 °С. Были измерены концентрационные зависимости КСД наногелей в растворах толуола при температуре 25 °С.

При измерении КСД методом ЯМР с ИГМП в сверхпроводящих магнитах распространенной проблемой является наличие температурных градиентов вдоль оси образца, которые могут приводить к конвекции. Проблема особенно актуальна в случае образцов с малой вязкостью и температурных измерений. Такое макроскопическое движение в объеме образца приводит к нежелательным артефактам в измерении КСД. Решение данной проблемы мы нашли в использовании ампул с меньшим объемом исследуемого образца. В стандартную ЯМР ампулу с внешним диаметром 5 мм одна в другую помещалось две ампулы

меньшего диаметра с толстыми стенками. Зазор между стенками всех ампул был небольшим (~0.2 мм). Внутренняя ампула с внешний диаметр 2,5 мм и внутренним диаметром 1 мм заполнялась образцом до уровня, необходимого для заполнения зоны однородности реле частоты поля катушки ЯМР спектрометра. Показания термодпары ЯМР спектрометра были откалиброваны при помощи сравнения КСД чистого толуола с известными литературными данными [27].

Полученные результаты для измерений в температурном диапазоне 25-80 °С представлены на рисунке 10.

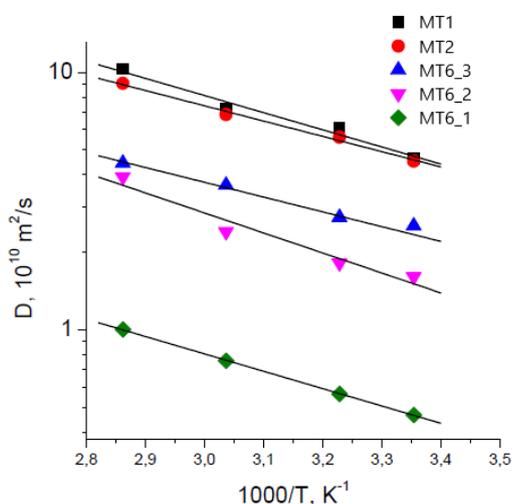


Рисунок 10 – Зависимости КСД ПМССО наногелей от обратной температуры в разбавленных растворах толуола

Значения КСД при 25 °С, а также энергии активации приведены в таблице 6. Концентрации растворов ω были указаны в весовых процентах (грамм полимера/грамм раствора).

Таблица 3 – КСД и энергии активации для ПМССО наногелей в растворах толуола

№	ω , % масс.	D_1 , 10^{-10} , m^2/c	D_2 , 10^{-10} , m^2/c	p_1	p_2	D , 10^{-10} , m^2/c	E_a , кДж/моль	R_h , Å
MT1	0,76	4,61	-	1	0	4,61	12,7	8,46
MT2	0,84	2,77	7,93	0,66	0,34	4,51	11,4	8,64
MT6_3	0,83	0,879	4,75	0,57	0,43	2,53	11,0	15,4
MT6_2	0,9	0,672	2,91	0,58	0,42	1,61	12,6	24,2

MT6_1	0,83	0,467	-	1	0	0,467	12,9	83,5
-------	------	-------	---	---	---	-------	------	------

Из-за наличия полидисперсности ДЗ ПМССО наногелей имеют сложный вид. Для образцов MT1 и MT6_1 ДЗ были описаны одним КСД, в то время как для остальных, использовалось два КСД D_1 и D_2 , доли которых обозначены как p_1 и p_2 в таблице 3. Для примера на рисунке 11 приведены ДЗ для образца MT6_3 при различных температурах.

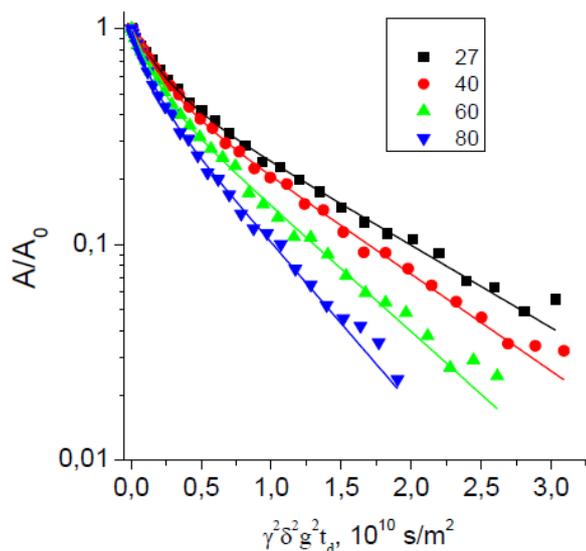


Рисунок 11 – Характерные ДЗ для ПМССО в растворе толуола при различных температурах (пример – образец MT6_3)

Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации при помощи двух КСД. Для описания диффузионных затуханий в случае двух экспонент использовались одинаковые веса при всех исследованных температурах для каждого образца. Сопоставления данных для различных образцов использовался средний КСД (D в таблице 3), вычисленный как сумма КСД компонент ДЗ, умноженных на соответствующие им доли. Значения КСД толуола в исследованных растворах не отличались от КСД чистого толуола в пределах погрешности измерений.

КСД ПМССО уменьшаются с ростом молекулярной массы, как показано на рисунке 12. Изучение температурных зависимостей показывает, что не

обнаруживается существенной корреляции между энергией активации самодиффузии и молекулярной массой. Для большинства исследованных образцов энергия активации несколько выше, чем для разбавленных растворов ПМССО дендримеров [25]. Такое небольшое увеличение энергии активации свидетельствует о компактности наногелей в растворах.

Для средних КСД были определены гидродинамические радиусы согласно формуле Стокса-Эйнштейна: $R_h = kT / (6\pi\eta D)$, где η – вязкость толуола, и построены их зависимости от молекулярной массы. Данные представлены на рисунке 12.

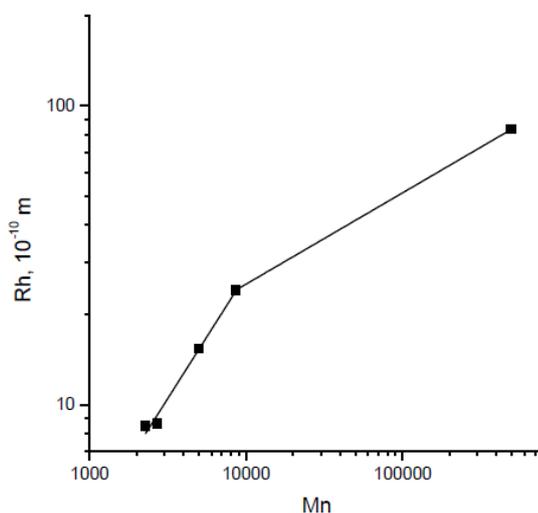


Рисунок 12 – Зависимости средних КСД ПМССО наногелей от молекулярной массы

В качестве молекулярной массы использовалась среднечисловая масса, поскольку данные, представленные в литературе для полидисперсных молекул, показывают, что вклад молекул в средний КСД, определяемый в методе ЯМР с ИГМП, лучше коррелирует с M_N . Зависимость средних КСД ПМССО наногелей от молекулярной массы имеет нелинейный характер в двойных логарифмических координатах. Для большинства изученных образцов зависимость может быть описана степенным законом $R_h \sim M^\beta$ с показателем $\beta = 0,83 \pm 0,06$. Данный показатель характерен для неплотных структур. Увеличение размера с ростом

молекулярной массы заметно замедляется для образца МТ6_1. Изменение по отношению к образцу МТ6_2, имеющего меньшую молекулярную массу, можно охарактеризовать показателем $\beta=0,32$, который близок по значению к аналогичному показателю для дендримеров. Таким образом, можно сделать вывод, что структура ПМССО наногелей становится более плотной с ростом молекулярной массы.

1.2.5 Термодинамические свойства ПМССО наногелей

Для образцов ПМССО наногелей МТ1 и МТ4 были измерены теплоемкости на прецизионном адиабатическом калориметре ВСТ-3 с дискретным нагревом в диапазоне $T = (6 - 350)$ К. В качестве охлаждающих реагентов использовались жидкий гелий и азот.

Испытываемые образцы наногелей охлаждали от комнатной температуры до температуры начала измерений (~ 6 К) при скорости потока $0,01$ К/с. В этих условиях наногели переохлаждаются и замораживаются. Теплоемкости наногелей МТ1 и МТ4 постепенно увеличиваются с повышением температуры. На рисунке 13 приведены их температурные зависимости.

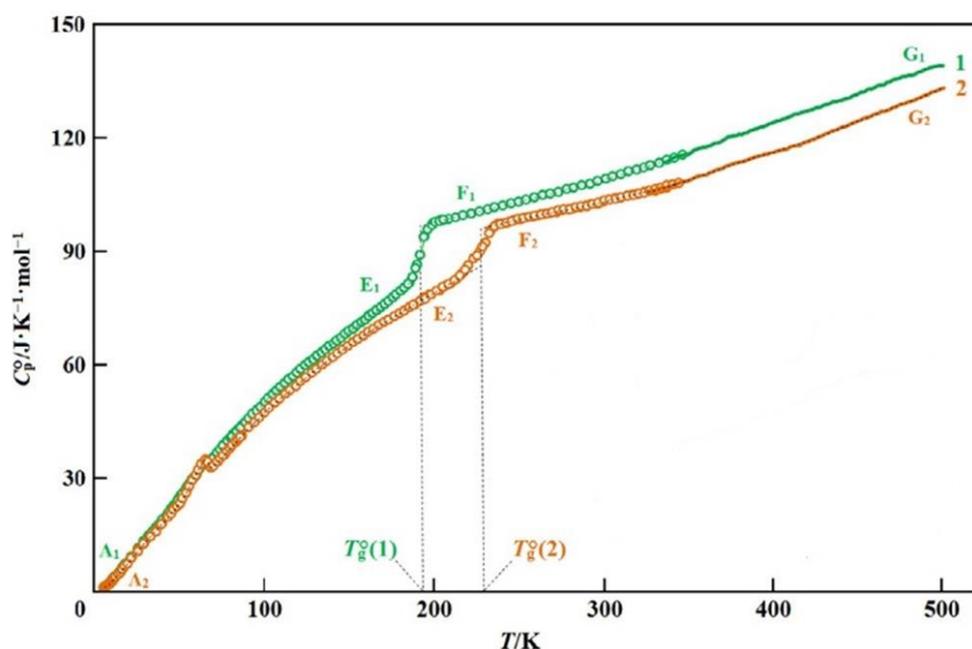


Рисунок 13 – Температурные зависимости теплоемкости наногелей МТ1 (1) и МТ4 (2): A_1E_1 , A_2E_2 – стеклообразное состояние; F_1G_1 , F_2G_2 – расстеклованное состояние; E_1F_1 , E_2F_2 – стеклование; $T_g^o(1)$, $T_g^o(2)$ – температуры стеклования

Исследуемые наногели расстекловывались при нагревании, а стеклование воспроизводилось каждый раз при охлаждении до температуры ниже температуры стеклования T_g^o и при последующем нагреве при новых измерениях C_p^o . Теплоемкости исследуемых соединений плавно и вполне закономерно изменялись с повышением температуры.

Стандартные термодинамические характеристики стеклования исследованных наногелей приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Термодинамические характеристики ПМССО наногелей

Наногель	ΔT , К	T_g^o , К	$\Delta C_p^o(T_g^o)$, Дж/(моль*К)	S^o_{conf} , Дж/(моль*К)	$S^o(0)$, Дж/(моль*К)
МТ1	176-208	192	12,8±0,4	3,3±0,1	3,3
МТ4	210-240	228	9,8±0,3	2,5±0,1	2,5

Как видно из Таблицы 4, температура стеклования T_g^o зависит в основном от молекулярно-массовых характеристик наногелей, что вполне логично, поскольку при росте наногеля и, соответственно, его молекулярной массы, его структура становится «жестче» за счет сшивок, что и становится причиной роста температуры расстеклования. В то же время химическая природа органических заместителей в структуре ядро: оболочка влияет на T_g^o в меньшей степени. Было показано, что жесткость структуры наногелей увеличивается с увеличением их молекулярной массы [28].

1.2.6 Реологические характеристики ПМССО наногелей

Как мы уже упоминали выше, ПМССО наногели являются наноразмерными густо сшитыми полициклическими образованиями, переход которых в сшитые системы бесконечного размера искусственно ограничивается блокирующими

агентами [28]. Число подобных нанообъектов постепенно увеличивается, а главное, многие из ранее известных объектов, имеющих множество практических применений, можно однозначно отнести к этому типу (упомянутые во втором разделе MQ-сополимеры, а также многие элементоорганические системы), а, следовательно, изучение их реологических свойств очень актуально.

Интерес к этим объектам обусловлен еще и тем, что они лежат на границе между полимерами и коллоидными частицами [13, 29]. Термодинамика и фазовое состояние таких систем являлись предметом интенсивных исследований [30, 31, 32], их поведение в растворах были рассмотрены в разделах 1.2.2 – 1.2.4, взаимосвязь между их фазовым состоянием и реологическими свойствами рассмотрены в работе [33]. Эти материалы представляют широкий практический интерес, в том числе для добычи нефти [34], улучшения совместимости полимерных смесей [35], платформы для адресной доставки лекарств [36] и др. Различные аспекты переработки кремнезольей и различные области их применения обсуждались в работе [37].

В данном исследовании для определения реологических свойств были использованы образцы наногелей МТ1, МТ2, МТ4 и МТ5, различающиеся по молекулярной массе и размеру частиц соответственно. Размер образцов определяли с помощью прибора Zeta-Sizer ZS (Malvern Panalytic, Великобритания) с изопропанолом в качестве среды. Исследования, полученных нами образцов проводились под руководством профессора А.Я. Малкина в ИНХС им. А.В.Топчиева РАН. На рисунке 14 представлены графики распределения по размерам исследуемых образцов.

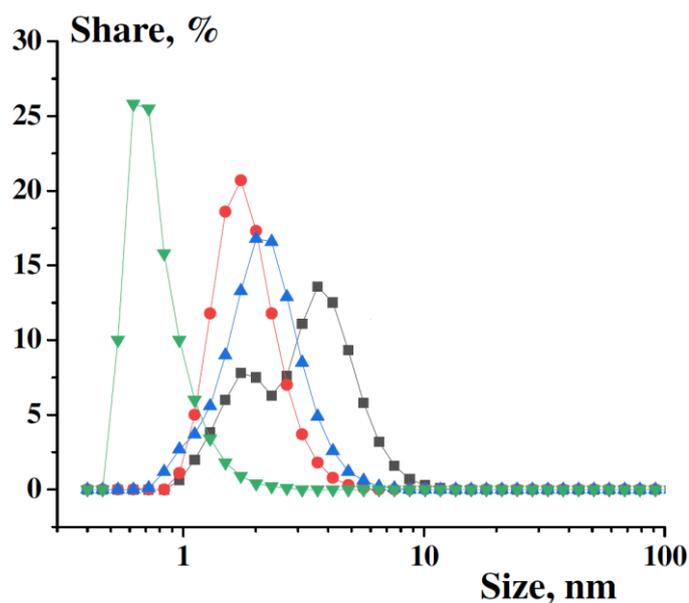


Рисунок 14 – Распределение по размерам исследованных образцов ПМССО наногелей: MT1 – зеленый; MT2 – красный; MT4 – синий; MT5 – черный

Как видно из рисунка, распределение по размерам близко к гауссову, а средний размер дисперсных частиц по отношению к объему поверхности, D_{32} , представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Реологические характеристики исследуемых образцов наногелей

Наногель	D_{32} , нм	Вязкость (25°C), Па*с
MT1	0,72	0,14
MT2	2,01	2,48
MT4	2,70	198
MT5	4,85	6540

Реологические свойства измеряли ротационными реометрами PhysicaMCR301 (Anton Paar, Австрия-Германия) и RheoStress RS600 (ThermoHaake, Германия) с использованием различных рабочих устройств. Было проведено два режима измерения. Кажущуюся вязкость измеряли в диапазоне скоростей сдвига 10^{-3} – 10^4 рад/с в ступенчатом режиме с длительностью каждой ступени 20 с.

Вязкоупругие (динамические) свойства измеряли в диапазоне частот (ω) 0,00628–628 рад/с и определяли частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ в линейной области вязкоупругость, которую регулировали изменением деформации. Частота изменялась шагами по 10 с. Следует отметить, что все динамические измерения проводились в изотермических условиях, так как рост температуры за счет диссипации энергии не превышал 1 К.

Как известно, пристеночное скольжение может влиять на результаты измерений реологических свойств различных сред [38]. Поэтому были проведены следующие испытания: сравнение данных, полученных в геометрии, пластина-пластина и ком-пластина с гладкими и шероховатыми поверхностями, сопоставление результатов, полученных на ротационных устройствах и капиллярном вискозиметре. Возможность сравнения была обусловлена ньютоновским поведением исследуемых образцов. Результаты измерений вязкости при обработке исходных данных стандартными методами совпали во всех случаях в пределах доверительных интервалов. Таким образом, мы можем быть уверены, что проскальзывание стенки отсутствует (или пренебрежимо мало).

Результаты измерения вязкостных свойств представлены на рисунке 15 для комнатной температуры.

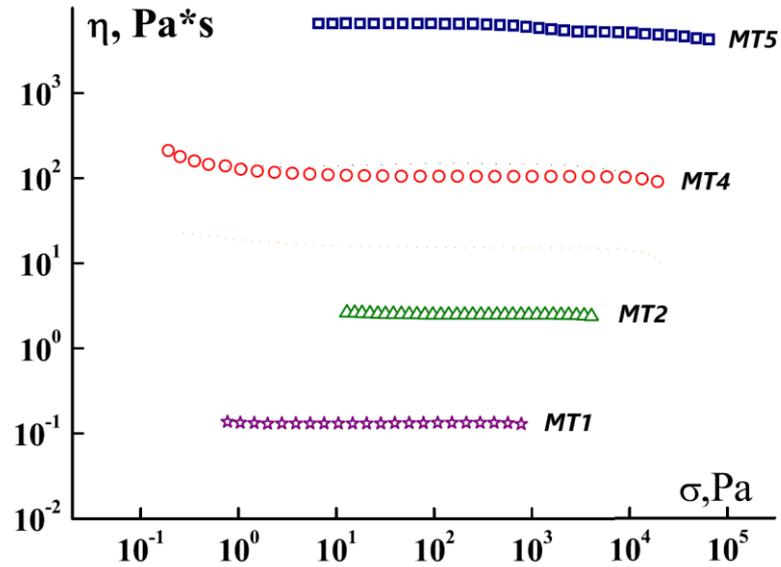


Рисунок 15 – Вязкость исследуемых ПМССО наногелей: МТ1 – фиолетовый; МТ2 – зеленый; МТ4 – красный; МТ5 – синий

Все образцы являются ньютоновскими жидкостями, и вязкость сильно возрастает с ростом ММ, как показано на рисунке 15. Зависимость вязкости от ММ, представленная на рисунке 16, имеет типичный степенной вид, но показатель степени очень высокий, близкий к 8,3, что довольно необычно для зависимости $\eta(M)$.

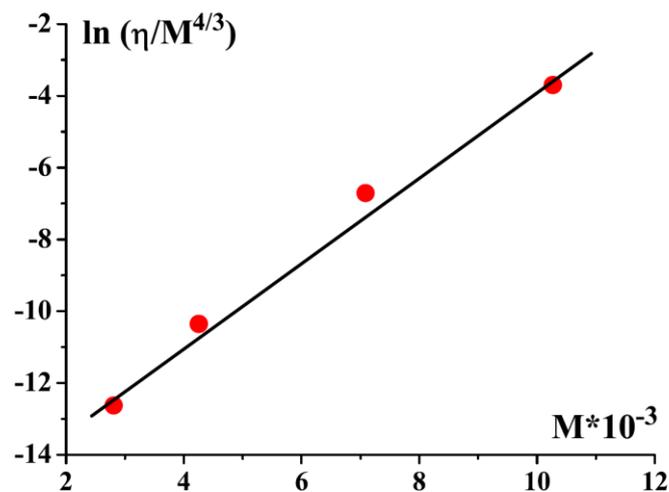


Рисунок 16 – Зависимость вязкости от молекулярной массы: сравнение экспериментальных данных (точки) с вычисленными по уравнению (1) (линия)

Современный подход к определению вязкоупругих свойств разветвленных полимеров основан на так называемой модели Pom-Pom, которая является усовершенствованной версией общей модели трубы [39, 40]. Особенно важна разветвленность линейных цепей, например, для полиэтилена [41, 42]. Однако реология разветвленных полимеров рассматривалась в основном для редко статистически распределенных коротких или длинных ответвлений.

Ситуация с наночастицами совершенно иная, так как они представляют собой внутримолекулярные сшитые разветвленные полимеры с относительно толстой и жесткой однородной упаковкой разветвлений без какой-либо центральной макромолекулярной цепи и подвижной оболочки. В этом случае достаточно сложно охарактеризовать молекулярную структуру наночастиц, которая определяется не только молекулярной массой, но и плотностью упаковки цепей внутри частицы.

Структуру этих образцов также можно рассматривать как зернистые суспензии, которые могут течь благодаря мягкому внешнему слою. При этом следует учитывать и сильное контактное трение между соседними частицами. Реология подобных (но не коллоидного размера) твердых частиц обсуждалась в ряде публикаций [43, 44, 45]. Однако, как видно из рисунка 15, наши образцы являются ньютоновскими жидкостями и не проявляют склонности к сдвиговому загущению и заклиниванию при высоких скоростях сдвига, характерных для концентрированных суспензий [46, 47, 48, 49, 50, 51].

Таким образом, в рамках модели трения частиц с вязкоупругим наружным слоем и активационной модели релаксации была предложена следующую модель течения наночастиц, описывающую наблюдаемую зависимость $\eta(M)$. Эта модель основана на простых аргументах масштабирования. Наногели были представлены как наножидкости, объемно-плотно заполненные деформируемыми упругими телами, имеющими форму, близкую к сферической. Отдельные частицы не проникают друг в друга. Объем V отдельной частицы пропорционален M_w : $V \sim M$.

Собственный радиус частицы оценивается как $R \sim \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}$, а площадь поверхности $A \sim (6V\sqrt{\pi})^{2/3}$. Упругость частицы характеризуется модулем упругости G , который считается не зависящим от M_w . В пределе линейной вязкоупругости запасенная в частице упругая энергия U определяется известной формулой $U \sim G\varepsilon^2 V$, где ε — упругая деформация.

Вязкость определяется из скейлингового соотношения $\eta \sim G\tau$, где τ — характерное время релаксации. Для оценки времени релаксации предположим, что диссипация в системе возникает за счет внешнего трения между наночастицами при их скольжении друг относительно друга, как в концентрированных суспензиях.

Предполагается, что наночастицы незначительно проникают друг в друга, а диссипативные процессы, происходящие в слое взаимопроникновения, характеризуются коэффициентом трения, который рассматривается как мера этого явления.

Таким образом, общий коэффициент трения ξ пропорционален площади поверхности частицы, A , $\xi = \xi_0 A$, где ξ_0 — коэффициент трения на единицу площади. Время релаксации оценивалось как время диффузии частицы на расстояние порядка R : $\tau \propto \frac{\xi R^2}{k_B T} e^{\frac{U^*}{k_B T}}$, где $U^* \sim GV$ — энергетический барьер, который необходимо преодолеть. Этот барьер связан с деформацией данной частицы при ее движении между другими частицами и величина этой деформации равна $\varepsilon \sim 1$. Таким образом, окончательная формула для вязкости может быть записана как (1)

$$\eta \sim \eta \propto \frac{G \xi_0 V^{4/3}}{k_B T} e^{\frac{GV}{k_B T}} \propto M^{4/3} e^{\beta M} \quad (1)$$

Здесь коэффициент β не зависит от M . Таким образом, в отличие от стандартной степенной зависимости $\eta(M)$ мы пришли к более сложной зависимости, включающей экспоненциальный множитель.

Сравнение этого результата с экспериментальными данными представлено на рисунке 16, построенном в координатах этого уравнения как зависимость $\ln(\eta/M^{4/3})$ от M .

Предложенная модель квазивзвесей молекулярных наножидкостей хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями (радиус Пирсона $r=0,993$, $R^2=0,981$).

Частотные зависимости модуля упругости и модуля потерь для всех образцов наногелей представлены на рисунке 17.

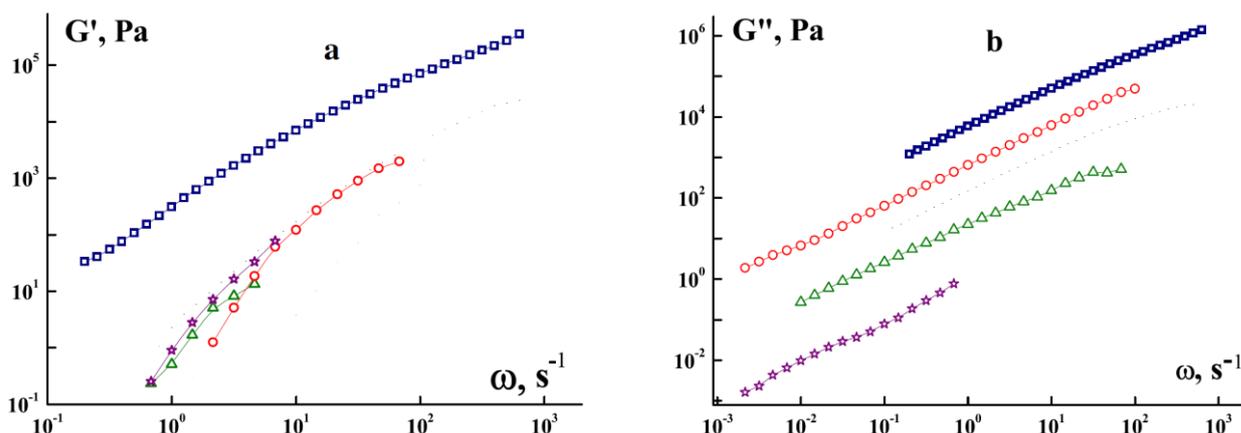


Рисунок 17 – Частотные зависимости модуля накопления (а) и модуля потерь (б) для наногелей при комнатной температуре: МТ1 – фиолетовый; МТ2 – зеленый; МТ4 –красный; МТ5 – синий

Для трех низкомолекулярных образцов модули практически одинаковы, а зависимости модуля накопления от $G'(\omega)$ близки к квадратичным. Это означает, что их свойства могут быть охарактеризованы одномодовой моделью Максвелла с зависимостью времени релаксации от ММ, аналогичной зависимости вязкости.

Поведение высокомолекулярных наночастиц (образец МТ5) более интересное и сложное. Наблюдаемая зависимость $G'(\omega)$ представляет собой переходную часть широкой частотной зависимости, соответствующую переходу от конечной (текущей) зоны к каучукообразному плато. Спектр релаксации этого образца очень широк. Время конечной релаксации оценивается как $\theta_{term} = \frac{G'/\omega^2}{\eta} = 0,135$ с, где значение G' взято на самой низкой частоте из Рисунок 17а. Однако коротковременная сторона спектра релаксации длинная, так как зависимости $G'(\omega)$

и $G''(\omega)$ не пересекаются до 10^4 с^{-1} , т.е. минимальное время релаксации заведомо меньше 10^{-4} с , а спектр в целом охватывает более 3 порядков.

При понижении температуры вязкость всех образцов остается ньютоновской, хотя и демонстрирует сильную температурную зависимость (рисунок 18).

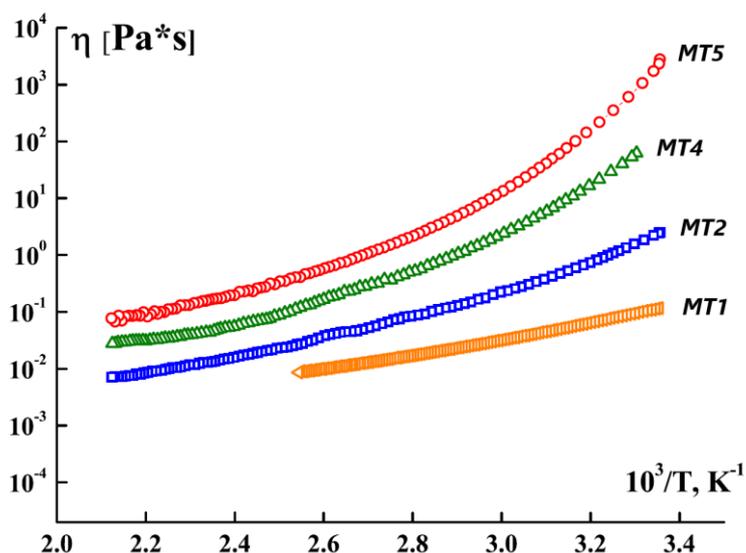


Рисунок 18 – Температурные зависимости вязкости в координатах Аррениуса

Температурные зависимости вязкости в достаточно широком диапазоне температур не подчиняются уравнению Аррениуса, характерному для аморфных сред в широком диапазоне температур. Уравнение Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) с некоторыми усредненными (или «универсальными») константами является наиболее подходящим для описания температурных зависимостей таких материалов. Это уравнение можно записать в виде [52]:

$$\lg \eta(T) = \lg \eta_s - \frac{8,86(T - T_s)}{101,6 + (T - T_s)} \quad (2)$$

где T_s – контрольная температура, лежащая в приблизительно на 45–50 К выше температуры стеклования, η_s — вязкость при этой температуре. Это уравнение вполне удовлетворительно описывает экспериментальные данные (рисунок 19).

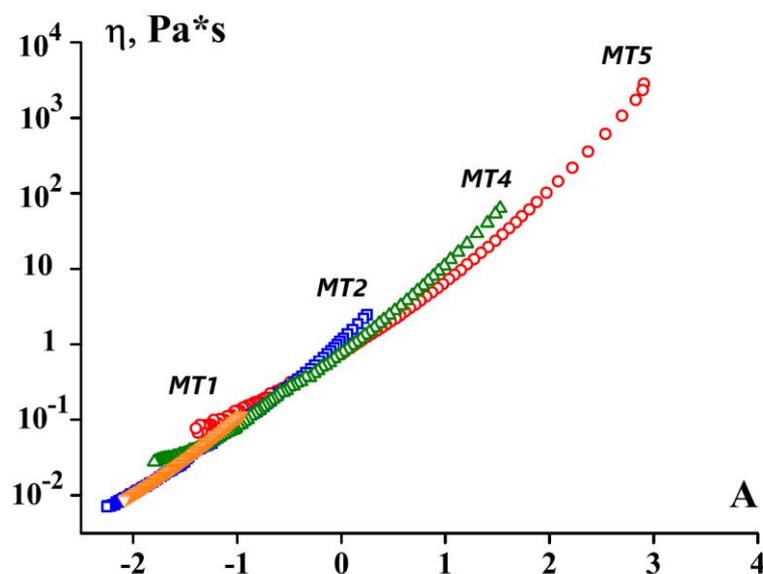


Рисунок 19 – Температурные зависимости вязкости в координатах уравнения ВЛФ. Параметр A является правой частью уравнения (8), т.е. функция от $(T-T_s)$

Действительно, это уравнение вполне хорошо описывает экспериментальные данные при изменении вязкости не менее чем на 4 порядка в достаточно широком диапазоне значений разности $(T-T_s)$, за исключением граничных температур, лежащих значительно выше значений T_s . Как известно, происходит переход от модели свободного объема к модели активации, что и является причиной отклонения от уравнения ВЛФ [50]. Значения $\lg \eta_s$ в уравнении (2) для четырех образцов лежат в диапазоне 4,0–4,4. Значения T_s , полученные путем подгонки экспериментальных данных в зависимости от ММ, показаны на рисунке 20.

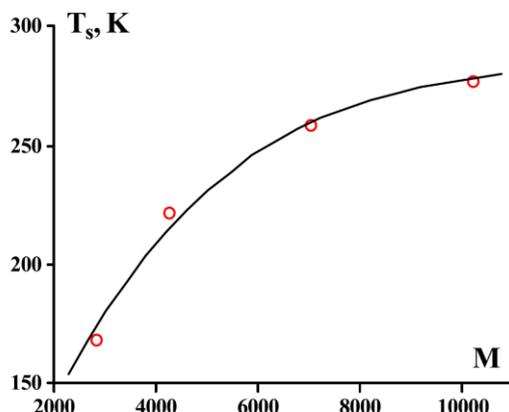


Рисунок 20 – Зависимость контрольной температуры от молекулярной массы наногелей

Контрольная температура монотонно возрастает, приближаясь к 275 К для частиц наибольшего размера. Эту температуру следует трактовать как температуру механического стеклования, характерную для высококонцентрированных суспензий [48, 49, 50, 51]. Однако в случае наногелей правильнее считать эту температуру физической температурой гелеобразования из-за достаточно низких значений модуля при $T < T_s$ (см. ниже) и низких значений $\lg \eta_s$ ($4,2 \pm 0,2$). Эти значения чрезвычайно низки для точки стеклования, но могут соответствовать физическому гелеобразованию.

Экспериментальные данные температурной зависимости модуля накопления представлены на рисунке 21 для различных частот.

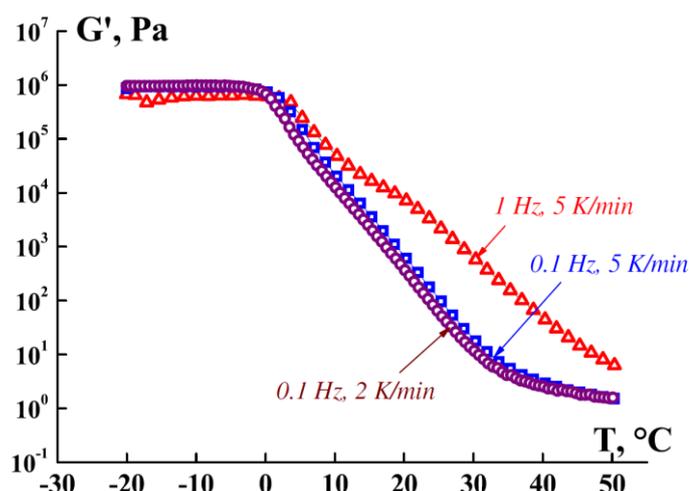


Рисунок 21 – Температурные зависимости модуля упругости наножидкости (образец МТ5) при различных режимах сканирования

Эти данные наглядно показывают, что при температуре, близкой к T_s (на рисунке 20), происходит переход в новое состояние, где модуль упругости не зависит от частоты и скорости изменения температуры. Значение модуля на этом плато составляет 10^6 Па. Разумно полагать, что наногели при температурах ниже T_s образуют глобальную твердую гелеобразную структуру.

Для понимания природы перехода жидкость-гель необходимо было убедиться, что этот переход не связан с каким-либо физическим процессом

межцепочечного взаимодействия. На рисунке 22 представлено сравнение спектров, полученных в интервале температур от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ в диапазоне $500\text{--}8000\text{ см}^{-1}$.

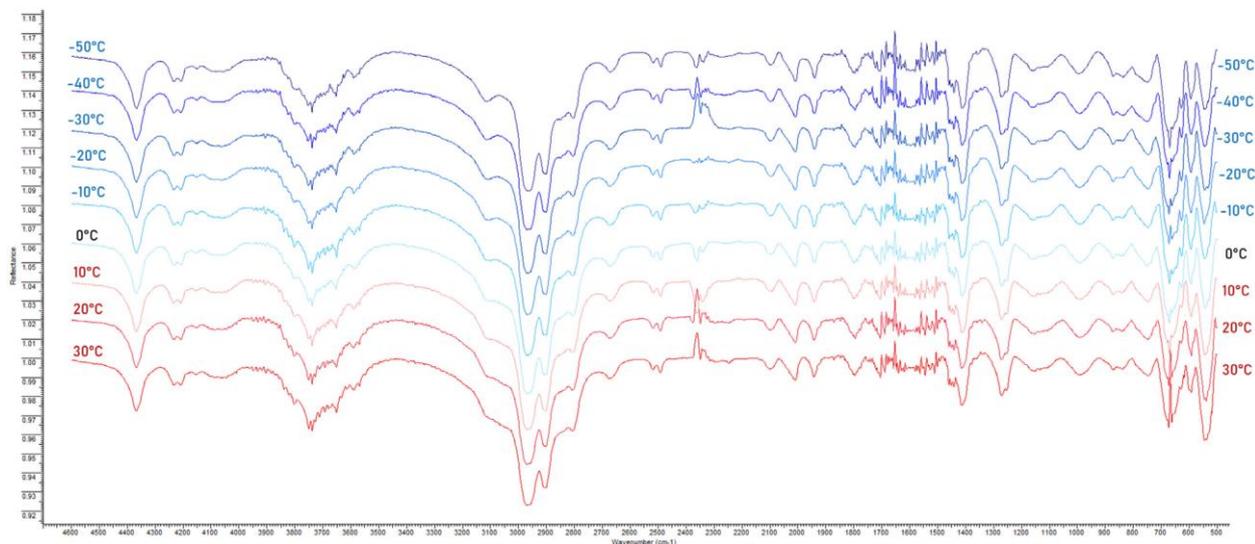


Рисунок 22 – ИК-спектры наногеля МТ5 в широком диапазоне температур, охватывающем температуру гелеобразования

Во всех случаях базовая линия корректировалась в интерактивном режиме. Видно, что особых изменений в ИК-спектрах нет. Это означает, что наблюдаемое гелеобразование полностью объясняется релаксационным механизмом, т.е. потерей подвижности внешних слоев частиц. Если оценить величину энергетического барьера $U^*=GV$ по зависимости $\eta(T)$ образца МТ5 для диапазона температур, близкого к T_s (уравнение (2)), то получим значение 143 кДж/моль . Это достаточно высокое значение, показывающее помеху движению (течению) частиц.

Это можно трактовать так что затвердевание внешних слоев частиц и их взаимное перемещение становится невозможным из-за высокого межчастичного трения, как это происходит при заклинивании суспензий. Таким образом, в данной ситуации мы имеем дело с двойственным поведением молекулярных наночастиц - переходом от течения жидкости к затвердеванию суспензии.

Эффект перехода жидкость-гель подтверждается данными ДСК, представленными на рисунке 23. Эти измерения подтверждают, что переход

происходит в интервале температур от -7 до -10 °C и не является фазовым переходом.

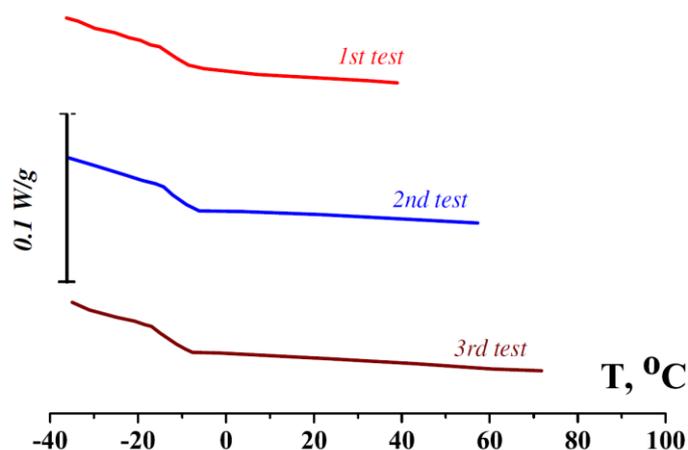


Рисунок 23 – Результаты трех повторных измерений ДСК для наножидкости МТ5. Скорость изменения температуры 5 К/мин

Исследуемые наножидкости представляют собой аморфное однородное вещество, не проявляющее фазовых переходов в широком диапазоне температур. Между тем ниже 270 К происходит что-то похожее на переход второго рода, а именно, температуру стеклования. Комплекс исследований, выполненный группой А.Я.Малкина, выходит далеко за пределы этой диссертации, поэтому мы ограничились цитированием наиболее принципиальным для нас результатом. ПМССО наногели демонстрируют уникальное поведение, принципиально отличающееся от линейных и разветвленных классических систем и их следует рассматривать как мягкие суспензии.

А.Я.Малкин так подытожил свои исследования этих систем [53]: «таким образом ПМССО наногели – это, по существу, новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов. Их поведение при течении ньютоновское, хотя они демонстрируют сложные вязкоупругие свойства. Реология исследуемых наночастиц близка к поведению так называемых жидкостей Богера. Фактически нелинейных явлений в поведении наножидкостей обнаружено не было. Характер течения и вязкоупругость наножидкостей совершенно иные по сравнению с гибкоцепными

полимерными жидкостями. Об этом свидетельствует аномально сильная зависимость вязкости от ММ, относящаяся к релаксационному трению наночастиц как коллоидных объектов, в то время как температурная зависимость вязкости характерна для аморфных однородных сред. Также отсутствие корреляции между динамической вязкостью при колебаниях и кажущейся вязкостью при стационарных течениях многое говорит о принципиальном отличии наножидкостей от полимеров. Релаксационный переход жидкости в твердое состояние (или гелеобразование) происходит при понижении температуры. Реологические свойства смесей наночастиц и полимерного расплава также демонстрируют двойственность поведения этих систем, которые, с одной стороны, типичны для коллоидных дисперсий, а с другой стороны могут быть поняты как течение двухкомпонентных жидкостей, в том числе сдвиговых.

Безусловно они заслуживают подробного исследования с поиском эффективных областей применения. Важно, что по аналогии с кремнеземными наногелями, ПМССО наногели по своей природе являются молекулярными композитами, поскольку имеют широкое молекулярно-массовое распределение, а, как это видно из данных Таблицы 1, разница в величине молекулярных масс определяет комплекс физико-химических характеристик. Т.е. по аналогии с системами с кремнеземными ядрами они содержат в своем составе фракции-пластификаторы, фракции, играющие роль полимерной матрицы, и фракции – молекулярные наполнители. Очевидно, что в результате более подробного исследования их свойств, таких как теплопроводность, сжимаемость, показатели объемного расширения, диэлектрических характеристик, они могут найти новые области применения как в виде самостоятельных рабочих жидкостей, так и в составе композиций с традиционными образцами ПДМС».

1.3 MQ сополимеры

1.3.1 Введение

MQ-сополимеры, более известные как MQ-смолы, – один из наиболее «древних» и широко используемых кремнийорганических материалов. Долгое время соотношения реагентов и пределы, в которых можно получать продукты, не образующие сшитых макрогелевых структур несмотря на существенное превышение средней функциональности системы значений $f > 2$, предполагающих гелеобразование системы при невысоких степенях конверсии функциональных групп, подбирались эмпирически. Было очевидно, что это связано с высокой степенью циклизации в ходе поликонденсационного процесса. Практически только через 50 лет активного использования было сделано предположение об их структуре.

Современные исследования показали, что, во-первых, MQ-сополимеры имеют наногелевую структуру. Это следует из зависимости характеристической вязкости от молекулярной массы, а также из моделирования синтеза таких систем с отдельным формированием ядра и только затем оболочки. Во-вторых, что, по существу, MQ-сополимеры – это композиционный материал, состоящий из жидких фракций, играющих роль пластификаторов, из твердых, но плавких фракций, играющих роль полимерной матрицы, и, наконец, твердых фракций, представляющих собой неплавкие коллоидные частицы и являющихся по сути молекулярным наполнителем в этой полимерной системе. Благодаря тому, что строение всех трех фракций идентично и представляет собой наногели с различным соотношением ядро-оболочка, они прекрасно совместимы друг с другом и образуют молекулярный композит, свойства которого определяются соотношением трех перечисленных фракций. А оно определяется соотношением исходных реагентов при синтезе [13, 53, 54, 55]

С 1946 года по настоящее время различные компании, такие как General Electric [56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64], Toray Silicone [65, 66], Shin-Etsu Chemical

[67], Wacker Chemie AG [68] и многие другие [69, 70, 71, 72, 73, 74, 75] запатентовали MQ-сополимеры и методы их получения.

MQ-сополимеры – это макромолекулы специфической структуры, состоящие из неорганических силикатных звеньев $\text{SiO}_{4/2}$ и органосодержащих триорганосилильных звеньев $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, что предопределяет их принадлежность к гибридным наноразмерным органо-неорганическим материалам. Растущая потребность в высококачественных композиционных материалах в настоящее время обуславливает рост интереса к таким объектам. Введение различных органических заместителей в М-звено, в том числе реакционноспособные гидридные, винильные, гидроксильные группы, существенно расширяет спектр структур MQ-сополимеров и делает возможным их дальнейшую модификацию.

Этап эмпирического подбора условий реакции для достижения требуемых технических характеристик MQ-сополимеров в настоящее время завершён, а современные исследования сосредоточены на изучении структуры сополимеров в контексте их физических свойств и разработке синтетических методов, обеспечивающих целенаправленное получение желаемых архитектурных форм MQ-сополимеров.

Согласно литературным данным, существует множество способов синтеза MQ-сополимеров. Изначально их получали путём простого согидролиза смеси тетра- и монофункциональных хлор- или алкоксисиланов [56, 60]. В настоящее время существуют три основных синтетических подхода для получения таких систем: гидролитическая и гетерофункциональная поликонденсация кремнийорганических мономеров М и Q-типа, а также триметилсилилирование кремниевых кислот и природных силикатов.

Основная проблема гидролитической сополиконденсации смеси тетра- и монофункциональных хлор- [60] или алкоксисиланов [65] заключается в различии скоростей их гидролиза, что приводит к образованию продуктов гомоконденсации, SiX_4 — нерастворимого соединения, соответствующего силикагелю $\text{SiO}_{4/2}$.

Наиболее ярко эта проблема проявляется в случае ГПК тетрахлорсилана и триметилхлорсилана, которая приводит к образованию геля силикатной структуры и гексаметилдисилоксана [54].

Раздельный гидролиз тетра- и монофункциональных хлорсиланов и проведение их сополиконденсации по силанольным группам стал одним из первых способов, направленных на решение этой проблемы [76]. Такой подход позволил получить MQ-сополимеры с высокой кремнеземной составляющей.

Позднее был предложен более эффективный подход, который заключается в предварительной этерификации смеси SiCl_4 и $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ алифатическими спиртами с последующей конденсацией соответствующих алкоксисиланов [62, 77].

В дальнейшем разработанных технологиях получения MQ-сополимеров в основном использовался процесс сополиконденсации алкоксифункциональных мономеров, часто в присутствии HCl в качестве катализатора.

Метод ГПК позволяет изменять структуру и свойства MQ-сополимеров путём добавления разных исходных компонентов. Использование $\text{Si}(\text{OAlk})_4$ [57] или продукта его частичной конденсации [67, 74, 78], в качестве предшественника звена Q позволяет применять в качестве звена M триорганосиланы R_3SiX с различными функциональными группами X.

Позже было обнаружено, что гексаорганодисилоксаны [67, 74, 78], тетраметилдисилоксан [79] и дивинилтетраметилдисилоксан [67] могут служить хорошими реагентами для получения звеньев M. Именно использование предварительно синтезированных функциональных дисилоксанов формулы $\text{R}_3\text{SiOSiCl}_3$ обеспечило в середине прошлого века появление MQ-сополимеров, структура которых описывается соответствует формуле $[\text{R}_3\text{SiOSiO}_{1,5}]_n$ и является близкой к идеальной структуре кубического силиката с триорганосилильными группами на углах кремния. Фактически такой подход предотвращает образование продуктов с преобладанием силикатных звеньев и способствует образованию MQ-сополимеров со строгим соотношением M и Q звеньев, равным 1 к 1.

Таким образом были получены MQ-сополимеры с фенильным [80] или метильным [81] органическим заместителем на атоме кремния. Однако этот подход

не получил развития. В последнем случае одновременно с гидролизом хлорсилильных групп происходит расщепление силоксановой связи и отрыв триметилсилокси-звеньев, и как следствие образуются нерастворимые продукты, близкие по структуре к Q-звену.

Наиболее распространенным способом получения MQ-сополимеров в настоящее время является ГПК тетраэтоксисилана (ТЭС) или продукта его частичного гидролиза с гексаорганодисилоксаном в присутствии соляной кислоты и спирта при различных температурах. [78, 82, 83, 84, 85, 86]. (рисунок 24)

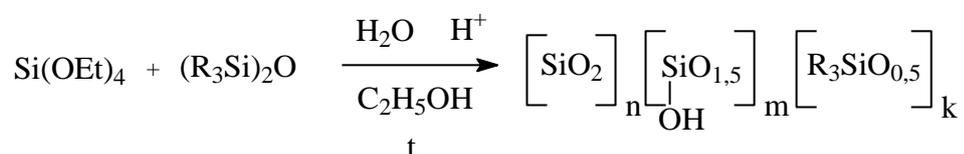


Рисунок 24 – Синтез MQ-сополимеров методом гидролитической сополиконденсации

Условия реакции и соотношение звеньев М и Q существенно влияют на важные характеристики, такие как молекулярная масса, температура размягчения, содержание силанольных и остаточных алкоксигрупп. Изменение соотношения звеньев М/Q от 1,2 до 0,29 приводит к изменению физического состояния сополимеров MQ от вязких жидкостей до растворимых твёрдых порошков. Увеличение времени кипячения, концентрации катализатора и количества звеньев Q повышает молекулярную массу сополимеров. Природа кислотного катализатора влияет на соотношение звеньев М и Q в полученном сополимере. Увеличение содержания компонента М в исходной реакционной смеси снижает содержание остаточных силанольных групп в конечном продукте, его молекулярную массу и термостабильность, повышает гидрофобность и прозрачность [87]. Значительным преимуществом такого процесса является простота регулирования соотношения органических и неорганических звеньев MQ-сополимеров, что обеспечивает возможность получения продуктов с различными свойствами [54].

Получения MQ-сополимеров методом золь-гель поликонденсации позволяет проводить процесс в мягких условиях (обычно при комнатной температуре), обеспечивает гомогенность и высокую чистоту конечных продуктов. Эти особенности процесса способствуют успешному синтезу высококачественных гибридных наноматериалов с металлическими наполнителями (например, диоксид титана) [88, 89]. Применение золь-гель технологии с тетра-н-бутилтитаном позволило создать жаропрочный материал с высокой прозрачностью, в котором кристаллизация диоксида титана подавляется окружающим MQ-сополимером до размера металлических частиц 50 нм. [78].

Гетерофункциональная поликонденсация органосилов также может служить методом получения MQ сополимеров (рисунок 25).

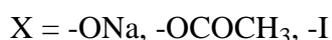
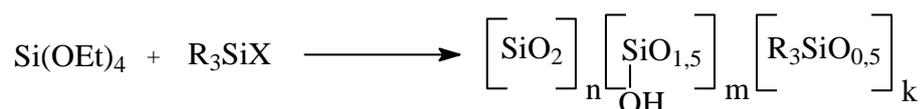


Рисунок 25 – Синтез MQ-сополимеров методом гетерофункциональной сополиконденсации

Тетра(триорганосилокси)силаны в ранних исследованиях получали обменным разложением триорганосилолята натрия с тетрахлоридом кремния. Такой подход характеризовался низким выходом, который, например, для тетра(триметилсилокси)силана составлял всего 18% [80, 90, 91].

Использование гетерофункциональной конденсации ТЭС и триметилацетоксисилана или триметилиодсилана, предложенное позднее [92, 93] позволило увеличить выход целевого тетра(триметилсилокси)силана до 80%.

Запатентован способ синтеза жидких олиготриметилсилоксисиланов ГПК триметилсилилсульфата с ТЭС или продуктами его частичной конденсации в присутствии гексаметилдисилоксана [94].

Метод ГПК мономеров М- и Q-типа приводил к образованию низкомолекулярных олигомеров, что затрудняло дальнейшее развитие и применение этого процесса.

Создание MQ-сополимеров на основе недорогих природных соединений, таких как силикаты [95, 96, 97, 98, 99] и кремниевые кислоты, а также растворимое (жидкое) стекло [100, 101, 102], которые выступают в роли тетрафункциональных реагентов, уже изучается и применяется в настоящее время.

Первооткрыватель метода триметилсилилирования силикатов, С.W. Lentz [95], использовал кислый водный раствор в сочетании с изопропиловым спиртом и гексаметилдисилоксаном для обработки различных природных силикатных материалов (рисунок 26).

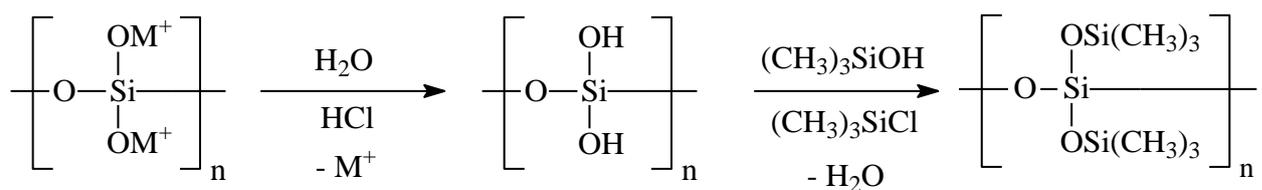


Рисунок 26 – Синтез MQ сополимеров путем триметилсилилирования природных силикатов

Полученный комплекс силикатных соединений содержал множество низкомолекулярных компонентов, поэтому реакция не рассматривалась как способ получения сополимеров [54]. Однако последующие исследования триметилсилилирования природных силикатов позволили получить олигомер Q₂M₆ с высокой селективностью [96, 98], обладающий высокой гидрофобностью и термической стабильностью до 435 °С. Главным достоинством этого метода является использование дешёвого природного сырья или отходов добычи серебра и золота. Однако в этом случае образуются низкомолекулярные MQ-сополимеров с низким выходом, что наряду с большим расходом органических растворителей, образованием большого количества отходов и невозможностью применения общей

разработанной технологии к силикатам из разных источников, являются его существенными недостатками.

Жидкое стекло и кремниевые кислоты не являются натуральными продуктами, несмотря на их распространённость, низкую стоимость и большие объёмы производства. Их превращение в MQ-сополимеры представляет значительный интерес для учёных. В настоящее время одним из популярных методов является синтез сополимеров MQ на основе жидкого стекла. В работе [97, 98] в качестве исходного материала использовался силикат натрия $(\text{Na}_2\text{SiO}_2)_m$, который обрабатывали хлор- [99] или алкокситриорганосиланом или дисилоксанами. В последнем случае процесс проходил согласно схеме на рисунке 27.

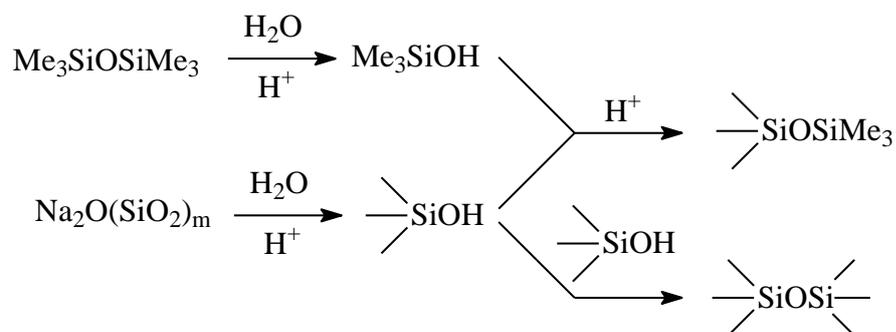


Рисунок 27 – Синтез MQ-сополимеров триметилсилилированием жидкого стекла

Оптимизация условий этого процесса привела к созданию эффективной технологии получения материалов, чувствительных к давлению [103].

Введение фенильных заместителей в структуру тетраорганодисилоксана позволило улучшить термическую стабильность и значительно увеличить молекулярную массу MQ-сополимеров [104].

Практика показывает, что метод ГПК является наиболее универсальным и востребованным [54]. На сегодняшний день самым эффективным способом реализации такого процесса является метод поликонденсации алкоксифункциональных силанов типа M и Q, разработанный в нашей лаборатории, в так называемой «активной среде», которая представляет собой безводную уксусную кислоту, выполняющую функции реагента, растворителя и

катализатора одновременно [18]. Важно отметить, что вода не добавляется в исходную реакцию смесь, и процесс протекает по принципу ГПК благодаря выделению воды в ходе реакции. Этот процесс состоит из последовательности взаимосвязанных реакций ацидолиза, гидролиза и конденсации. Механизм процесса представлен на рисунке 28.

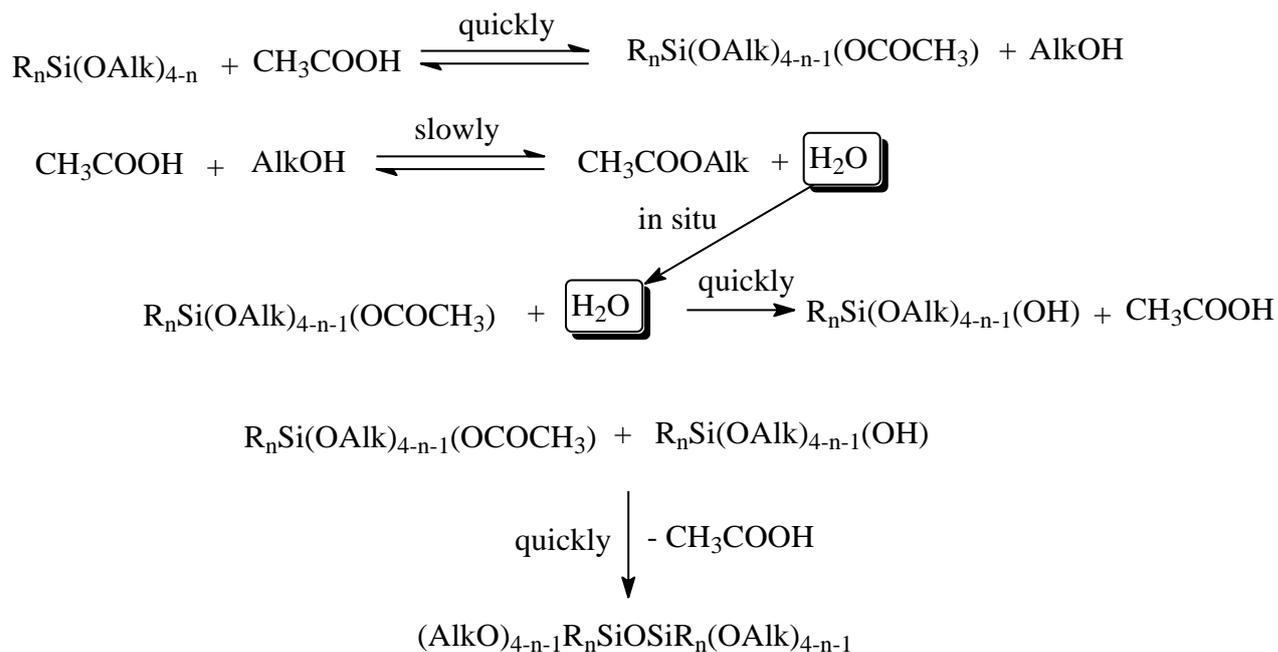


Рисунок 28 – Последовательность реакций поликонденсации органоалкоксисилана в безводной уксусной кислоте

Ключевая стадия — это реакция уксусной кислоты и спирта, образующихся при ацидолизе алкоксисилана, с получением воды, которая остаётся в реакционной смеси и затем используется *in situ* для гидролиза ацетоксисиланов. Согласно классической схеме, представленной на рисунке 29, этот процесс проходит через эту лимитирующую стадию.

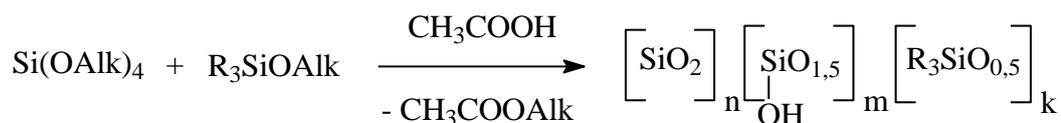


Рисунок 29 – ГПК органоалкоксисилана в активной среде

Кинетические особенности стадий такой поликонденсации обеспечивают однородность реакционной смеси на протяжении всего процесса, способствуют достижению полной конверсии алкоксисилильных групп и устранению различий в реакционной способности органических алкоксисиланов, тем самым обеспечивая высокую однородность конечного продукта [105].

Для получения MQ-сополимеров важно минимизировать различия в реакционной способности мономеров M и Q, что позволяет получить продукт с правильным соотношением звеньев, соответствующим исходным количествам, и поддерживать это его во всех фракциях сополимера. [106].

При использовании этого подхода нами был получен целый ряд MQ-сополимеров, отличающихся между собой условиями реакции. Рассмотрим их подробнее на примере MQ-сополимеров с соотношением звеньев M и Q 1:1. Идеальной структурой такого сополимера является кубик силикатной структуры с триорганосилильными группами в углах, однако реальные MQ-сополимеры характеризуются более сложными и дефектными [82] структурами с молекулярной массой от 1000 до 10000, что было подтверждено спектроскопическими исследованиями и будет обсуждаться далее в следующем разделе.

1.3.2 Получение MQ-сополимеров

Используя упомянутый выше способ гидролитической поликонденсации в активной среде, существует несколько подходов к синтезу MQ-сополимеров, отличающихся выбором исходных реагентов, а также использованием катализатора. Общая схема представлена на рисунке 30.

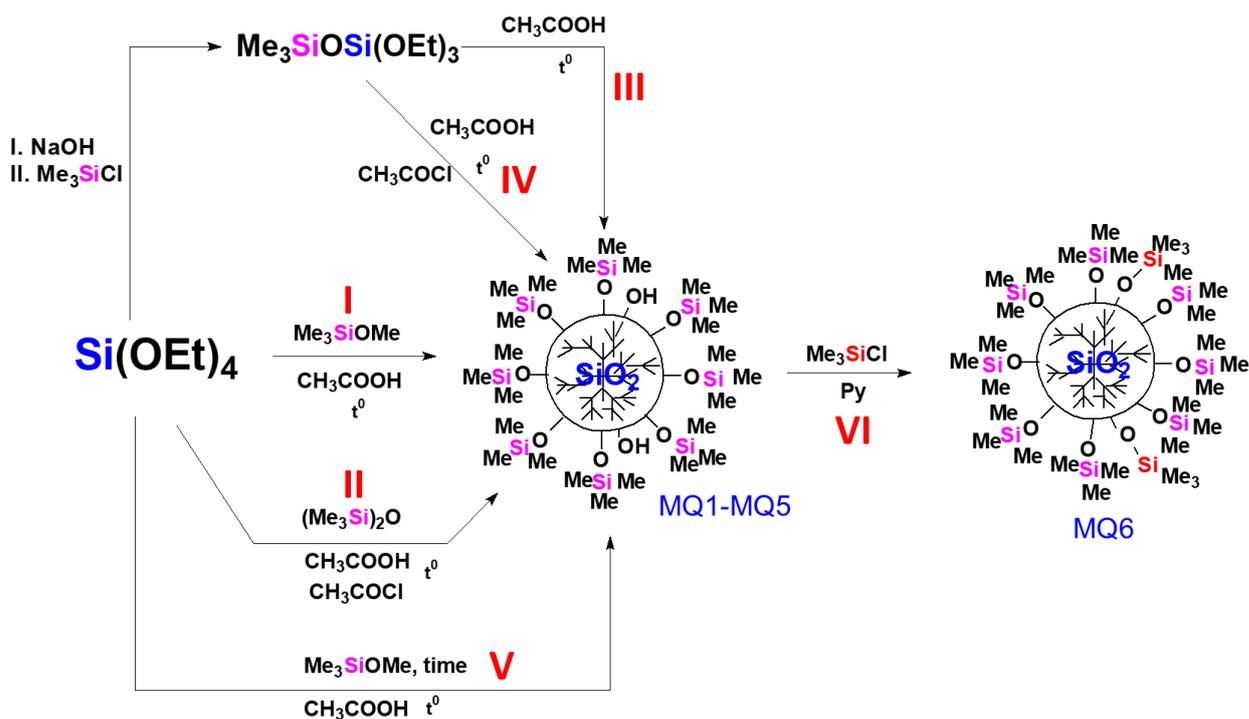


Рисунок 30 – Общая схема синтеза MQ смол на основе ГПК в активной среде на примере триметилсилокси-групп в М-звене

Первый, наиболее простой способ основан на конденсации в безводной уксусной кислоте тетраэтоксисилана и триметилметоксисилана в соотношении 1:1 без добавления катализатора (рисунок 30, I).

Смесь в данном случае кипятили довольно длительное время (от 24 до 35 часов) до почти полного исчезновения сигналов алкокси-групп на спектре ^1H -ЯМР пробы из реакционной смеси. При использовании данного подхода в отсутствие катализатора достичь полной конверсии алкокси-групп очень непроизводительно, поскольку занимает значительно большее время, чем даже 35 часов кипячения. На рисунке 31 представлен пример такого спектра для сополимера MQ1.

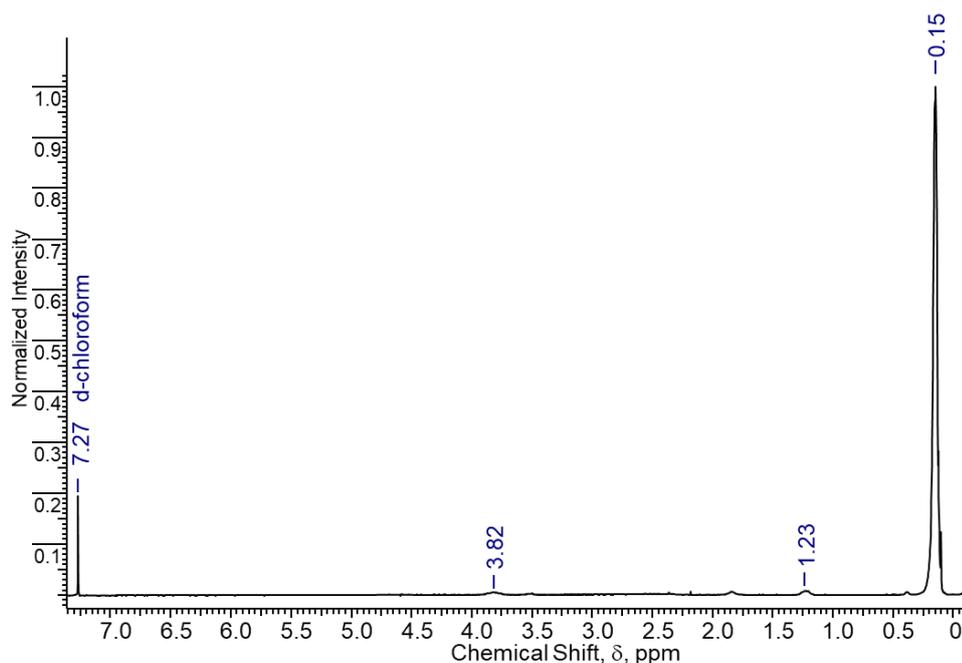


Рисунок 31 – Спектр $^1\text{H-NMR}$ пробы реакционной смеси сополимера MQ1

Далее реакционную смесь отмывали от уксусной кислоты в органическом растворителе, который должен растворять полученный продукт, например, толуоле или метил-*трет*-бутиловом эфире (МТБЭ). Полученный продукт высушивают от растворителя. И в сухом виде он представляет собой стеклообразную массу, текучую при нагревании выше 70°C и имеющую температуру стеклования 55°C . Для исследования молекулярно-массовых характеристик, а также определения количества остаточных силанольных групп образец MQ-сополимера необходимо заблокировать функциональным монохлорсиланом, содержащим в своем составе группу, отличную от метильной для анализа при помощи спектроскопии $^1\text{H-NMR}$. С этой целью нами был выбран диметилвинилхлорсилан (ДМВХС). Реакцию проводили в МТБЭ в присутствии пиридина в качестве акцептора (рисунок 32).

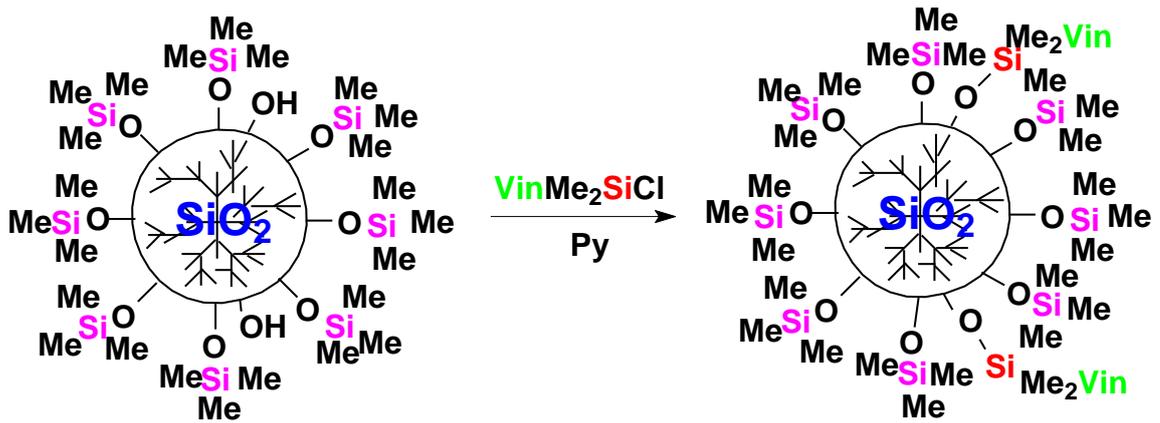


Рисунок 32 – Схема блокирования силанольных групп в MQ-сополимерах ДМВХС

Реакционную смесь кипятили в течение 2 часов, затем отмывали до нейтральной реакции, сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли в вакууме. В результате было определено содержание силанольных групп в исходной смоле MQ1 – 2,3 масс. %. На рисунке 33 представлен пример спектра ¹H-ЯМР для заблокированного сополимера MQ1.

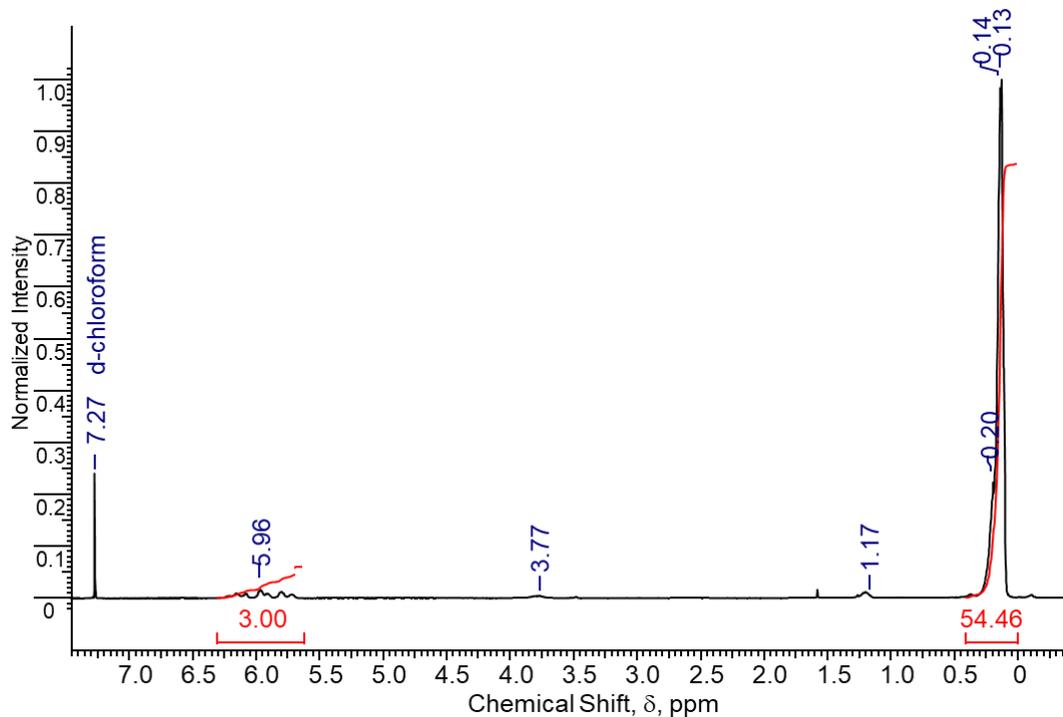


Рисунок 33 – Спектр ¹H-ЯМР MQ-сополимера, заблокированной ДМВХС

Полноту прохождения реакции блокирования можно отследить при помощи ИК-спектроскопии. Так на рисунке 34 представлены ИК спектры неблокированного (синий) и блокированного (красный) MQ-сополимеров, на которых хорошо видно исчезновение после блокирования характеристической полосы валентных колебаний Si-OH связи.

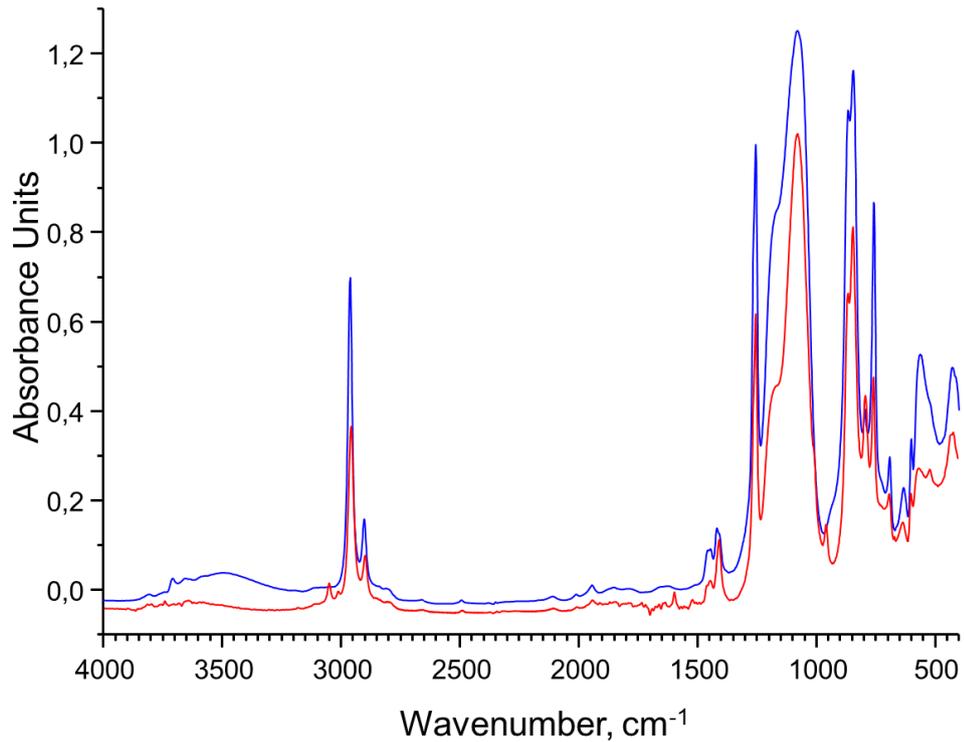


Рисунок 34 – ИК спектры MQ1 до (синий) и после (красный) блокирования ДМВХС

Полученный продукт был проанализирован методом ГПХ. На рисунке 35 представлена кривая ГПХ образца блокированного MQ-сополимера (черный).

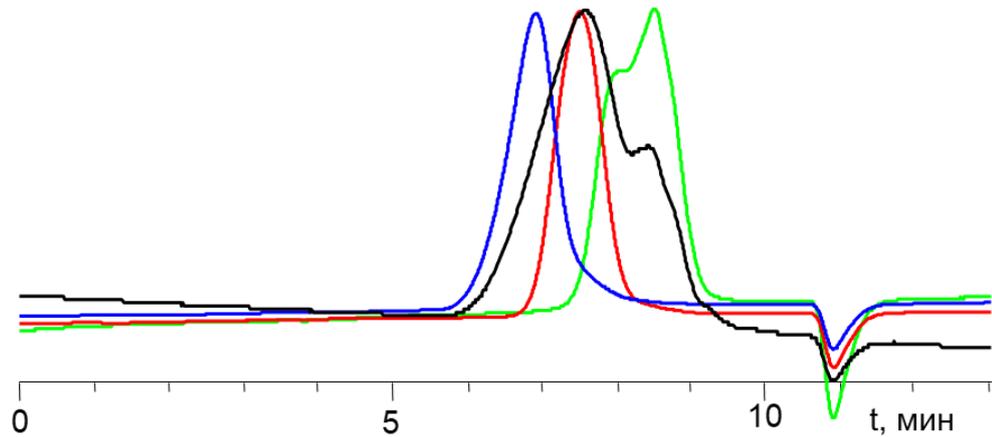


Рисунок 35 - Кривая ГПХ сополимера MQ1 (черный, исходный, ММ 3500) и трех фракций: 1 – синий (ММ 7600), 2- красный (ММ 3900), 3 – зеленый (ММ 2000; 1200)

На кривой ГПХ видно, что продукт имеет однородное бимодальное молекулярно-массовое распределение (ММР) и что молекулярная масса наибольшего пика MQ-сополимера (по отношению к полистирольным стандартам (ПСС)) – 3500 а.е.м. Гидродинамический радиус, вычисленный из данных ГПХ, составил 1,3 нм.

Исходный неблокированный сополимер MQ1 был расфракционирован на препаративном ГПХ на 3 фракции (рисунок 35). У каждой из этих фракций была измерена температура стеклования методом ТМА. У первой, самой высокомолекулярной, она выше температуры разложения, у второй 186 °С, у третьей, самой низкомолекулярной – -16 °С. Соотношения масс фракций составило 28/44/28 массовых частей. Характеристики всех фракций представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства фракций сополимеров MQ1-MQ5

Смола	№ фракции	Выход фракции	ММ (ГПХ)	T_g (ТМА), °С	Элементный анализ		
					С, %	Н, %	Si, %
MQ1	1	28	7600	$>T_{разл}$	23,8/25,5	6,2/6,4	40,4/39,8
	2	44	3900	160	25,3/25,5	6,3/6,4	39,7/39,8
	3	28	2000	-26	28,9/25,5	6,7/6,4	37,7/39,8
MQ2	1	11	5400	319	23,5/25,5	5,6/6,4	40,4/39,8
	2	39	2700	78	25,7/25,5	6,5/6,4	39,8/39,8
	3	50	1500	38	28,5/25,5	7,0/6,4	38,8/39,8
MQ3	1	20	5800	$>T_{разл}$	23,1/25,5	6,0/6,4	40,2/39,8
	2	45	3000	110	23,5/25,5	6,1/6,4	39,9/39,8
	3	35	1500	-10	27,1/25,5	6,7/6,4	38,8/39,8
MQ4	1	19	5300	273	25,2/25,5	6,3/6,4	40,1/39,8
	2	39	3000	110	25,3/25,5	6,3/6,4	40,0/39,8
	3	35	1500	-28	27,8/25,5	6,8/6,4	38,7/39,8
MQ5	1	21	11000	$>T_{разл}$	23,3/25,5	6,1/6,4	39,3/39,8
	2	45	3900	180	23,3/25,5	6,1/6,4	38,5/39,8
	3	34	1200	-24	28,2/25,5	6,9/6,4	37,5/39,8

Как известно из литературы, твердотельный ЯМР на ядрах кремния ^{29}Si является мощным инструментом для определения моно-, ди-, три- и тетрафункциональных сшитых групп и различных заместителей в полисилоксанах [107, 108, 109, 110].

Методы кросс-поляризации и прямой поляризации в сочетании с вращением под магическим углом (MAS) предоставляют возможность получения качественной и количественной информации о составе, поверхностных и объёмных свойствах, а также о локальном молекулярном окружении разнообразных кремнийсодержащих материалов, включая силикагели, [108, 111], кремнийорганические полимеры и смолы [107, 112], мезопористые материалы [113, 114], гибридные неорганические-органические материалы [86, 115].

Поэтому было интересно проанализировать исходный и расфракционированный сополимер при помощи твердотельной спектроскопии

ЯМР [106]. Измерения ^{29}Si ЯМР могут дать информацию для определения структуры MQ-сополимеров. В частности, при помощи их можно определить соотношение звеньев M/Q в сополимере. Как и ожидалось, для исследуемого нефракционированного образца MQ1 оно было близко к единице, что подтверждает полное взаимодействие реагентов в данных условиях реакции, то есть равно исходному соотношению взятых в реакцию мономеров, образующих звенья M (триметилметоксисилан) и Q (тетраэтоксисилан). Результаты, полученные для фракций исходного сополимера, показывают увеличение содержания звеньев Q с увеличением молекулярной массы фракции. В целом полученные данные подтверждают, что синтезированный сополимер состоит из плотного сшитого кремнеземного ядра, состоящего из звеньев Q^4 ($(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$), окруженного оболочкой из звеньев M ($\equiv\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$). В таблице 7 приведены соотношения звеньев Q и M, полученные из анализа твердотельных спектров ^{29}Si ЯМР для исходного образца и его 3х фракций. Q^3 в данном случае означает звено $\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OR}$, где R – исходя из литературных данных, либо H, либо углеводородный заместитель, то есть силанольные либо остаточные алкокси-группы.

Таблица 7 – Относительное содержание кремния в различных звеньях сополимера MQ1 и его фракций, полученных методом прямой поляризации ^{29}Si ЯМР

Образец	Звено			
	M	Q	Q ³	Q ⁴
Исходный	1	0,99±0,05	0,4±0,05	0,58±0,05
1 фракция	1	0,92±0,05	0,36±0,05	0,6±0,05
2 фракция	1	1,07±0,05	0,28±0,05	0,79±0,05
3 фракция	1	1,29±0,05	0,38±0,05	0,91±0,05

Данные, представленные в таблице 7, показывают, что соотношение звеньев M и Q во фракциях изменяется по сравнению с исходным сополимером. Сравнительная часть звеньев Q ($Q = Q^3 + Q^4$) растет с увеличением молекулярной массы фракции. Перераспределение интенсивностей единиц Q произошло в

основном за счет увеличения доли единицы Q^4 . Количество групп Q^3 составляет около трех на десять единиц MQ. Это значение, однако, в 1,5–1,9 раза выше по сравнению с данными 1H ЯМР.

Многообразие значений времен продольной релаксации T_1 для линий в разных положениях указывает на различные уровни подвижности и химические окружения. В нашем случае ключевой фактор, определяющий скорость релаксации ядер ^{29}Si — это диполь-дипольное взаимодействие между ядрами ^{29}Si с протонами. Для ядер кремния Q единиц значения T_1 значительно выше, чем полученные для M единиц.

Этот факт свидетельствует о большей удаленности звеньев Q от протонов метильных групп. Значения для Q^4 существенно выше, чем полученные для Q^3 . Доминирующим механизмом релаксации для звеньев M и Q^4 является диполь-дипольное взаимодействие ^{29}Si с протонами метильной группы. Для звена Q^3 также возможен дополнительный путь релаксации за счет силанольного протона ^{29}Si . В любом случае, основной путь релаксации ^{29}Si для Q^3 связан с диполь-дипольным взаимодействием между ^{29}Si и протонами метильной группы из-за их высокой концентрации в образце и быстрого вращательного движения. Таким образом, значения T_1 кремния должны отражать расстояние между спином ^{29}Si и метильной группой. Для ядер кремния в Q звеньях значение T_1 значительно больше по сравнению с значением T_1 M звеньев. Величина спин-решеточной релаксации возрастает в следующем порядке $T_1^{Si}(M) > T_1^{Si}(Q^3) > T_1^{Si}(Q^4)$. Поэтому можно предположить, что молекула MQ состоит из ядра, образованного звеньями Q^4 , окруженного оболочкой из звеньев Q^3 и M.

Второй способ, в отличие от первого, представляет собой процессы усреднения молекулярной структуры из-за присутствия катализатора в реакционной смеси. Для реализации этого метода использовали также ГПК в уксусной кислоте. Источник Q-звеньев также был тетраэтоксисилан, источник M — гексаметилдисилоксан. В качестве катализатора использовали хлористый ацетил, как генератор сухого хлористого водорода. Схема реакции представлена на рисунке 30, реакция II.

В отличие от первого способа, для полного исчезновения алкокси-групп на ЯМР спектре нет необходимости в длительном кипячении. Достаточно всего 7-12 часов в зависимости от реакционной способности дисилоксана. Что невозможно было бы без добавления катализатора. Далее реакцию смесь обрабатывали таким же образом, как и в 1 способе. Продукт в данном случае получается не твердый, а вязкий, с температурой стеклования, измеренной методом ДСК 10 °С. Для определения основных характеристик этот MQ-сополимер также был заблокирован ДМВХС и было определено, что число остаточных силанольных групп в исходном сополимере MQ2 меньше, чем у MQ1 и составляет 1% масс. А на кривой ГПХ (рисунок 36, черный) видно, что продукт в данном случае имеет однородное мономодальное и более узкое ММР и что, в отличие от продукта MQ1 молекулярная масса наибольшего пика (по отнесению к ПСС) – 1500 а.е.м. Гидродинамический радиус (по данным ГПХ) в этом случае также ниже и составляет 0,8 нм.

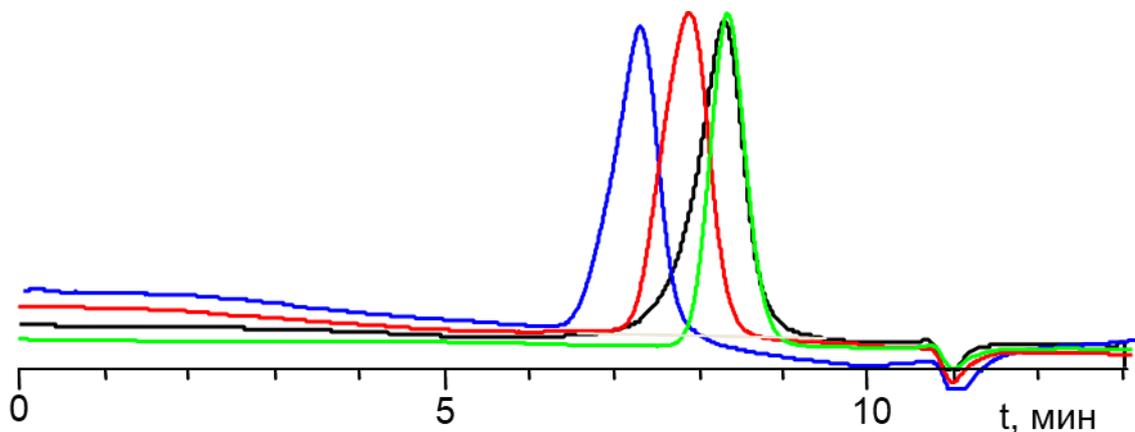


Рисунок 36 – Кривая ГПХ сополимера MQ2 (черный, исходный, ММ 1700) и трех фракций: 1 – синий (ММ 5400), 2 – красный (ММ 2700), 3 – зеленый (ММ 1500)

Отсюда можно сделать вывод, что присутствие катализатора не только ускоряет время процесса конверсии алкокси-групп (в 2-3 раза) но и приводит к более низкомолекулярным (более глобулярным, более сшитым и компактным) наногелям с меньшим содержанием остаточных силанольных групп за счет большей степени их сшивки в процессе реакции.

Сополимер MQ2 также был расфракционирован на препаративном ГПХ на 3 фракции (Рисунок 36). У каждой из этих фракций была измерена температура стеклования методом ТМА. У первой, самой высокомолекулярной, она, в отличие от MQ1, составляет 335 °С, у второй 100 °С, у третьей, низкомолекулярной – -27 °С. Что говорит о том, что добавление катализатора делает структуру MQ более плотной с гораздо меньшим содержанием фракций с температурой стеклования выше разложения. Соотношение фракций по массе 19/39/42 массовые части. Характеристики всех фракций представлены в таблице 6.

Приведенные выше 2 способа дают в результате продукты с хаотичным расположением звеньев между собой, а для получения MQ-сополимеров, у которых у каждого силикатного звена заведомо было бы триметилсилоксановое, необходимо было получить прекурсор-дисилоксан состава $\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{OEt})_3$. Его получали по схеме, основанной на блокировании солей Реброва хлорсиланами [15]. Схема представлена на рисунке 37.



Рисунок 37 – Получение прекурсора 1,1,1-триметил-3,3,3-триэтоксидисилоксана

Далее из этого прекурсора был синтезирован MQ-сополимер по той же схеме ГПК в активной среде без добавления катализатора (рисунок 30, III).

Время до почти полной конверсии алкокси-групп тут также, как и в 1 способе, достаточно большое и составляет около 30-36 часов кипячения. В данном случае, как и в случае MQ1, в продукте присутствуют следовые количества остаточных алкокси-групп. Сополимер MQ3 по молекулярно-массовым характеристикам также оказался похож на MQ1 (молекулярная масса наибольшего пика – 3500 а.е.м.). ММР также мономодальное, но более уширенное, чем у MQ2 (рисунок 38, черный).

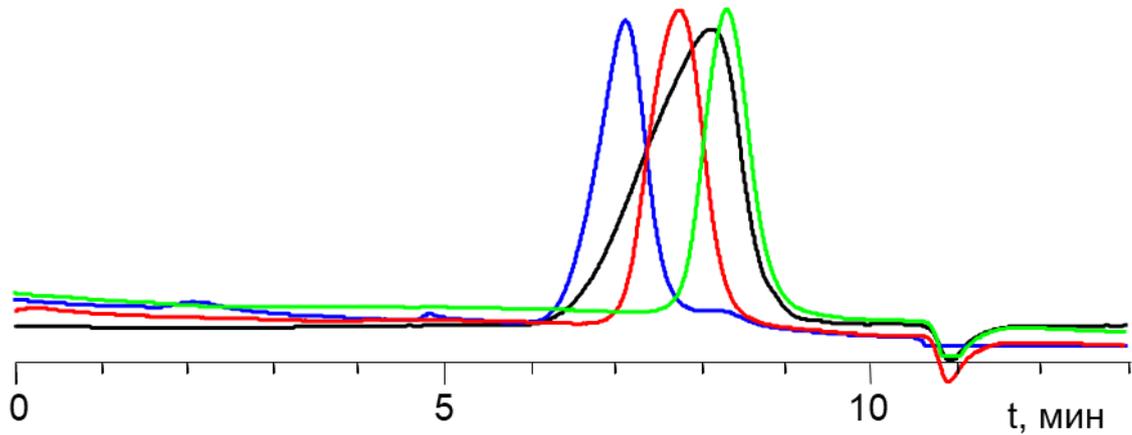


Рисунок 38 – Кривая ГПХ сополимера MQ3 (черный, исходный, ММ 3500) и трех фракций: 1 – синий (ММ 5800), 2 – красный (ММ 2900), 3 – зеленый (ММ 1500)

Однако температура стеклования продукта, определенная методом ДСК, несколько выше и составляет 61 °С. Гидродинамический радиус, вычисленный из данных ГПХ, составляет 1,3 нм. Остаточное содержание силанольных групп, вычисленное из анализа спектра ¹H-ЯМР блокированного ДМВХС продукта достаточно велико по сравнению с другими способами и составляет 2,7% масс.

Сополимер MQ3 была расфракционирована аналогичным образом на 3 фракции (рисунок 38). У каждой из этих фракций была измерена температура стеклования методом ТМА. У первой, самой высокомолекулярной, она также, как и у MQ1, выше температуры разложения, у второй – 123 °С, у третьей, низкомолекулярной – 0 °С. Очевидно, что по составу сополимер MQ3 действительно схож с MQ1. Массовое соотношение фракций в данном случае 20/45/35 массовых частей. Характеристики всех фракций представлены в Таблице 6.

Для проверки действия катализатора на структуру продуктов, получаемых из прекурсора-дисилоксана была проведена модификация условий 3 способа (Рисунок 30, IV). Отличие в самом процессе составляет лишь добавление катализатора – хлористого ацетила. Из-за чего время кипячения для достижение полной конверсии алкокси-групп также, как и для способа 2 сокращается в 2-3 раза и составляет от 10 до 12 часов. Здесь также наблюдается отсутствие остаточных

алкокси-групп. В этом случае получаемый продукт по молекулярно-массовым характеристикам (рисунок 39, черный) схож с продуктом MQ2, получаемым по способу 2 (ММР мономодальное, достаточно узкое, молекулярная масса наибольшего пика MQ-сополимера – 1700 а.е.м.). Гидродинамический радиус по ГПХ – 0,86 нм. Остаточное содержание силанольных групп в данном случае примерно вдвое ниже, чем у MQ4, но несколько выше, чем у MQ2 и составляет 1,4% масс.

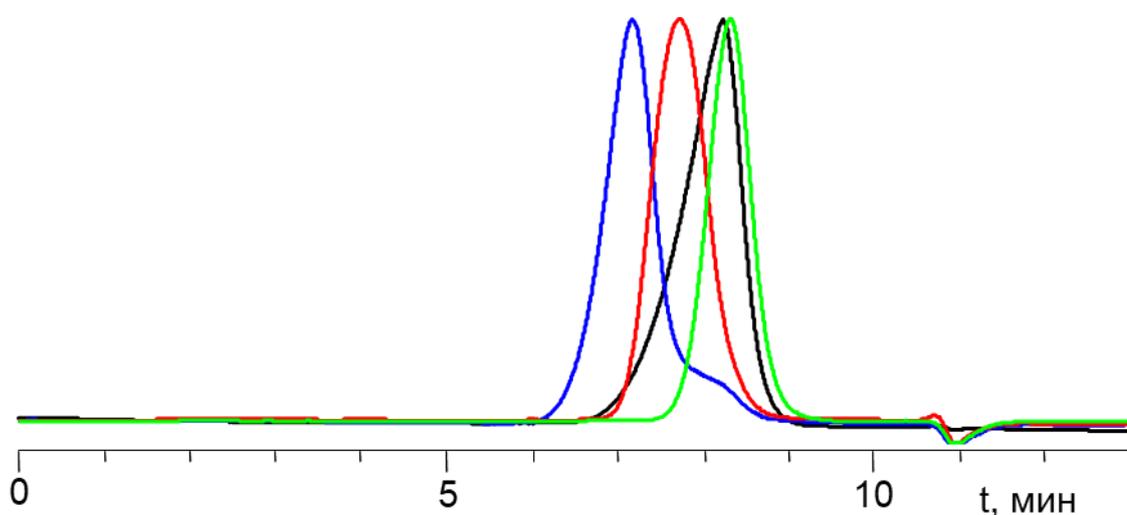


Рисунок 39 – Кривая ГПХ сополимера MQ4 (черный, исходный, ММ 1700) и трех фракций: 1 – синий (ММ 5300), 2 – красный (ММ 3000), 3 – зеленый (ММ 1500)

Температура стеклования, измеренная методом ДСК у данного MQ-сополимера выше, чем у MQ2 примерно на 25 °С и составляет 34 °С.

Полученная MQ4 смола также была расфракционирована на препаративном ГПХ на 3 фракции (рисунок 39). У каждой из этих фракций была измерена температура стеклования методом ТМА. У первой, самой высокомолекулярной, она, в отличие от MQ1, составляет 298 °С, у второй – 128 °С, у третьей, низкомолекулярной – -16 °С. В этом случае сополимер MQ4 по составу схож с MQ2. Массовое соотношение фракций здесь составило 19/39/42. Характеристики всех фракций представлены в таблице 6.

Пятым, так называемым «блочным» способом является модификация первого, но с постепенным введением блокирующего агента триметилметоксисилана (Рисунок 30 V).

Наногель в этом случае был получен при кипячении смеси уксусной кислоты с тетраэтоксисиланом и медленным прикапыванием триметилметоксисилана в течение 40 минут в расчете на 10 г последнего. Далее реакцию проводили аналогично 1 способу с кипячением 35 часов до почти полного исчезновения сигналов алкокси-групп на спектре ^1H ЯМР. При этом MQ5 отличается от MQ1 по температуре стеклования, определенной при помощи ДСК, она ниже на 9°C и составляет 46°C . По молекулярно-массовым характеристикам они похожи. ММР также бимодальное, достаточно широкое, ММ наибольшего пика 3500 а.е.м. (Рисунок 40, черный). Гидродинамический радиус по ГПХ 1,3 нм. Остаточное содержание силанольных групп в этом случае сравнимо со способом 3 и составляет 2,7% масс.

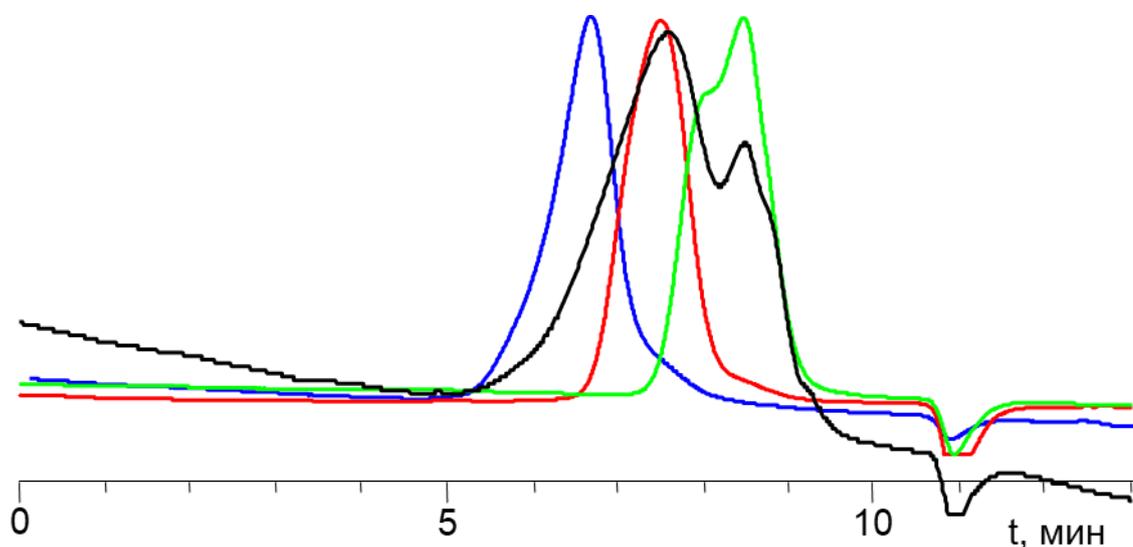


Рисунок 40 – Кривая ГПХ сополимера MQ5 (черный, исходный, ММ 3500) и трех фракций: 1 – синий (ММ 5800), 2 – красный (ММ 2900), 3 – зеленый (ММ 1500)

Сополимер MQ5, как и все предыдущие был расфракционирован аналогичным образом на 3 фракции (рисунок 40). У каждой из этих фракций была

измерена температура стеклования методом ТМА. У первой, самой высокомолекулярной, она также, как и у MQ1, выше температуры разложения, у второй – 210 °С, что выше, чем у аналогичной фракции для MQ1. У третьей, низкомолекулярной – -10 °С. Соотношение масс фракций в данном случае составило 21/45/34 массовые части. Характеристики всех фракций представлены в таблице 3.

Для сравнения реологических характеристик этих пяти способов и оценки влияния остаточных силанольных групп на реологические характеристики также был получен нефункциональный сополимер MQ6 (рисунок 30 VI). Для этого у MQ3 были блокированы остаточные силанольные группы триметилхлорсиланом (ТМХС). По аналогии с блокированием ДМВХС, реакцию проводили в МТБЭ в присутствии пиридина как акцептора. Продукт блокирования отмывали от соли пиридина, удаляли летучие компоненты в вакууме. При этом, как выяснилось, у продукта повышается температура стеклования, определенная методом ДСК, на 10°С. Молекулярно-массовые характеристики при этом, остаются неизменными.

В таблице 8 просуммированы все измеренные характеристики сополимеров MQ1-MQ6: молекулярно-массовые характеристики, отнесенные к полистирольным стандартам по данным ГПХ, гидродинамический радиус R_h , полученный из данных ГПХ, температуры стеклования T_g , измеренные ДСК и ТМА, содержание остаточных силанольных групп, нулевая сдвиговая η_0 и характеристическая η вязкости, а также данные элементного анализа (в формате найдено/вычислено).

Таблица 8 – Характеристики MQ-сополимеров, полученных разными способами

Образец	MQ1	MQ2	MQ3	MQ4	MQ5	MQ6	
ММ (ГПХ)	3500	1500	3500	1700	3500	3500	
R_h , нм	1,30	0,80	1,30	0,86	1,30	1,30	
Содержание Si-OH, %масс.	2,3	1,0	2,7	1,4	2,7	0	
T_0^* , °C	125,0	113,8	119,5	125,5	129,3	97,1	
T^* , °C	102	80	97	93	97	97	
T_g (ДСК), °C	55	10	61	34	46	71	
T_g (ТМА), °C	53	17	62	40	57	-	
$\Delta(T^* - T_g)$	47	70	36	59	51	26	
η_0 , Па с	$1,2 \times 10^6$	10^2	$1,5 \times 10^5$	$5,6 \times 10^3$	$4,7 \times 10^4$	$1,4 \times 10^6$	
η , см ³ /г, толуол	0,013	0,011	0,013	0,011	0,019	-	
η , см ³ /г, ТГФ	0,019	0,013	0,017	0,017	0,020	-	
Элем. Анализ	С, %	24,72/ 25,51	25,34/ 25,51	24,24/ 25,51	25,76/ 25,51	25,74/ 25,51	27,51/ 27,84
		Н, %	6,33/6,42	6,46/6,42	6,54/6,42	6,58/6,42	6,62/6,42
	Si, %	39,13/ 39,76	40,70/ 39,76	39,62/ 39,76	40,62/ 39,76	40,44/ 39,76	39,62/ 39,31

Важно, что при изучении результатов фракционирования всех сополимеров (таблица б) было показано, что элементный состав всех фракций для всех вариантов сополимеров MQ1-MQ5 очень незначительно отличался от исходного сополимера, соотношение М/Q было примерно равно 1:1 во всех случаях, но свойства фракций существенно различались [116].

Для всех сополимеров их высокомолекулярная (Фр. 1) и средняя (Фр. 2) фракции представляли собой твердые вещества, а низкомолекулярная фракция (Фр. 3) – жидкость (таблица б). Температура стеклования высокомолекулярных фракций была либо выше температуры разложения, либо выше 300 °C, тогда как средняя молекулярная масса остальных фракций имела температуру стеклования в диапазоне от 80 до 200 °C, а для низкомолекулярных (жидких) фракций T_g находилась в диапазоне от -40 до -10 °C (рисунок 41).

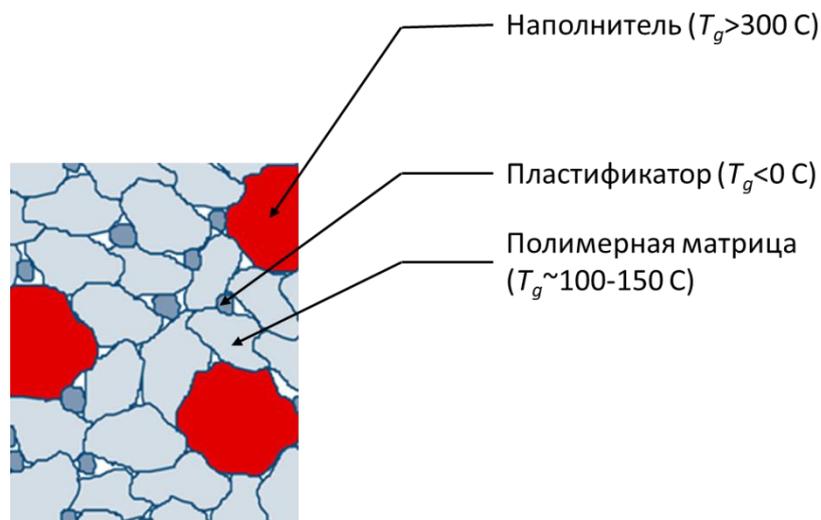


Рисунок 41 – MQ-сополимер как молекулярный композит

Основываясь на полученных данных, была разработана модель, представляющая MQ-сополимер как молекулярный композит — материал со сложной структурой и однородным составом, в котором отдельные компоненты свободно смешиваются друг с другом. В этой системе высокомолекулярные образования с жёстким неорганическим ядром выполняют функцию наполнителя, средние фракции служат полимерной матрицей, а низкомолекулярные сополимеры играют роль эффективного пластификатора.

1.3.3 Реологические характеристики MQ-сополимеров

Для каждого из образцов, приведенных выше в Таблице 8, были определены границы линейной вязкоупругости [117]. Динамические измерения проводили при постоянной амплитуде деформации, значение которой соответствовало этой области. На рисунке 42 представлены частотные зависимости динамических модулей сополимеров, полученные при 90 °C.

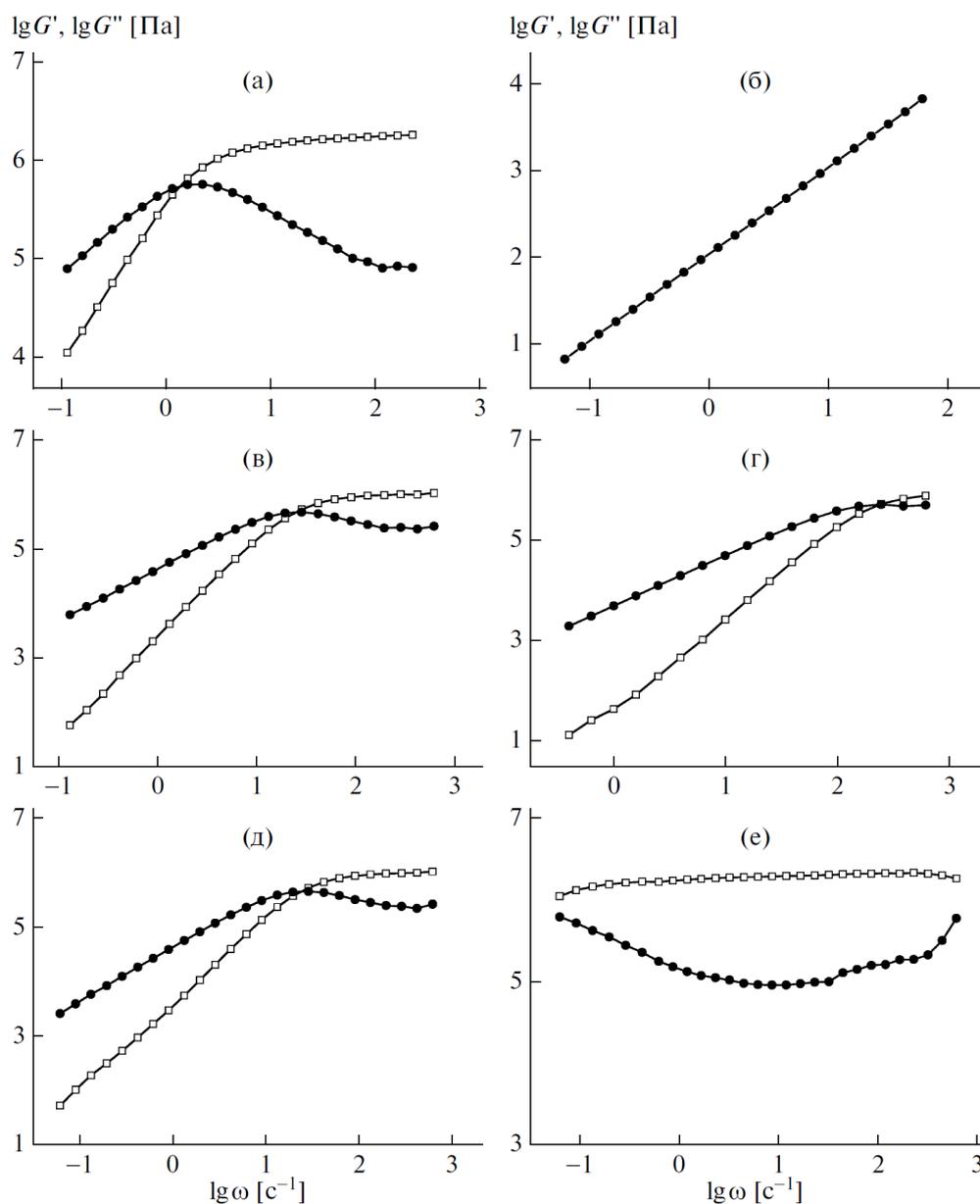


Рисунок 42 – Частотные зависимости динамических модулей MQ-сополимеров: MQ1 (а), MQ2 (б), MQ3 (в), MQ4 (г), MQ5 (д) и MQ6(е) при 90°С

Для образцов MQ1, MQ3, MQ4 и MQ5 в области низких частот выполняется неравенство $G'' > G'$, т.е. полимеры проявляют преимущественно вязкостные свойства. Для образца MQ6 при 90 °С модуль накопления превышает модуль потерь. Этот образец ведет себя как упругое тело с модулем упругости, не зависящим от частоты. Для него наблюдается характерное плато высокоэластичности. Образец MQ2, напротив, демонстрирует чисто вязкие свойства, и упругая компонента комплексного модуля не регистрируется. Заметим,

что для образцов MQ1, MQ3, MQ4 и MQ5 переход в высокоэластическое состояние (условно – точка пересечения динамических модулей) начинается при различных частотах. Например, для образца MQ1 переход происходит при более низкой частоте, для образца MQ4 – при более высокой, т.е. образец MQ1 более упругий по сравнению с образцом MQ4. Для образцов MQ1, MQ3, MQ4 и MQ5 в области низких частот справедливо соотношение $G' \sim \omega^{1,75}$ $G'' \sim \omega^{0,99}$. Показатель степени для G' здесь несколько ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из теоретических представлений для вязкоупругих жидкостей в конечной зоне частот (где $G' \sim \omega^2$), но для модуля потерь показатель степени практически равен теоретическому ($G'' \sim \omega$) [52].

Отдельно необходимо отметить поведение образца MQ6. В отличие от наногелей MQ1–MQ5 остаточные гидроксильные группы в его составе заблокированы дополнительными триметилсилильными группами (рисунок 30 VI). Можно было ожидать, что увеличение их содержания вызовет эффект пластификации. Как следует из данных по величине вязкости и полностью упругому поведению, остаточные гидроксильные группы представляли собой дефекты в жесткой полициклической структуре макромолекул сополимера. Их “залечивание” привело к потере последних элементов гибкости, что явилось причиной повышения упругой составляющей модуля, росту температуры стеклования и вязкости расплава.

Дальнейшие более углубленные исследования наших соавторов из ИНХС им. А.В. Топчиева РАН [117] позволили установить уровень энергии активации вязкого течения для всех исследуемых образцов 160 плюс минус 5 кДж/моль что больше чем на порядок превышает аналогичный показатель для линейных полидиметилсилоксановых жидкостей. Такое различие связано со специфическим механизмом течения кинетических единиц с формой, близкой к сферической. Это приводит к гораздо более высоким значениям вязкости таких систем по сравнению с линейными полиорганосилоксанами и одновременно к отсутствию аномалии вязкости. Указанные факты свидетельствуют о специфике взаимодействия

структурных элементов MQ-сополимеров, которые не способны формировать сетку зацеплений.

По своим релаксационным свойствам исследуемые материалы подобны мицеллярным коллоидам, вязкоупругие свойства которых также характеризуются единственным временем релаксации [118, 119]. Это подтверждает то обстоятельство, что макромолекулы MQ-сополимеров имеют форму, близкую к сферической, и размеры, сопоставимые с размерами частиц дисперсной фазы микроэмульсий или мицеллярных систем.

Результаты, полученные в процессе углубленного изучения реологических особенностей синтезированных образцов, оказались некоторой компенсацией за многолетнее использование MQ-сополимеров «в темную» без ясных представлений о молекулярной структуре, влиянии методов синтеза на структуру и свойства исследуемых систем и, как мы увидим далее, привели к осмысленному и очень эффективному использованию MQ-сополимеров

1.3.4 Характеристическая вязкость растворов MQ-сополимеров

Для образцов MQ1-MQ5 была измерена характеристическая вязкость в разбавленных растворах в толуоле и тетрагидрофуране. На рисунке 43 приведен пример зависимости приведенной вязкости раствора MQ1 в разных растворителях от концентрации, а выше в таблице 8 – значения характеристической вязкости для пяти образцов MQ.

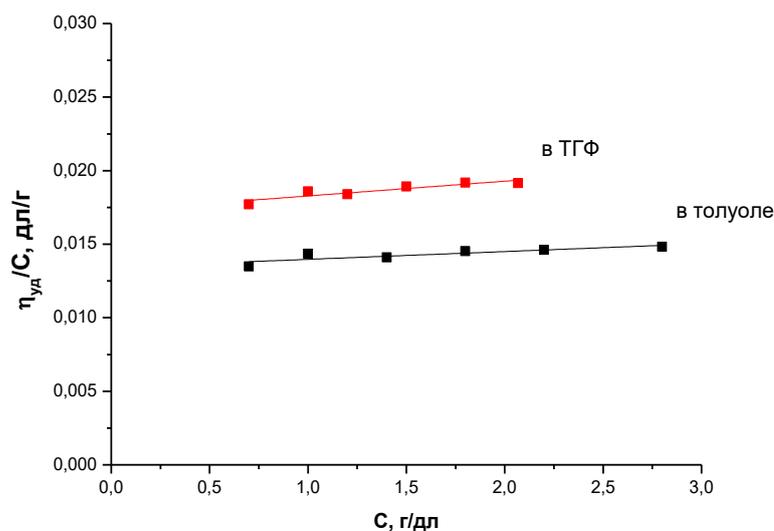


Рисунок 43 – Зависимость приведенной вязкости раствора MQ1 в разных растворителях от концентрации

Использование различных по своей химической природе растворителей для измерений характеристической вязкости имело своей целью оценить подвижность молекулярной структуры полученных объектов, их способность к конформационным перестройкам в зависимости от качества растворителя. Из анализа и сопоставления полученных результатов, приведенных в таблице 8, следует, что все исследованные образцы имеют плотную глобулярную структуру. Вместе с тем, сохраняя глобулярную форму, они детектируемо «реагируют» на изменение качества растворителя – значения характеристической вязкости практически во всех случаях выше в более полярном тетрагидрофуране, чем в толуоле.

1.3.5 Изотермы сжатия монослоев MQ-сополимеров на границе раздела вода-воздух

Благодаря высокой подвижности и низкой поверхностной энергии, свойственной силоксановым объектам, была возможность изучить поведение

данных образцов на границе раздела вода-воздух. Это и было сделано с помощью ванны Ленгмюра (612D, Nima, England).

Исследование сжатия монослоев MQ-сополимеров позволяет оценить площадь A_0 , занимаемую одной молекулой в монослое. Однако для полимеров, вследствие их полидисперсности, нельзя оценить площадь всей макромолекулы, поэтому оперируют величинами площади на мономерное звено. Благодаря тому, что все образцы имеют одинаковый химический состав, площадь можно отнести на среднее повторяющееся звено $[\text{SiO}_2][\text{Me}_3\text{SiO}_{0,5}]$.

Ниже, на рисунке 44 приведены изотермы сжатия монослоев на границе раздела вода/воздух для MQ1-MQ5.

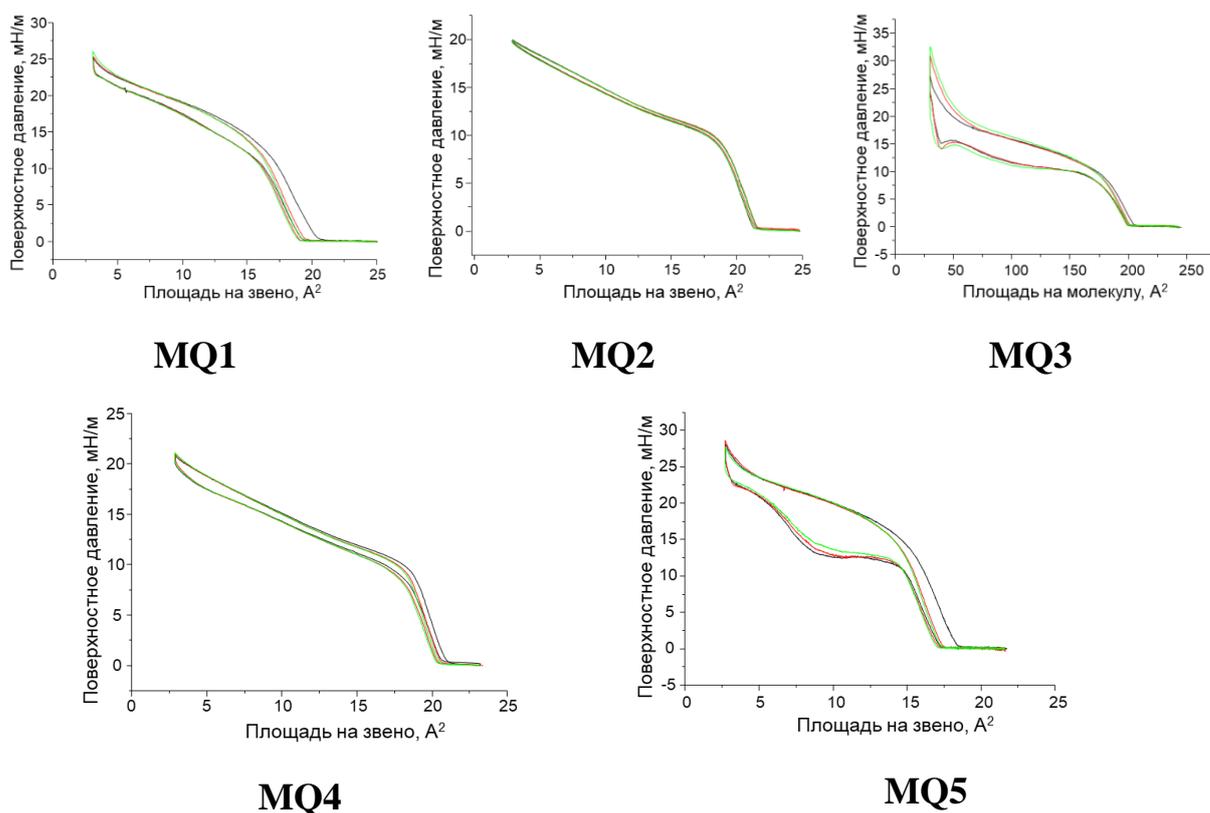


Рисунок 44 – Изотермы сжатия монослоев MQ1-MQ5 на границе раздела вода-воздух

На основе полученных изотерм можно сделать вывод, что максимальный гистерезис в цикле сжатие – расширение характерен для некаталитических способов получения сополимеров: регулярного MQ3 (из дисилоксана, без

катализатора), а также для «блочного» способа с постепенным введением блокирующего агента (MQ5). Это свидетельствует о жесткой структуре сополимеров, полученных данными способами. Системы, полученные в присутствии катализатора (MQ2 и MQ4), являются наиболее гибкими. В данных случаях наблюдается минимальный гистерезис.

Итак, суммируя раздел по MQ-сополимерам можно заключить следующее.

Исходя из реологии наногелей можно сказать, что все исследованные образцы, имеющие соотношение звеньев 1:1, являются ньютоновскими жидкостями (выше температуры стеклования). Энергия активации вязкого течения сополимеров практически одинакова. Исследованные сополимеры – это типичные вязкоупругие жидкости. Их поведение в первом приближении удовлетворительно описывается моделью Максвелла, т.е. каждому образцу отвечает единственное время релаксации. В тоже время более точно релаксационные свойства MQ-сополимеров характеризуются очень узким спектром, максимум которого совпадает с максвелловским временем релаксации. Это указывает на подобие исследуемых материалов и мицеллярных коллоидов.

Тем не менее, при общем подобии реологические параметры каждой из систем различаются. Так, сдвиговая вязкость расплавов MQ-сополимеров разная по абсолютным значениям. Для наименее вязкого образца 2 данная величина составляет лишь 100 Па с, в то время как вязкость образца 6 равна $\sim 10^6$ Па с. Интересно вязкоупругое поведение изученных полимеров. При температуре сравнения (90°C) MQ2 проявляет чисто вязкие свойства, MQ6, напротив, ведет себя как упругое тело (упругая составляющая комплексного динамического модуля не зависит от частоты). Для перехода материала в высокоэластическое состояние наименьшая интенсивность воздействия отвечает MQ1 и MQ6 ($\omega < 2 \text{ с}^{-1}$), наибольшая – MQ2 и MQ4 ($\omega > 100 \text{ с}^{-1}$). Каждому из исследованных MQ сополимеров соответствует собственное время релаксации. По абсолютным значениям они могут различаться на несколько порядков. При 90 °C наименьшее время релаксации характерно для MQ2 ($\sim 10^{-4}$ с), наибольшее – для MQ6 (~ 20 с). Наблюдаемые различия свидетельствуют о чувствительности использованных

экспериментальных подходов к синтетической предыстории образцов. При полной идентичности составов исследованных сополимеров это означает, что используемые методы чувствительны к изменению молекулярной структуры.

Уже упомянутые выше, современные исследования с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР с MAS структуры твердых MQ-сополимеров с общей химической формулой $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5}]_m[\text{SiO}_2]_n$, подтвердили, что они представляют собой сильно разветвленные полициклические соединения, или, другими словами, густо сшитые наноразмерные решетки (наногели), состоящие из монофункциональных звеньев $\text{M} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ и двух типов тетрафункциональных звеньев $\text{Q} = (\text{SiO}_{1/2})_4\text{Si}$ и $(\text{SiO}_{1/2})_3\text{SiOH}$. После измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{29}Si и анализа интенсивностей сигналов переменного времени контакта $^{29}\text{Si}(^1\text{H})$ получены количественные данные об относительном содержании различных блоков в сополимерах и показано, что сополимеры MQ имеют плотную структуру с ядром и оболочкой. С помощью FT-рамановской спектроскопии и неупругого рассеяния нейтронов были получены аналогичные результаты. [120].

В ходе исследования фракций MQ-сополимеров в растворах хлороформа с использованием импульсно-градиентной ЯМР-спектроскопии было обнаружено, что диффузионное поведение сополимера больше похоже на поведение макромолекул в форме частиц (таких как многолучевые звёзды и дендримеры), чем гибких полимеров. Однако переходы между растворами с разной концентрацией не характерны для коллоидоподобных частиц [121].

Таким образом, согласно современным представлениям MQ-сополимеры представляют собой органо-неорганические гибридные системы с наноразмерными сшитыми неорганическими областями, ограниченными триорганосилильными группами, и с определенным количеством подвижных линейных звеньев с остаточными гидроксильными группами. Такие системы можно представить как молекулярный композит (рисунок 41), состоящий из трёх элементов: полимерной матрицы, пластификатора и наноразмерного наполнителя [13]. Соотношение этих компонентов определяется условиями реакции и влияет на свойства материала. MQ-сополимеры являются превосходным примером

коммерчески доступного гибридного органо-неорганического материала с нанометровым размером благодаря своей доступности и разнообразию структуры и свойств [122].

1.4 Возможности применения наногелей

1.4.1 Введение

Как было показано выше, наногели – компактные наноразмерные образования со структурой ядро оболочка. Их двойственная природа макромолекул-частиц с одной стороны позволяет рассматривать их как перспективные объекты для использования в качестве наполнителей, а с другой – очень тонко регулировать их свойства, что только усиливает их потенциал в качестве молекулярных наполнителей. Среди имеющихся данных касающихся перспектив использования наногелей можно выделить четыре направления:

- в качестве наноразмерных молекулярных наполнителей;
- в виде некристаллизующихся жидкостей с «коллоидным» характером течения;
- в качестве вулканизирующих агентов;
- в качестве матриц для стабилизации металлических наночастиц;

Нефункциональные ПМССО наногели являются по своей сути модельными соединениями класса наногелей и в качестве основного их применения можно рассмотреть введение их в качестве наполнителей в метилсодержащие кремнийорганические жидкости, типа ПДМС [123]. А также возможное использование их в качестве пеногасителей по аналогии с теми же ПДМС [124].

Количество патентов, посвящённых использованию MQ-сополимеров, весьма значительно [54]. Особенность этих систем заключается в полном отсутствии нерастворимых сшитых структур даже после продолжительной высокотемпературной конденсации, несмотря на то что их средняя функциональность обычно превышает 2,5, и они обладают хорошей

растворимостью как в органических растворителях, так и в ПДМС. Это свойство позволяет широко применять их в композициях с ПДМС в качестве армирующих добавок и наполнителей [76], пластификаторов [79], катализаторов отверждения и сшивающих агентов [125], добавок для получения самоклеящихся клеев в составах чувствительных к давлению [126], прочных пленок покрытий, компонентов герметики и заливочных масс, связующих компонентов для производства композиционных материалов нового поколения различного назначения [78, 127, 128] и множества других применений [129, 130, 131]. Можно сказать, что MQ-сополимеры служат универсальным модификатором силиконовых полимеров, улучшая свойства всех составов. Роль этих добавок варьируется от усиления эластомеров до контроля липкости клеев, чувствительных к давлению, и добавления новых свойств антиадгезивным покрытиям. Многообразие применений и эффектов объясняется композиционным составом MQ-сополимеров [132]. Пластифицирующий или усиливающий эффект зависит от соотношения звеньев М и Q. Понимание структуры этих полимерных коллоидов позволяет настраивать их свойства и адаптировать к разным полимерным матрицам. Это даёт возможность использовать разные соотношения компонентов и увеличивать содержание звена Q в смоле. На смолах с фенильными заместителями величина Q:M может превышать 2. Метилзамещённые MQ-сополимеры широко применяются даже в эмпирических исследованиях. Вооружившись знаниями об особенностях структуры этих систем как молекулярных композитов и возможностях регулирования состава, эффективность применения MQ-сополимеров должна значительно возрасти.

1.4.2 Применение MQ-сополимеров в качестве активного молекулярного наполнителя эластомерных композиций на основе полидиметилсилоксановых жидких каучуков

Эластомеры на основе кремнийорганических ПДМС каучуков широко используются в производстве резин, герметиков и покрытий различного

назначения. Без кремнезёмных наполнителей большинство практических применений ПДМС эластомеров трудно представить. Пожалуй, ни в одном другом эластомере наполнитель не играет такой роли, как в случае ПДМС. Зачастую переход от вулканизованного, но не наполненного материала на основе ПДМС к его наполненному аналогу приводит к увеличению прочностных характеристик в 500 и более раз. Уникальность такого эффекта имеет под собой несколько объективных факторов. Во-первых, очень низкий уровень межмолекулярных взаимодействий в ПДМС, низкая стартовая база сравнения. Во-вторых, очень низкая поверхностная энергия этого материала. В-третьих, уникальная совместимость с кремневыми наполнителями, особенно с аэросилом, обладающим большой площадью поверхности. Все эти качества вместе позволили создать нанокompозитный материал с использованием аэросила и ПДМС-каучука ещё до появления понятия нанокompозитов в научной литературе.

Развитие методов повышения прочности ПДМС-эластомеров путём эффективного наполнения не завершилось, однако дальнейшее увеличение прочности составляло лишь проценты или десятки процентов, в отличие от значительного улучшения свойств в случае композиции ПДМС с аэросилом. Тем не менее, отдельные примеры более эффективного наполнения были продемонстрированы, и пионером здесь был J.E.Mark [133]. Он использовал и традиционные подходы, оперируя кремнезёмным наполнителем с различной природой поверхности. Однако модуль упругости нанокompозитов, наполненных 50 масс.% кремнезема, не превышал 5,2 МПа [134], а при наполнении 20 масс.% изменялся в диапазоне от 1,01 до 2,21 МПа [135] в зависимости от способа получения и состава наполнителя. Его работы по жидкофазному наполнению, при котором переход наполнителя жидкость-твёрдое тело происходит непосредственно в полимерной матрице, показали, что дальнейшее повышение механических характеристик имеет серьезные перспективы [133, 136, 137]. Использование новых реакционноспособных олигомеров обладающих, в том числе и каталитической активностью, придали этому направлению серьезный импульс. С появлением эффективного катализа использование реакционного наполнения получило

технологическую перспективу [134, 136]. При этом сохранялись определенные ограничения по толщине образцов, связанные с диффузией необходимых для реакции гидrolитической поликонденсации паров воды и выделяющегося спирта.

Прогресс в области изучения новых реакционных наполнителей, имеющих молекулярную природу, позволил возобновить исследования по поиску высокоэффективных наполнителей, способных существенно упростить процессы получения наполненных эластомерных материалов, не снижая, а, возможно, даже повышая уровень их эксплуатационных характеристик. Одним из очевидных кандидатов на эту роль стали MQ-сополимеры [54].

Хорошо известно, что свойства этих уникальных систем связаны с соотношением M и Q звеньев. Наиболее широкое применение получили MQ-сополимеры с соотношением M:Q, равным 1:1,5. Долгое время универсальность этих систем воспринималась как данность, и только новые результаты, раскрывшие композиционный характер этой сложной полимерной системы, позволили перевести их исследования в привычные координаты «структура-свойства» [13, 54]. Оказалось, что свойства MQ-сополимеров определяются не просто соотношением звеньев, а соотношением ядра и оболочки отдельно взятой макромолекулы.

Таким образом, до последнего времени сополимеры MQ использовались в качестве добавки в полимерные композиции из чисто эмпирических соображений – как добавка, или компонент улучшающая свойства композиции в целом. И только путем последовательных приближений и использования наногелевых наполнителей в различных полимерных системах [132, 138, 139, 140, 141] постепенно пришло осознание того, что MQ-сополимеры можно рассматривать в качестве уникального наполнителя, имеющего структуру ядра-оболочки. Ядро в этой системе имеет очень много схожего с другими наноразмерными кремнеземными наполнителями, такими, как аэросилы или белые сажи. Преимущества MQ систем по сравнению с другими кремнеземными наполнителями заключаются в их двойственной природе макромолекул-частиц. Сохранение молекулярной природы позволяет регулировать их размеры и свойства

путем изменения структуры, включая уровень сродства к полимерной матрице. Так, например, они не требуют применения антиструктурирующих добавок при приготовлении резиновых смесей на основе ПДМС для исключения эффектов «холодной вулканизации» за счет образования сетки водородных связей между аэросилом и каучуком. Важно другое, MQ-сополимеры могут быть легко диспергированы в матрице ПДМС на молекулярном уровне, а уровень адсорбционных взаимодействий можно контролировать структурными параметрами используемых MQ-сополимеров, включая содержание гидроксильных групп в их составе. Последнее обстоятельство позволяет MQ-сополимерам играть роль сшивающего агента, в случае если функциональные группы каучука достаточно активны по отношению к силанольным функциям MQ-сополимеров. В качестве таких склонных к взаимодействию с силанолами групп могут выступать аминные и карбоксильные заместители, простота введения которых в структуру ПДМС обуславливает перспективность их использования [142, 143, 144, 145, 146]

В данном разделе описана наша работа по получению и исследованию механических свойств эластичных композиций на основе функционализированных жидких ПДМС каучуков и MQ-сополимеров с различным соотношением M и Q звеньев в составе [147]. Эта композиция обладает широкими комбинаторными возможностями по управлению параметрами формируемой полимерной сетки, так и по регулированию уровня межмолекулярных взаимодействий в ней.

В качестве ПДМС матрицы были использованы коммерчески доступные каучуки марок СКТН-А (СКА): $M_N = 18500$, $M_W = 31500$, $M_W/M_N = 1,7$ и СКТН-Е (SKE): $M_W = 120000$, $M_N = 72200$, $M_W/M_N = 1,7$. Которые для совместимости с MQ-сополимерами (а как выяснилось в процессе исследования, сами по себе каучуки с неблокированными MQ-сополимерами несовместимы) были по концевым силанольным группам заблокированы функциональным 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ). Схема реакции приведена на рисунке 45.

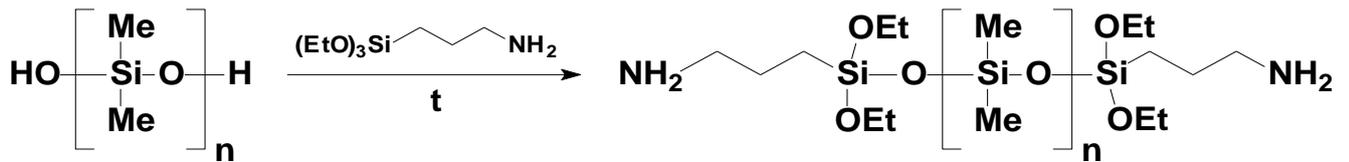


Рисунок 45 – Блокирование каучуков СКТН А и СКТН-Е АГМ

Эта реакция блокирования проходит при нагревании каучука с АГМ в течение 8 часов при 100°C и последующем удалении летучих продуктов в вакууме при 50°C и давлении 1 мм.рт.ст. Выход продукта количественный. Содержание amino-групп, определенное по титрованию, для СКТН-А составило 0,14 % масс., для СКТН-Е – 0,04 % масс.

В качестве наполнителей использовались 3 MQ-сополимера: MQ7, MQ8 и MQ9. Первый представляет собой вариант синтеза сополимера MQ1, упомянутого выше, но с соотношением звеньев M/Q 1:2, (Рисунок 30 I). При этом, в отличие от MQ1, сополимер MQ7 имеет в своем составе 5,8% масс. силанольных групп и большие молекулярно-массовые характеристики. Второй сополимер, MQ 8 – это шаг в сторону увеличения соотношения Q звена, а именно M/Q 1:3. Полученный тем же способом, как и MQ7, этот сополимер имеет в своем составе значительно большее количество силанольных групп – 7,7% и гораздо более высокие молекулярно-массовые характеристики (рисунок 46). Данное соотношение для метил-содержащих MQ-сополимеров является предельным. К сожалению, при более высоком содержании Q звена наногели при синтезе сшиваются и превращаются в макрогели. На рисунке 46 представлены кривые ГПХ для смол MQ7 и MQ8 а также их молекулярно-массовые характеристики.

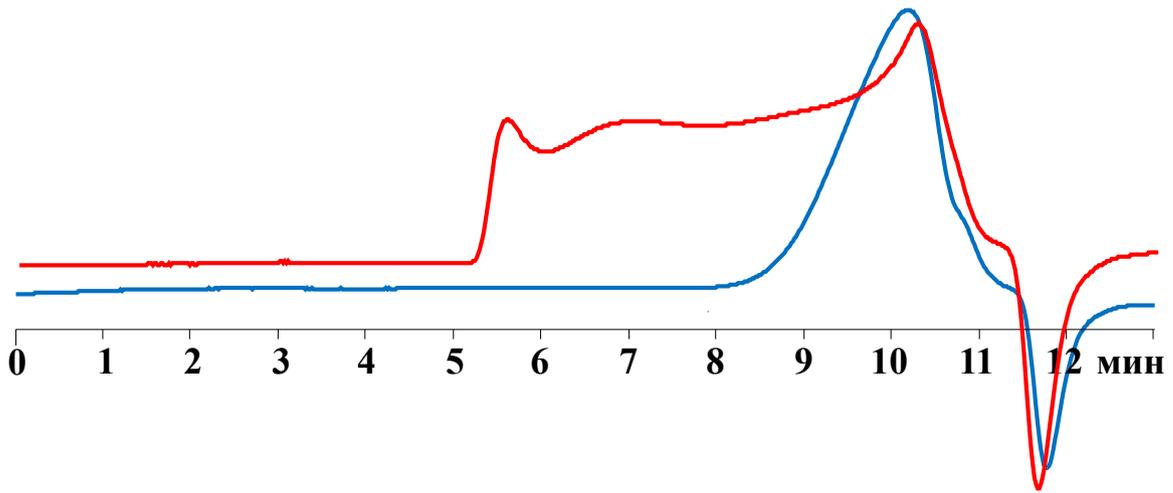


Рисунок 46 – Кривые ГПХ для MQ7 (синий, $M_N=10700$; $M_W=14200$; $M_W/M_N=1,33$) и MQ8 (красный, $M_N=25700$; $M_W=224200$; $M_W/M_N=8,73$). Колонка 1000 кД, растворитель – толуол

Третий MQ-сополимер – MQ9 – это блокированный триметилхлорсиланом вариант MQ7 (Рисунок 30 VI), то есть полностью нефункциональный вариант наполнителя. Его молекулярно-массовые характеристики аналогичны MQ7.

Также в качестве добавки в каучуки использовали карбоксил-содержащий ПДМС с распределенными по цепи карбоксилсодержащими звеньями (VG), получаемый по методике [142]. Схема реакции показана на рисунке 47.

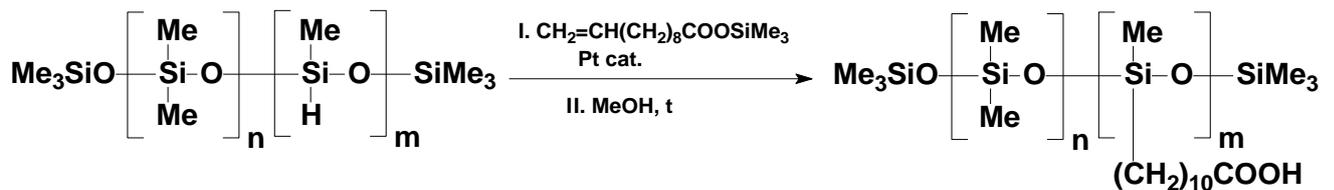


Рисунок 47 – Получение карбоксил-содержащего ПДМС

Композиции получали следующим образом: необходимые количества компонентов растворяли в 5 мл МТБЭ, перемешивали 2–3 мин, выливали на подложку из целлофана и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре. Соотношение компонентов варьировалось следующим образом: для двухкомпонентных смесей 100 мас. частей SKA или SKE на 0÷100 мас. части MQ7,

MQ8 или MQ9; для трехкомпонентных смесей 85 мас. частей SKA или SKE и 15 мас. частей VG на 0÷100 мас. части MQ7, MQ8 или MQ9. Загружали компоненты из расчета получения 1,44 г вулканизата толщиной $0,25 \pm 0,02$ мм и диаметром 75 мм. Каждый образец был также подвергнут термообработке при 200°C в течение 2 часов. Полный перечень полученных молекулярных композитов и концентрация их компонентов представлены в таблице 9.

В таблице указаны: в столбце «расшифровка»: аббревиатура каучука **SKA** или **SKE**/массовые части этого компонента; аббревиатура сополимера MQ (**MQ7**, **MQ9** или **MQ8**)/мас. части этого компонента; аббревиатура карбоксилсодержащего ПДМС (**VG**)/мас. части этого компонента, если таковые имеются. ω_{gf} – содержание гель-фракции в вулканизированном каучуке: после косой черты приведены данные до термообработки, все остальные – после.

Определение гель-фракции ω_{gf} в композитах осуществляли путем экстракции в аппарате Сокслета. Навески композитов с высокой точностью (0,0001 г) помещали в аппарат Сокслета, снабженный обратным холодильником, и обрабатывали высококипящим растворителем (толуолом). Экстракцию проводили в течение 15 часов. Расчеты проводились по формуле: $\omega_{gf} = \frac{m_1}{m_0} \times 100$, где m_0 и m_1 - массы образца материала до и после экстракции, г.

Таблица 9 – Состав полученных композитов

№	Расшифровка	Содержание компонентов, % масс.					ω_{gf} , %
		SKA	SKE	MQ7 (MQ9)	MQ8	VG	
1	SKA/85-VG/15	85,00	-	-	-	15,00	96,6
2	SKA/100-MQ7/3,5- MQ9/50	65,15	-	2,12 (32,57)	-	-	79,2/68,8
3	SKA/100-MQ7/3,5	96,62	-	3,38	-	-	92,3/85,8
4	SKA/100-MQ7/20	83,33	-	16,67	-	-	99,1/95,4
5	SKA/100-MQ7/50	66,67	-	33,33	-	-	98,7
6	SKA/85-MQ7/10-VG/15	77,27	-	9,09	-	13,64	99,5
7	SKA/85-MQ7/20-VG/15	70,83	-	16,67	-	12,50	97,9/94,1
8	SKA/85-MQ7/30-VG/15	65,38	-	23,08	-	11,54	99,5
9	SKA/85-MQ7/40-VG/15	60,72	-	28,57	-	10,71	99,4
10	SKA/85-MQ7/50-VG/15	56,67	-	33,33	-	10,00	100
11	SKA/100-MQ8/20	83,33	-	-	16,67	-	99,4
12	SKA/85-MQ8/20-VG/15	70,83	-	-	16,67	12,50	95,7
13	SKE/85-VG/15	-	85,00	-	-	15,00	74,4/5,8
14	SKE/100-MQ7/50	-	66,67	33,33	-	-	99,2/95,4
15	SKE/85-MQ7/10-VG/15	-	77,27	9,09	-	13,64	100/77,4
16	SKE/85-MQ7/20-VG/15	-	70,83	16,67	-	12,5	98,2
17	SKE/85-MQ7/30-VG/15	-	65,38	23,08	-	11,54	100
18	SKE/85-MQ7/40-VG/15	-	60,72	28,57	-	10,71	97,4
19	SKE/85-MQ7/50-VG/15	-	56,67	33,33	-	10,00	98,6
20	SKE/85-MQ7/75-VG/15	-	48,57	42,86	-	8,57	96,9
21	SKE/85-MQ7/100-VG/15	-	42,50	50,00	-	7,50	98,0

Механические свойства изучали на универсальной испытательной установке Instron-5965, оснащенной датчиком нагрузки на ± 50 Н в режиме одноосного однократного растяжения и в циклическом режиме. Инструментальная погрешность составила: при измерении нагрузки $\pm 0,5\%$ от измеряемой величины; при измерении смещения $\pm 0,05\%$ от полной шкалы или $\pm 0,5\%$ от измеренного

значения (в зависимости от того, что больше). Форма испытуемых образцов соответствовала ASTM 638 (тип 5). Толщина образцов составляла $0,25 \pm 0,02$ мм. Начальная скорость деформации составляла 60 мм/мин. Перед испытанием образцы выдерживали на воздухе при температуре 23 °С в течение 24 ч. Удельные механические характеристики (модуль упругости и предел прочности) рассчитывали по измеренным линейным размерам. Пределы циклирования составляли 5–50 % деформации разрушения. Количество циклов в циклических испытаниях составляло 100, после чего испытания продолжались до разрыва. Исследованы свойства всех полученных молекулярных композитов до и после термообработки (ТО) при 200 °С в течение 2 ч. Исследовали по три образца каждого состава. Для статистической оценки полученных данных рассчитывали стандартные отклонения всех основных констант (прочность, модуль упругости, деформация разрушения).

Широкий спектр составов, указанных в таблице 9, различающихся по концентрациям, компонентам и содержанию функциональных групп в них, был получен путем добавления MQ-сополимеров с остаточными гидроксисилильными группами и карбоксилсодержащего ПДМС (VG) к коммерчески доступным ПДМС, блокированным АГМ.

Количество карбоксилсодержащего ПДМС составляло 15 мас. частей на 85 мас. части SKA или SKE. Количество MQ варьировали в пределах от 0 до 100 мас. частей на 100 мас. частей от общего количества ПДМС в составе. Как уже упоминалось выше, все пленки получали заливкой раствора, содержащего необходимое количество компонентов в МТБЭ, на подложку из целлофана. Как оказалось, все образцы на основе MQ, независимо от состава, быстро затвердевают при комнатной температуре с образованием прозрачных эластомерных материалов. На рисунке 48 представлен пример пленки одного из таких составов.

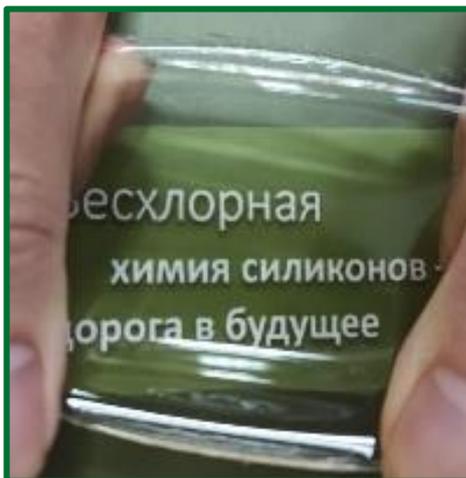


Рисунок 48 – Пример пленки состава ПДМС-МQ

Образование плотных пленок наблюдается уже через 5–30 мин после смешения компонентов в зависимости от состава. ТО образцов проводили в течение 2 ч при 200 °С. Выход композитной гель-фракции во всех случаях был выше 90% (за исключением образца 2, содержащего смесь блокированной и неблокированной смолы MQ) по результатам экстракции пленок толуолом в аппарате Сокслета до и после ТО (таблица 9). Этот результат свидетельствует о высокой эффективности процедуры отверждения как до, так и после ТО.

Изменение содержания наполнителя в композитах ПДМС-МQ позволяет контролировать механические свойства полученных образцов. Анализ этих свойств молекулярных композитов показал, что, варьируя их состав, соотношение компонентов и функциональные возможности, можно в очень широких пределах управлять прочностными свойствами материалов.

Основные механические характеристики молекулярных композитов на основе СКТН-А и СКТН-Е представлены в таблицах 10 и 11 соответственно.

Таблица 10 – Механические свойства композитов на основе СКТН-А до и после ТО

№	Расшифровка	σ_{max} , МПа		ε_b , %		E, МПа	
		До ТО	После ТО	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО
1	SKA/85-VG/15	0,2 ± 0,01	0,6 ± 0,04	174 ± 14	197 ± 21	0,3 ± 0,01	0,4 ± 0,01
2	SKA/100- MQ7/3,5- MQ9/50	0,9 ± 0,1	1,6 ± 0,1	257 ± 16	331 ± 10	0,5 ± 0,05	0,5 ± 0,05
3	SKA/100-MQ7/3,5	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,1	229 ± 11	229 ± 11	0,5 ± 0,04	0,6 ± 0,05
4	SKA/100-MQ7/20	5,1 ± 0,1	4,8 ± 0,1	192 ± 21	162 ± 11	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,1
5	SKA/100-MQ7/50	6,8 ± 0,3	8,2 ± 0,4	127 ± 11	118 ± 9	25,7 ± 0,2	16,3 ± 0,3
6	SKA/85-MQ7/10-VG/15	0,9 ± 0,1	2,0 ± 0,1	112 ± 8	121 ± 8	1,2 ± 0,05	1,1 ± 0,04
7	SKA/85-MQ7/20-VG/15	2,5 ± 0,1	4,5 ± 0,1	194 ± 16	113 ± 7	2,5 ± 0,1	2,4 ± 0,1
8	SKA/85-MQ7/30-VG/15	4,6 ± 0,2	4,5 ± 0,1	193 ± 12	96 ± 12	6,5 ± 0,2	3,1 ± 0,1
9	SKA/85-MQ7/40-VG/15	4,9 ± 0,2	7,0 ± 0,3	194 ± 18	101 ± 9	12,8 ± 0,2	9,1 ± 0,2
10	SKA/85-MQ7/50-VG/15	6,2 ± 0,2	10,0 ± 0,4	339 ± 24	132 ± 11	16,0 ± 0,4	10,8 ± 0,2
11	SKA/100-MQ8/20	5,2 ± 0,2	8,4 ± 0,3	179 ± 10	155 ± 10	3,2 ± 0,1	3,7 ± 0,1
12	SKA/85-MQ8/20-VG/15	6,0 ± 0,3	5,1 ± 0,2	205 ± 13	148 ± 9	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1

Таблица 11 – Механические свойства композитов на основе СКТН-Е до и после ТО

№	Расшифровка	σ_{max} , МПа		ε_b , %		E, МПа	
		До ТО	После ТО	До ТО	После ТО	До ТО	После ТО
13	SKE/85-VG/15	0,2 ± 0,01	0,1 ± 0,01	900 ± 51	198 ± 12	0,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01
14	SKE/100-MQ7/50	5,7 ± 0,2	8,3 ± 0,3	761 ± 44	503 ± 24	3,8 ± 0,2	3,4 ± 0,2
15	SKE/85-MQ7/10-VG/15	2,4 ± 0,2	1,8 ± 0,1	582 ± 32	302 ± 12	0,7 ± 0,1	0,7 ± 0,1
16	SKE/85-MQ7/20-VG/15	1,9 ± 0,1	4,2 ± 0,2	393 ± 19	378 ± 20	1,7 ± 0,1	1,3 ± 0,1
17	SKE/85-MQ7/30-VG/15	2,9 ± 0,2	5,8 ± 0,3	498 ± 22	437 ± 14	2,3 ± 0,1	2,2 ± 0,1
18	SKE/85-MQ7/40-VG/15	3,1 ± 0,2	8,0 ± 0,3	560 ± 24	539 ± 22	5,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2
19	SKE/85-MQ7/50-VG/15	3,5 ± 0,2	8,6 ± 0,2	858 ± 39	453 ± 20	7,0 ± 0,2	6,5 ± 0,2
20	SKE/85-MQ7/75-VG/15	5,7 ± 0,2	7,2 ± 0,3	575 ± 15	240 ± 11	24,4 ± 0,9	24,0 ± 0,7
21	SKE/85-MQ7/100-VG/15	5,9 ± 0,3	6,6 ± 0,2	525 ± 19	121 ± 9	51,0 ± 2,1	47,3 ± 1,6

Влияние молекулярной массы жидкого ПДМС каучука можно оценить, сравнив относительные удлинения образцов (таблицы 10 и 11), определив расстояние между узлами ветвления — основной параметр будущей сети. Если для сырого каучука СКТН-А эта величина не превышает 300 %, то для СКТН-Е могут достигаться значения 500 и более. Представленные графики на рисунках 49 и 50 показывают влияние каждого компонента и ТО на механическое поведение рассматриваемых систем.

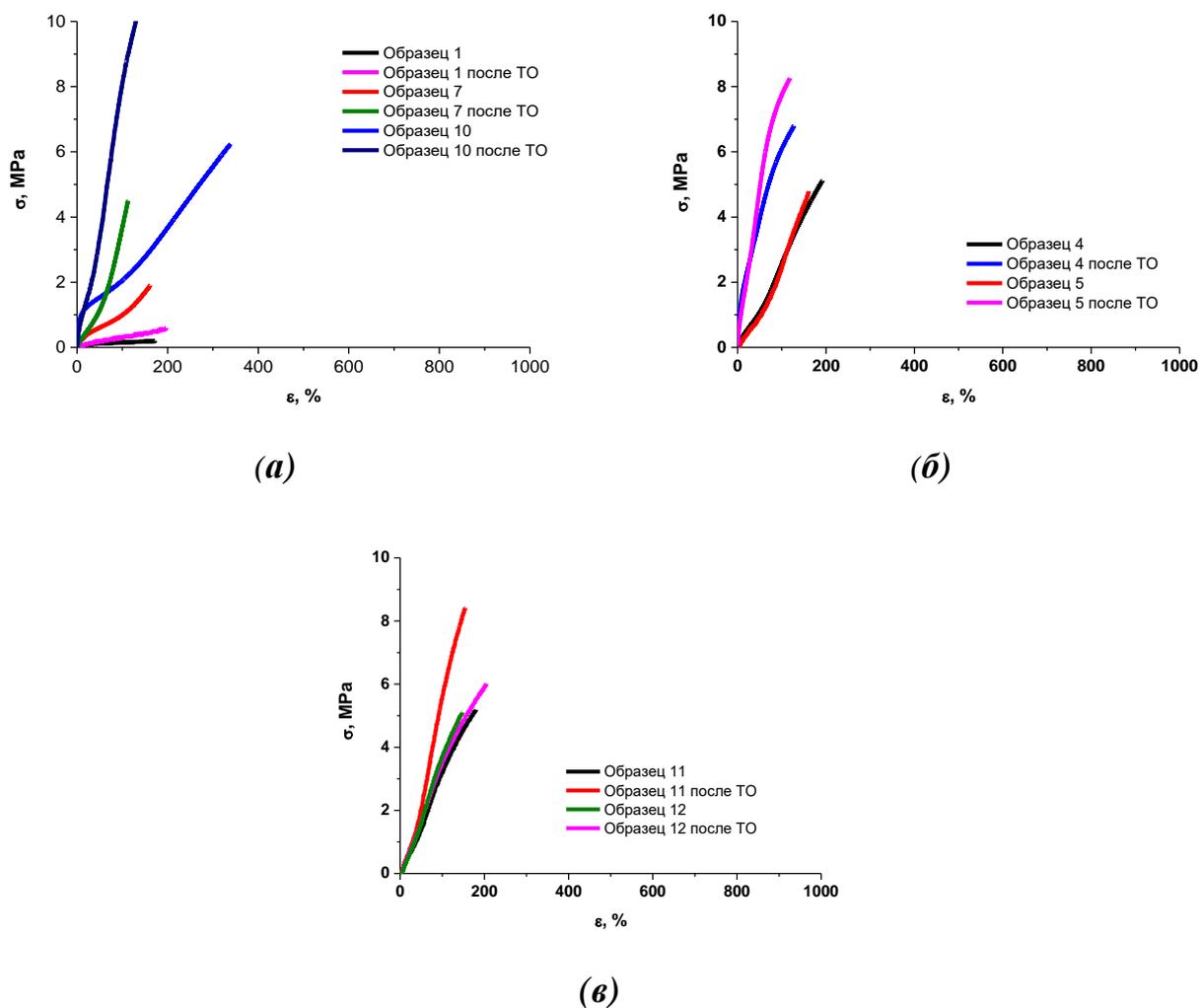


Рисунок 49 – Примеры кривых деформации молекулярных композитов на основе СКТН-А до и после ТО: (а) содержащие VG, наполненные 16,67 мас.% (Образец 7) или 33,33 мас.% (Образец 10) MQ7 и без VG (Образец 1); (б) не содержащие VG, наполненные 16,67 мас.% (Образец 4) или 33,33 мас.% (Образец 2) MQ7; (в) не содержащие (Образец 11) или содержащие (Образец 12) VG, наполненные 16,67 мас.% MQ8

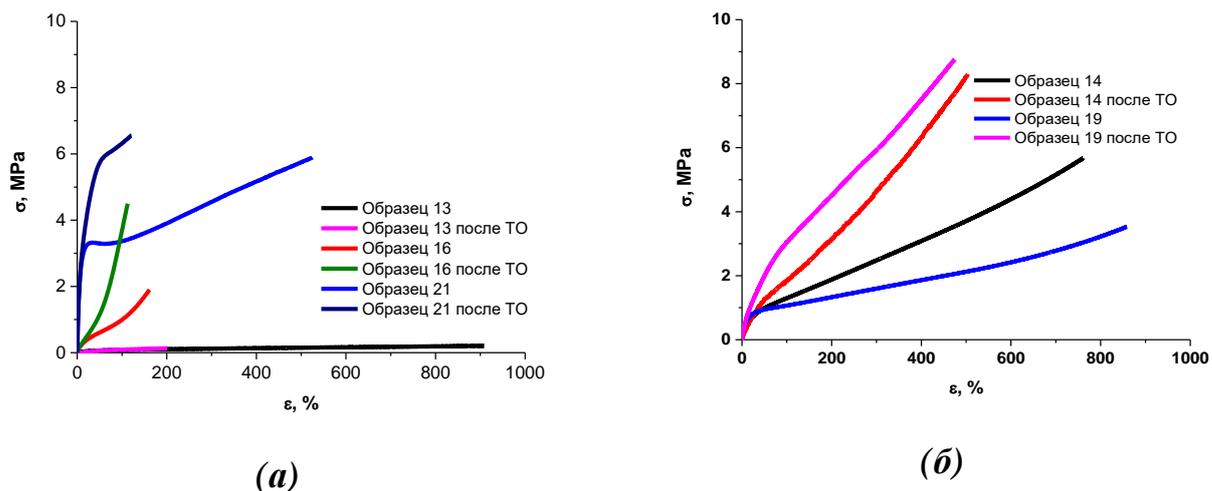


Рисунок 50 – Примеры кривых деформации молекулярных композитов на основе СКТН-Е до и после ТО: (а) содержащие VG, наполненные 16,67 мас.% (Образец 16) или 50 мас.% (Образец 21) MQ7 и не содержащие VG (Образец 13); (б) не содержащие (Образец 14) или содержащие (Образец 19) VG, наполненные 33,33 мас.% MQ7

В то время как каучук, который задает расстояния между поперечными связями основной сетки, является основой, MQ-сополимер является инструментом для управления свойствами. Эффект MQ можно свести к минимуму. При использовании MQ9 с предварительно и тщательно блокированными группами он выступает в роли инертного наполнителя, и его влияние на свойства рецептуры невелико (табл. 10, образец 2). Однако данные Таблиц 10 и 11 наглядно показывают, как постепенное увеличение доли гидроксилсодержащего сополимера MQ7 в рецептуре приводит к значительному улучшению механических свойств эластомерных композитов на основе СКТН-А (таблица 10, образцы 3–5 и 6–10, рисунок 49 а, б) или СКТН-Е (таблица 11, образцы 15–21, рисунок 50). Молекулярные параметры MQ также имеют значение. Переход от MQ7 к MQ8, т.е. к системам с менее экранированным кремнеземным ядром, приводит к увеличению модуля упругости, предела прочности и относительного удлинения в ряде однотипных составов (таблица 10, образцы 4 и 11, 7 и 12, рисунок 49).

Следует подчеркнуть, что механические свойства синтезированных молекулярных композитов зависят как от структуры ПДМС-каучука, так и от скорости наполнения.

Несложно сделать вывод, что композиты на основе СКТН-Е характеризуются значительно более высоким удлинением при разрыве, чем композиты на основе СКТН-А при сопоставимом наполнении (600–850% композитов SKE-MQ7 против 100–300% композитов SKA-MQ7) и меньшей прочностью на растяжение — поскольку длина цепи СКТН-А меньше, чем у СКТН-Е, молекулярные композиты первого ближе к пределу растяжения, а их деформация сопровождается более сильной потерей энтропии цепи. Это наблюдение справедливо как для исходных, так и для отожженных образцов.

Предел прочности исходных композитов значительно (почти в 30 раз) возрастает независимо от марки каучука с увеличением скорости наполнения, достигая значений 6,2 МПа у SKA-MQ7/50 (таблица 10, рисунок 49а, образец 10) и 5,9 МПа у SKE-MQ7/100 (таблица 11, рисунок 50а, образец 21). Такой эффект можно объяснить ролью частиц MQ при формировании сетки в синтезированных композитах.

Тот факт, что в большинстве случаев повышение механических свойств происходит достаточно монотонно с увеличением степени наполнения, свидетельствует о хорошем распределении частиц MQ-сополимера в матрице каучука. Мы также должны подчеркнуть, что такой огромный рост механических свойств является абсолютно беспрецедентным, что делает настоящие молекулярные композиты ПДМС-MQ коммерчески перспективными материалами. Это кажется еще более важным, так как наполнители в полученных композитах — частицы MQ — изотропны, поэтому использование полученных композитов не так ограничено, как в случае анизотропных наполнителей, которые обещают лучшее механическое усиление, но работают только в предполагаемых направлениях.

Нашими соавторами по этой работе исследования механических свойств были продолжены [147]. Была осуществлена оценка уровня диссипации энергии в обратимых циклах деформации. Она имеет решающее значение для описания

свойств эластомерных композитов. Полисилоксановые эластомеры особенно удобны для этой цели благодаря малым потерям энергии при конформационных переходах[148]. Анализ циклических испытаний полученных молекулярных композитов (рисунок 51 и 52 и таблица 12) показал, что введение активного наполнителя MQ-сополимера сопровождается ожидаемым ростом петли гистерезиса.

Таблица 12 – Динамика изменения механического гистерезиса до и после ТО в исследованных образцах. * – через косую черту приведено содержание MQ9

№	Расшифровка	Содержание MQ, % масс.	Гистерезис, %			
			До ТО		После ТО	
			2 цикл	100 цикл	2 цикл	100 цикл
4	SKA/100-MQ7/20	16,67	7,12	2,10	3,93	1,21
6	SKA/85-MQ7/20-VG/15	16,67	7,26	5,62	3,49	0,97
11	SKA/100-MQ8/20	16,67	9,61	3,49	6,73	2,83
12	SKA/85-MQ8/20-VG/15	16,67	16,72	5,22	6,95	2,42
8	SKA/85-MQ7/30-VG/15	23,08	17,07	13,19	4,32	3,34
5	SKA/100-MQ7/50	33,33	17,80	14,27	13,49	10,13
10	SKA/85-MQ7/50-VG/15	33,33	39,72	29,79	17,67	15,71
14	SKE/100-MQ7/50	33,33	29,78	17,43	22,09	12,64
19	SKE/85-MQ7/50-VG/15	33,33	35,50	22,99	27,68	19,46
16	SKE/85-MQ7/20-VG/15	16,67	13,01	8,48	4,29	2,46
2	SKA/100-MQ7/3,5- MQ9/50	2,12/32,57*	5,12	4,45	3,91	3,15
3	SKA/100-MQ7/3,5	3,38	2,05	0,91	1,59	0,94

Для получения полной картины влияния состава и термической обработки на механический гистерезис ими были получены результаты потерь во втором и сотом циклах нагрузки-разгрузки. Это важно, так как, как видно из таблицы 12, независимо от состава гистерезис в первых циклах заметно больше, чем в сотом. Такая сравнительно высокая диссипация энергии в первых циклах может быть связана со структурной перестройкой (упорядочение и сетевая оптимизация) и

конформационными изменениями. Степень упорядоченности зависит от лабильности отдельных компонентов системы. Таким образом, разница в выделении энергии на первом и последующих этапах цикличности должна зависеть от состава и термической обработки, а также нуждается в анализе.

Потери значительно возросли, что особенно ярко выражено в случае наполнения выше 16 мас.%, как в первом, так и в последующих циклах растяжения-сжатия. Например, при увеличении степени наполнения исходных композитов на основе СКТН-А с 16 до 33 мас. % площадь петли гистерезиса после 100 циклов растяжения увеличивалась с 2 до 14 % (таблица 12, образцы 4 и 14, рисунок 51а).

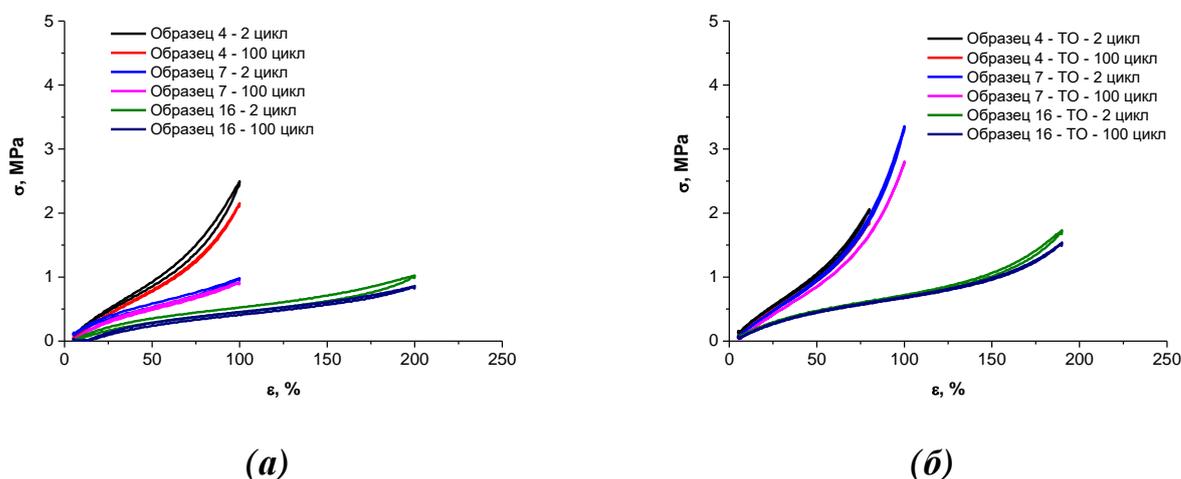


Рисунок 51 – Динамика изменения механического гистерезиса (2-й и 100-й циклы) в композитах различного состава: с наполнителем 16,67 мас.% MQ7 на основе СКТН-А (не содержащим (образец 4) или содержащим (образец 7) VG) и СКТН-Е (содержащий (образец 14) VG) перед ТО (а) и после ТО (б)

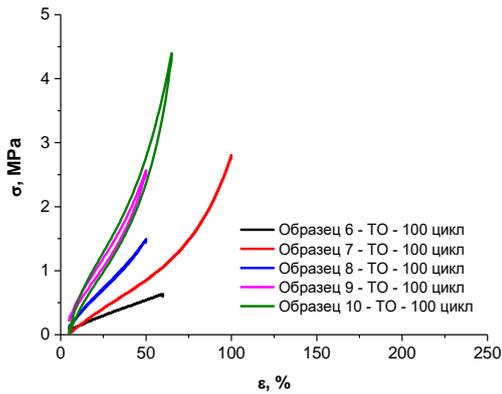
Столь значительные потери энергии обусловлены течением матрицы из-за разрушения слабых взаимодействий с наполнителем. Эффективным приемом снижения вклада этого явления в общие потери энергии является ТО композита, сопровождающееся образованием прочных ковалентных связей между матрицей и смолой MQ, что должно препятствовать пластическому течению. Действительно, циклические испытания показали, что ТО молекулярных композитов всех составов

значительно снижает потери. Например, петля гистерезиса композита на основе СКТН-А, содержащего 16 и 33 мас. % сополимера MQ, после ТО уменьшилась до 1 и 10 % соответственно (таблица 12, образцы 4 и 14 соответственно, рисунок 51б).

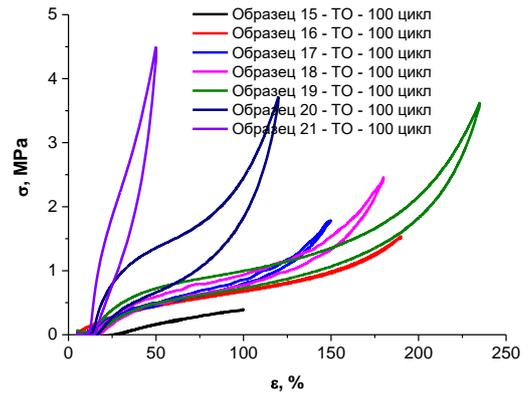
При добавлении в систему ПДМС каучука VG, содержащего карбоксильные группы, распределенные по цепи, гистерезис увеличился до 6 и 30 % (для 16 и 33 мас. % наполнения соответственно), но значительно уменьшился до 1 и 16 % после ТО (Таблица 12, образцы 6 и 19 соответственно). Такие изменения можно объяснить трансформациями сетки водородных связей, о которых пойдет речь ниже, за счет присоединения карбоксилсодержащих олигомеров.

Увеличение доли кремнеземного ядра в сополимере MQ при переходе от MQ7 к MQ8 привело к двукратному увеличению гистерезиса (таблица 12, образцы 4 и 11, 6 и 12 соответственно, рисунок 51а,б). Эта разница сохранялась после ТО. Такое усиление гистерезисных явлений можно объяснить увеличением числа лабильных водородных связей, вызванным увеличением концентрации гидроксильных групп, не участвующих в формировании основной химической сетки в структуре сополимера MQ, в случае MQ8.

Проведенные исследования показали, что при умеренных уровнях наполнения 16–23 мас.% (таблица 12, образцы 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12; рисунок 52 а,б). Термообработанные молекулярные композиты на основе низкомолекулярного ПДМС обладают выгодным сочетанием прочностных показателей и низкими потерями энергии в знакопеременных циклах нагрузки 1–4 % (100 циклов нагрузка–разгрузка), благодаря чему их можно рассматривать как основу для множество практических применений.



(a)



(б)

Рисунок 52 – Динамика изменения механического гистерезиса (100-й цикл) в композитах различного состава: (а) – соответствует термообработанным композитам на основе СКТН-А и VG, содержащим от 9,09 до 33,33 мас.% MQ7 (образцы 6–10); (б) соответствует термообработанным композитам на основе СКТН-Е и VG, содержащим от 9,09 до 50,00 мас.% MQ7 (образцы 15–21)

ТО исследуемых композитов не является обязательной, так как вулканизированная резина сохраняет форму и достаточно быстро теряет липкость даже без ТО. Однако сравнение образцов, подвергшихся ТО, с их предшественниками, подвергнутыми холодной вулканизации, показывает, что высокотемпературный отжиг приводит к завершению всех химических реакций в образце и обеспечивает стабильность его характеристик во времени. Дополнительные исследования приведенные выше «заставили» нас более подробно разбираться в особенностях процессов вулканизации в исследуемых системах. Несмотря на «кажущуюся» простоту и быстроту процедуры вулканизации каучука, на самом деле это сложный многоуровневый процесс конкурирующих взаимодействий, включающий химические (образование химических связей) и физические (водородные связи и другие полярные взаимодействия) аспекты. Сложность процесса обусловлена разнообразием функциональных групп и, как было сказано выше, разнообразием возможных реакций. Чтобы получить общее представление о формирующейся сетчатой

структуре, мы будем действовать поэтапно и выделим те этапы, которые являются наиболее важными по влиянию, которое они оказывают на свойства образующихся эластомеров. Начнем с наблюдения, что сырой каучук с концевыми 3-аминопропил(диэтоксисилильными) группами самодостаточен и может образовывать собственную сеть при гидролизе этоксигрупп и гомо- и гетерофункциональной конденсации образующихся силанолов, катализируемой аминогруппами, заблаговременно доставленными к месту реакции. Образовавшийся материал представляет собой типичный ненаполненный силиконовый состав с низким модулем упругости и высоким удлинением (рисунок 53). Следует отметить, что в последнем случае процесс отверждения занимает гораздо больше времени (недели) и не ускоряется даже ТО.

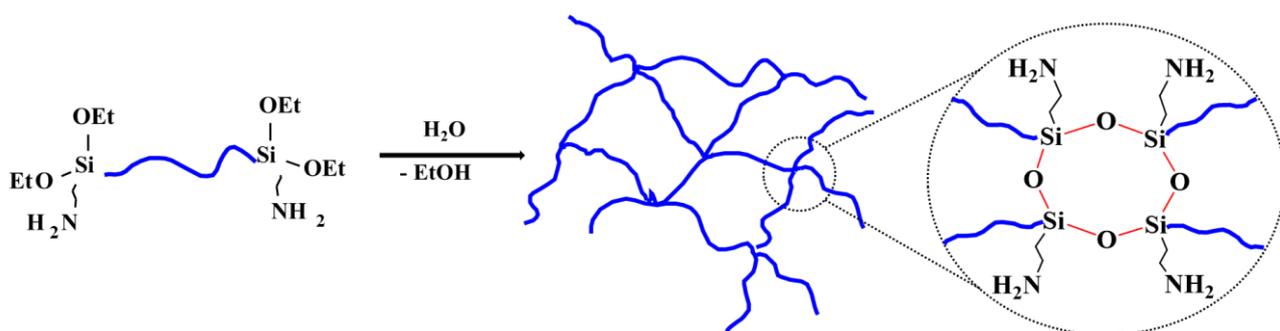


Рисунок 53 – Схема отверждения ПДМС с концевыми 3-аминопропилдиэтоксисилильными группами (СКА или SKE)

Применение этих материалов очень ограничено; их можно получить без предварительной модификации сырого каучука [149, 150].

Добавление в рецептуры карбоксилсодержащего компонента позволяет ввести в структуру сетки второй компонент за счет реакции 3-аминопропильных групп с карбоксигруппами. Таким образом, в структуре сети появляется еще один компонент, связанный с первым, но имеющий другие параметры сетки. Вторая сетка образована при комнатной температуре слабыми водородными связями (рисунок 54, стадия 1); поэтому удлинение при разрыве в рецептурах на основе СКТН-Е достигает 900%. Однако после обработки они значительно укрепляются и

как бы переходят в химические связи (рисунок 54, стадия 2). Затем удлинение при разрыве определяется второй сеткой и уменьшается до 198% (таблица 11, образец 13).

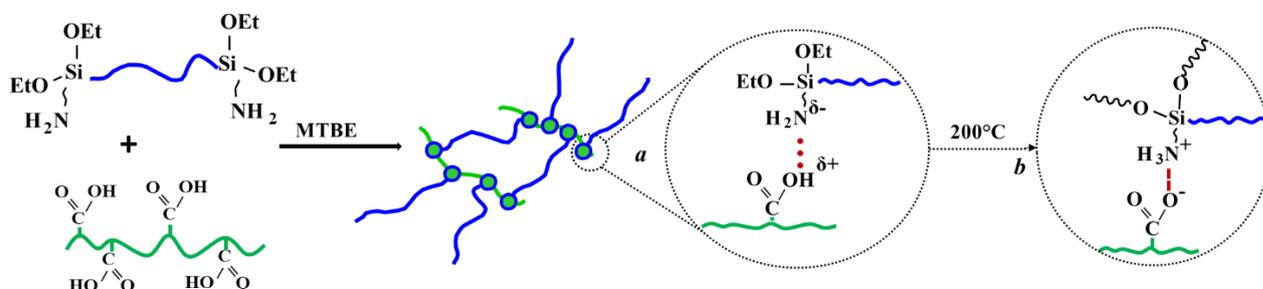


Рисунок 54 – Схема отверждения двухкомпонентных составов на основе двух ПДМС: с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми и карбоксильными группами

Добавление небольших количеств MQ-сополимеров, содержащих остаточные гидроксильные группы, к сырому каучуку позволяет сформировать сетку даже без следов влаги. Процесс протекает в режиме гетерофункциональной конденсации, и узлы сетки становятся многоцентровыми кластерами (рисунок 55).

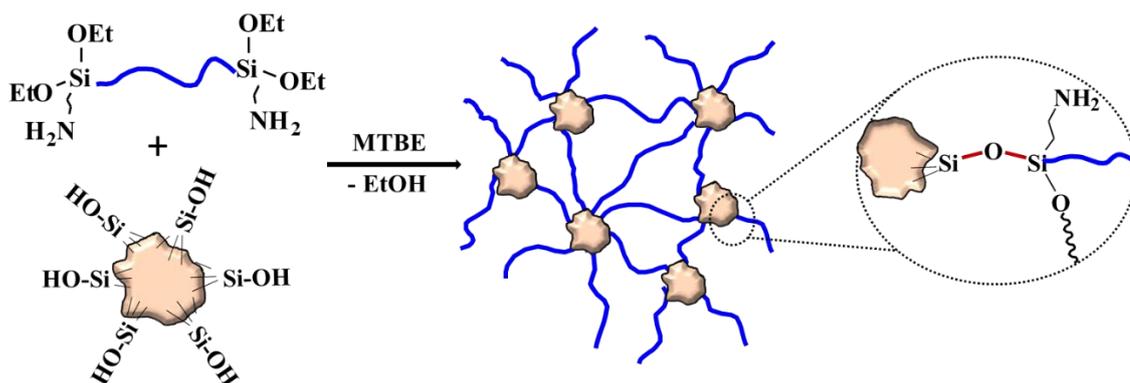


Рисунок 55 – Схема отверждения для двухкомпонентных составов на основе ПДМС с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми группами и MQ-сополимера

Введение в состав MQ-сополимера с предварительно блокированными силанольными группами не оказывает существенного влияния на свойства вулканизированного каучука (таблица 10, образец 2). Однако увеличение концентрации гидроксилсодержащего MQ-сополимера в двухкомпонентном составе приводит к значительному улучшению механических свойств состава. Этот эффект может быть полностью объяснен адсорбционными взаимодействиями между сополимером MQ и цепями сырого каучука, т. е. эффектом аэросила, который определяет свойства силоксановых эластомеров, как мы подчеркивали выше.

В качестве вспомогательной добавки использовали карбоксилсодержащие олигомеры VG. Они не оказывают существенного влияния на свойства рецептуры, но могут ускорить «затвердевание» композиции сразу после смешивания и нейтрализовать аминогруппы ПДМС при ТО. Нельзя исключить перестройку их структуры при ТО, что хорошо наблюдается при использовании в качестве основы рецептуры карбоксилсодержащих ПДМС [151, 152]. Однако этот эффект незначителен по сравнению с реакцией между ПДМС в сыром каучуке и MQ сополимером и, вероятно, может быть усилен более тщательной настройкой концентрации карбоксильных групп, количества добавляемых компонентов и дополнительной обработкой карбоксильных групп, уже содержащихся в рецептуре.

Таким образом в этом разделе представлен новый подход к созданию эластомерных материалов на основе MQ сополимеров. Эта технология использует дуалистические свойства этих объектов, которые обладают как свойствами макромолекул, так и коллоидных частиц. Сополимеры MQ проявляют свою молекулярную природу как гомогенные связующие агенты в представленных композитах. Они также очень эффективны в качестве активных наполнителей. Эти наполнители существенно улучшают механические показатели вулканизированной резины: они не уступают аэросилам, но не требуют гетерофазного смешивания ингредиентов. Наконец, они эффективны в

блокированном варианте и в качестве инертных наполнителей, которые слегка повышают прочность композиции и удлинение при разрыве.

Приведенные данные показывают, что потенциал систем MQ как универсального ингредиента еще далек от насыщения. Диапазоны его молекулярных параметров, которые могут быть очень тонко изменены, определены лишь приблизительно. Это также относится к степени дисперсии MQ по молекулярной массе и размеру, которые в данном случае одинаковы, и контроля концентрации гидроксильных групп. Эти группы играют важную роль в регулировании свойств вулканизированных каучуков.

Карбоксилсодержащие ПДМС использовались лишь как добавки. Добавление этих веществ лишь ускоряет холодную вулканизацию. Тем не менее, представленные данные ясно показывают, что эти добавки в некоторой степени влияют на свойства вулканизированной резины.

1.4.3 МУРР исследования композитов на основе ПДМС-MQ

Дальнейшее исследование образцов было проведено нашими соавторами по данной работе по исследованию молекулярных композитов [153]. Образцы были исследованы при помощи МУРР на станции БИОМУР Курчатовского синхротрона (НИЦ «Курчатовский институт») с использованием рентгеновского излучения с энергией 8 кэВ (длина волны 1,445 Å, разрешение $dE/E = 10^{-3}$), поток фотонов 10^{-9} с^{-1} . Пятно луча на образцах составляло (0,3x0,5) мм, время экспозиции выбиралось равным 600 с. Дифрактограммы регистрировали детектором Dectris Pilatus 1M. Расстояние от образца до детектора составляло примерно 2500 мм, в качестве стандарта использовали бегенат серебра. Для изучения структуры деформированных пленок использовалось простое растягивающее устройство. Обработку данных проводили в программе Fit2D. Анализ функций распределения по расстояниям проводили с использованием пакета программ ATSAS [154, 155, 156, 157].

Тщательный анализ Фурье полученных картин МУРР позволяет получить дополнительную информацию о структуре частиц в молекулярных композитах ПДМС и MQ-сополимера. Расстояние между частицами рассчитывали, как положение первого максимума преобразования Фурье полученных картин МУРР. Размер частиц рассчитывали, как первое пересечение графика преобразования Фурье с осью x (расстояние).

Анализ интенсивности малоугловых рентгеновских рефлексов проводили с использованием двухфазной модели (частицы MQ в матрице ПДМС). Здесь, если система состоит из двух фаз с различными, но постоянными внутри каждой фазы, концентрациями электронов η_1 , η_2 и объемными долями каждой фазы являются ω_1 и ω_2 соответственно. Тогда средняя электронная плотность $\bar{\eta}$ и среднеквадратичная флуктуация электронной плотности $\langle \Delta\eta^2 \rangle$ равны [158]:

$$\begin{aligned}\bar{\eta} &= \eta_1\omega_1 + \eta_2\omega_2 \\ \langle \Delta\eta^2 \rangle &= \langle (\eta - \bar{\eta})^2 \rangle = (\eta_1 - \eta_2)^2 \cdot \omega_1\omega_2\end{aligned}\quad (4)$$

Кроме того, среднеквадратичная флуктуация электронной плотности напрямую связана с инвариантом рассеяния (Порода):

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds = 2\pi^2 V_0 \langle \Delta\eta^2 \rangle \quad (5)$$

где V_0 — облучаемый объем. Так:

$$Q = 2\pi^2 V_0 (\eta_1 - \eta_2)^2 \cdot \omega_1\omega_2 \quad (6)$$

Поскольку электронная плотность каждой фазы η определяется ее массовой плотностью ρ

$$\eta = \frac{\sum_i Z_i}{\sum_i M_i} \rho \quad (7)$$

где Z_i и M_i — заряд и масса i -го атома, составляющего повторяющуюся единицу материи. Таким образом, для двухфазной системы с резкими фазовыми границами имеет место следующая система уравнений:

$$\begin{aligned}\rho &= \rho_1 c + \rho_2 (1 - c) \\ \langle \Delta\eta^2 \rangle &= \frac{1}{2\pi^2 V_0} \int_0^\infty s^2 I(s) ds = (\Delta\eta)^2 \cdot c(1 - c)\end{aligned}\quad (8)$$

С этой целью были проведены МУРР для пленок СКТН-А и СКТН-Е с содержанием смолы MQ от 9% до 50% по массе. МУРР кривые исходных (а, с) и

отожженных (b, d) образцов СКТН-А (a, b) с (9÷33) мас.% наполнителя MQ7 и СКТН-Е (c, d) с (9÷50) мас.% MQ7 (Рисунок 56) показывают отчетливое отражение Брэгга, смещающееся в сторону более низких значений q при увеличении содержания MQ как в композитах на основе СКТН-А, так и на основе СКТН-Е.

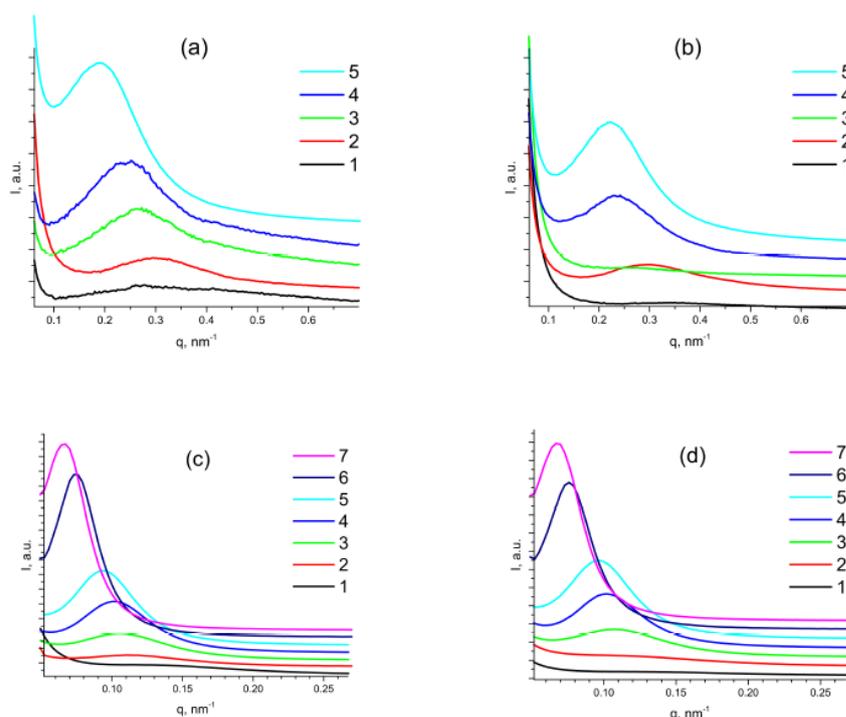


Рисунок 56 – Кривые МУРР композиций на основе СКТН-А исходных (a) и отоженных (b): Образец 6 - (1); Образец 7 - (2); Образец 8 - (3); Образец 9 - (4) и Образец 10 - (5). То же для СКТН-Е исходных (c) и отоженных (d): Образец 15 - (1); Образец 16 - (2); Образец 17 - (3), Образец 18 - (4); Образец 19 - (5); Образец 20 - (6) и Образец 21 - (7)

Это отражение должно быть связано с относительно равномерным расстоянием между частицами смолы MQ, обладающими более высокой электронной плотностью по сравнению с матрицей ПДМС. Этот факт подтверждается увеличением интенсивности отражения со скоростью заполнения (рисунок 57), поскольку он прямо пропорционален контрасту электронной плотности между наполнителем и матрицей (см выше, уравнение (8)).

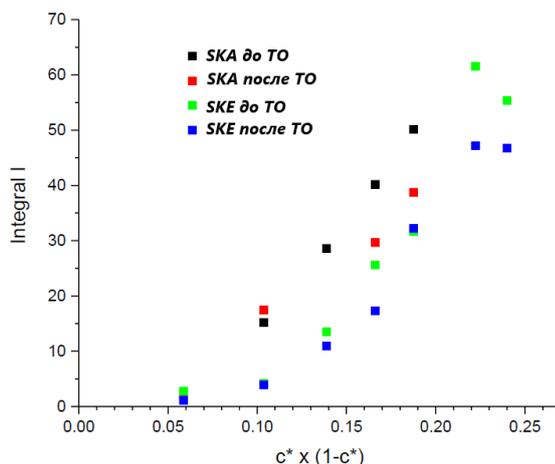


Рисунок 57 – Зависимость интегральной интенсивности пика Брэгга МУРР от $c^*(1-c^*)$, где c^* - объемная концентрация MQ. Линейная зависимость при более высоких концентрациях MQ означает, что большая часть частиц MQ участвует в образовании узлов

Кроме того, был проведен тщательный анализ Фурье полученных моделей МУРР всех молекулярных композитов смолы ПДМС-MQ (рисунок 58).

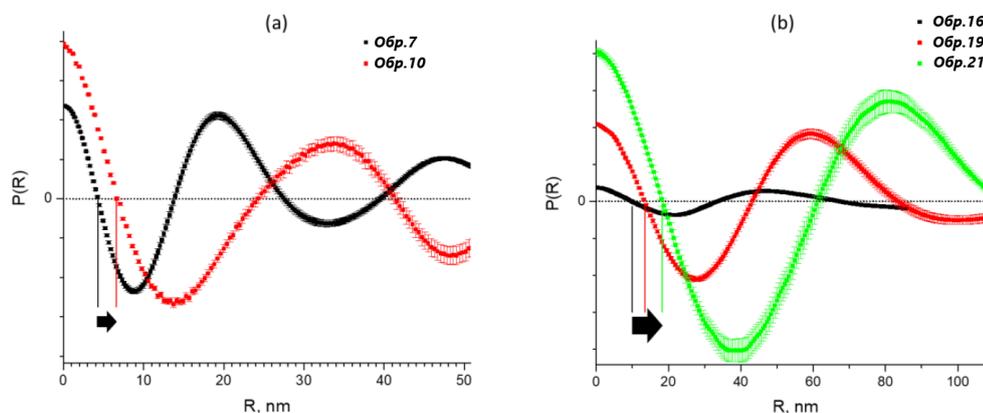


Рисунок 58 – Функция распределения по расстоянию для Образца 7 и Образца 10 (a) и Образца 16, Образца 19 и Образца 21 (b). Черные стрелки указывают на смещение нулевого пересечения корреляционных функций при увеличении содержания MQ. Таким образом, размер рассеивающего кластера (узла) увеличивается с 3 до 6,6 нм для СКТН-А и с 10 до 13,4 и далее до 18,3 нм для СКТН-Е

Расстояние между частицами также существенно увеличивается со скоростью заполнения: с 15 нм в Образце 6 до 33 нм в Образце 10 и с 43,0 нм в Образце 15 до 65 нм. в Образце 19 и далее до 95 нм в Образце 20. Было доказано, что размер частиц, рассчитанный как первое пересечение графика преобразования Фурье с осью Ox (расстояние) – размер частиц MQ, увеличился с 6,0 нм в Образце 7 до 13,2 нм в Образце 10 и от 20,0 нм в Образце 16 до 26,8 нм в Образце 19 и далее до 37,6 нм в Образце 20.

Таким образом, увеличение скорости наполнения молекулярных композитов ПДМС-MQ приводит к увеличению расстояния между частицами наполнителя. Аналогичные результаты были получены для отоженных образцов композитов СКТН-А и СКТН-Е с различным содержанием MQ7. Тот факт, что чем больше наполнителя было добавлено в композит, тем больше расстояние между частицами MQ, является довольно нелогичным, так как можно было бы ожидать уменьшения этого расстояния при добавлении большего количества наполнителя в композит. Однако описанная тенденция достаточно однозначна (рисунок 59).

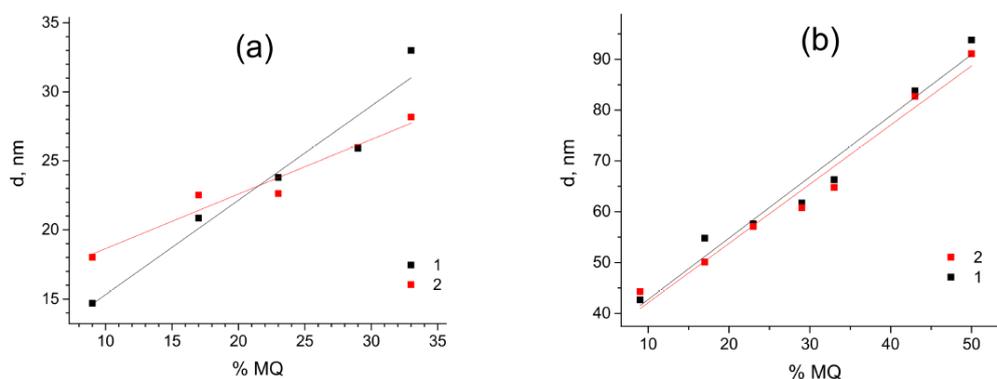


Рисунок 59 – Зависимости d -интервалов в композитах на основе СКТН-А (а) и СКТН-Е (б) с различной степенью наполнения MQ-сополимером (мас.%), исходной (1) и отоженной (2)

Эти соображения также подтверждаются результатами измерений МУРР *in-situ* одноосной деформации полученных молекулярных композитов. На рисунке 60 представлены двумерные дифрактограммы исходных, растянутых до 150 % и

восстановленных после нагрузки, исходных и отожженных образцов композитных пленок на основе СКТН-А и СКТН-Е, ось деформации вертикальна.

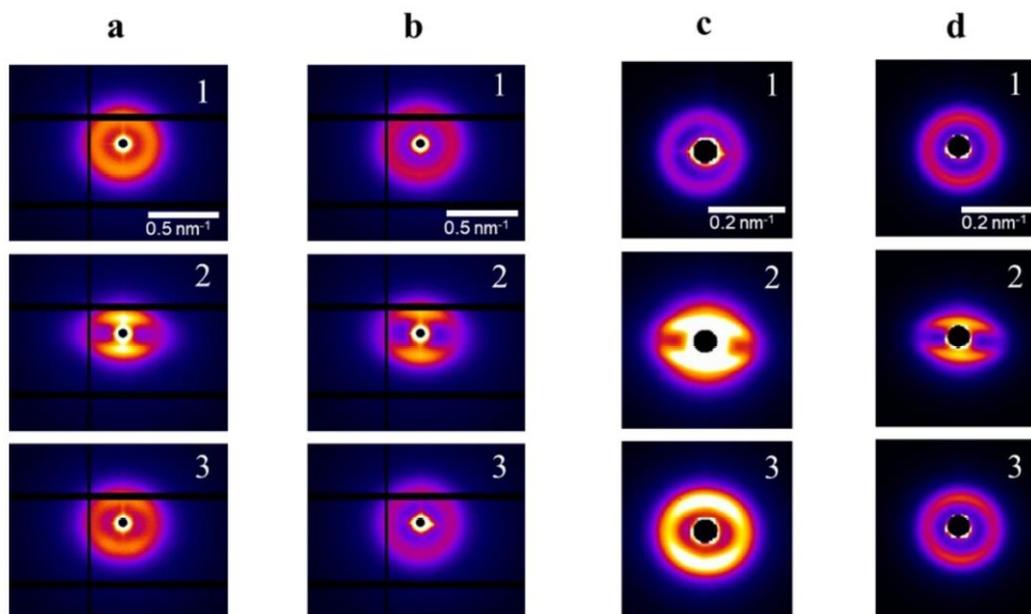


Рисунок 60 – 2D-дифрактограммы МУРР для исходного (а) и отожженного (б) СКТН-А с 33 мас.% MQ (Образец 10), (1) исходная недеформированная пленка $\lambda=1$; (2) – деформируется до $\lambda=1,5$; (3) – восстановленная после деформации. То же самое для исходного (с) и отожженного (д) СКТН-Е с 33 мас.% MQ (Образец 19)

Как видно, изотропная картина при деформации меняется, два ярких меридиональных дуговых отражения смещаются в сторону меньших углов, а экваториальное отражение ослабевает из-за нарушения структурной упорядоченности в латеральном направлении. Изменения положения рефлексов (от 32 до 49 нм для СКТН-А и от 66 до 110 нм для СКТН-Е) хорошо коррелируют с макроскопической деформацией. Действительно, для всех исследованных образцов одноосные удлинения с хорошей степенью точности равны пропорциональным изменениям межчастичных расстояний. Таким образом, их строго можно назвать аффинными. Дальнейшая деформация до 200% приводит к дальнейшей трансформации меридионального отражения (принимают «стриховскую» форму) и к полному исчезновению экваториального рассеяния.

Суммарный массив рентгеновских данных можно найти в опубликованной в этом году статье [153].

Следует также подчеркнуть, что термический отжиг влияет на обратимость структурных изменений в образце после восстановления его первоначальной формы. Остаточная деформация первичных образцов значительна, проявляясь в анизотропной картине МУРР, а отжиг, активирующий сшивающий агент и, соответственно, уплотняющий молекулярную сетку перепутывания, привел к практически полному восстановлению исходной картины МУРР.

Таким образом было продемонстрировано, что управление условиями синтеза молекулярных композитов MQ-ПДМС позволяет точно регулировать их структуру и механическое поведение. Основными инструментами такого контроля являются размер и распределение частиц MQ, играющих роль связующих полимерной сетки. Образование таких частиц определяется несколькими факторами:

- агрегацией наночастиц за счет сил истощения полимера; минимизация поверхности интерфейса;
- насыщением химического взаимодействия функциональных групп частиц MQ и матрицы ПДМС;
- и энтропийной эластичностью полимерной цепи, определяемой ее длиной.

Важно отметить, что с общепринятой точки зрения такие материалы, как сшитые сетки, не обладают дальним порядком и, следовательно, их очень сложно охарактеризовать методами рассеяния. В этом аспекте наличие отчетливого рентгеновского отражения в полученных материалах и, соответственно, их структурная упорядоченность является весьма важным, хотя и не уникальным наблюдением.

Наблюдаемое отражение рентгеновских лучей возможно только для систем с очень равномерными расстояниями между твердыми частицами в матрице. Более того, MQ сополимеры очень эффективны в качестве активных наполнителей. Эти наполнители значительно улучшают механические свойства вулканизированной

резины; они не уступают аэросилам, но не требуют гетерофазного смешивания ингредиентов. Изменение типа резины, концентрации наполнителя MQ и механического напряжения сильно влияло на рассеяние МУРР. В то время как образец с заблокированным гидроксилем или без наполнителя MQ не показал отражения Брэгга, все остальные композиты показали отчетливый максимум, в отличие от любых композитных материалов на основе аэрозолей. Эта структурная информация была также обогащена за счет приложения механического напряжения, что привело к дальнейшему увеличению расстояния между частицами наполнителя в меридиональном направлении и к исчезновению экваториальной составляющей. Наблюдаемый сильный рост механических свойств при наполнении является беспрецедентным, что делает настоящие молекулярные композиты ПДМС-MQ коммерчески перспективными материалами.

На рисунке 61 представлена модель, иллюстрирующая наше понимание процесса упорядочения в исследуемой полимерной композиции. Как известно, MQ сополимер представляет собой композиционный материал, отдельные фракции которого представляют собой молекулярные коллоидные частицы (высокомолекулярная фракция с жестким ядром – голубые шарики). Низкомолекулярные фракции содержат минимальное количество функциональных групп и играют роль пластификатора, который может равномерно распределяться по телу композиции (красные шарики). Средняя фракция имеет большее количество функций и более подвижна, чем высокомолекулярная фракция, и играет роль полифункционального центра ветвления. Наконец, зеленые шары — это физические узлы топологических и электростатических взаимодействий (водородные связи карбоксильных групп друг с другом или с гидроксильными группами). Модель адекватно описывает агрегацию молекулярных коллоидов (синие) вокруг образовавшихся на начальном этапе узлов и объясняет увеличение расстояния между узлами, которое контролируется длинными линейными молекулами ПДМС, используемыми в процессе формирования композита.

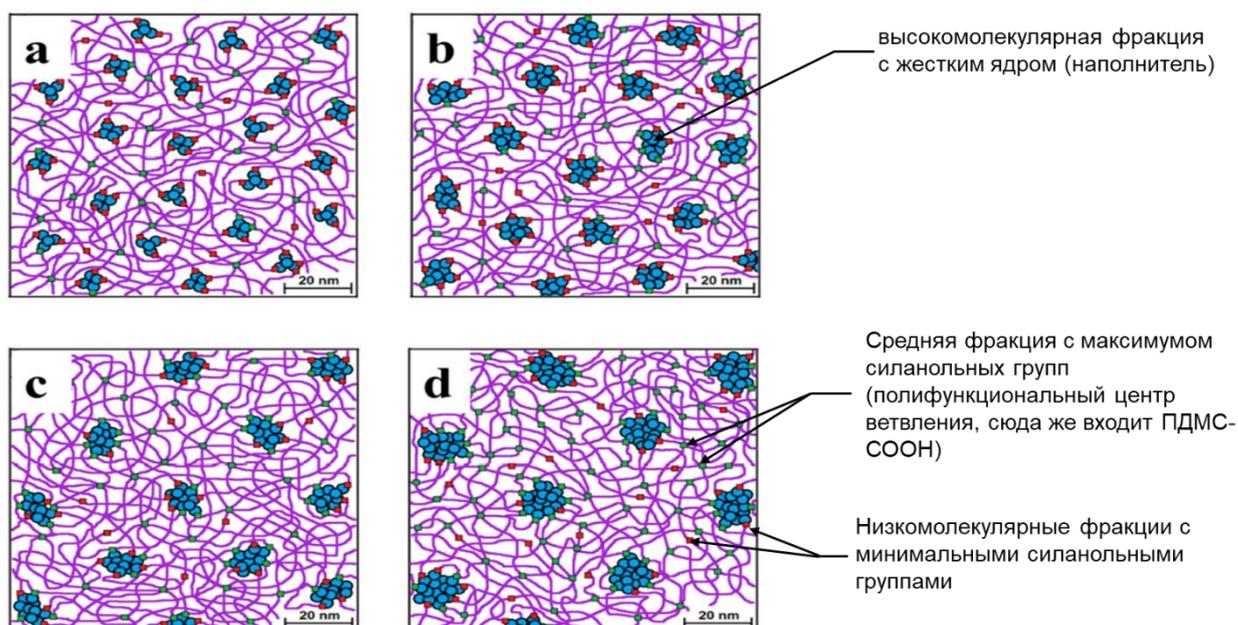


Рисунок 61 – Модель упорядочения в композите ПДМС-МQ: а – образец 7; б – образец 10; с – образец 16; д – образец 19. Длина контура для а и б – 120 нм, с и д – 480 нм

Размер частиц MQ увеличивается с увеличением степени наполнения. Это наблюдение достаточно очевидно, так как чем больше наполнителя присутствует в полимерной матрице, тем легче его частицам находить друг друга и образовывать более крупный агрегат. При этом чем выше концентрация частиц MQ в смеси, тем короче расстояние между ними и, следовательно, тем сильнее силы выталкивания полимера. Такая модель уже была предложена для этого типа композитов, но в другой размерной шкале и степени наполнения [159].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели два семейства наногелей во всем многообразии точек практического интереса к этим объектам. Чисто календарно исследования велись совсем не в той последовательности, как это изложено в диссертации. Мы начинали с молекулярных силиказолой на основе тетраэтоксисилана и сверхразветвленного полиэтоксисилоксана в самых различных оболочках. Эти работы не были включены в рассмотрение в квалификационной работе. Столкнувшись с некоторыми ограничениями в исследованиях и понимании результатов, мы обратили свой взор на ближайшие аналоги – ПМССО наногели, и обнаружили, что они гораздо более информативный объект в силу наличия метильных заместителей на атомах кремния и большей синтетической гибкости из-за меньшей функциональности исходного мономера.

Исследования оказались чрезвычайно информативными и привели не только к созданию нового типа полиметилсилоксановых жидкостей, что само по себе наглядно иллюстрирует значение структурной организации в рамках очень близкого химического состава в сравнении с классическими линейными ПДМС. И, возможно, это перекрывает значение «модельной» части исследований, которую наши соавторы закончили громким термином – наножидкость. Но в действительности, если до реализации и практического применения наножидкостей должно пройти еще какое-то время, для осмысления их свойств и потенциала, то общие представления о молекулярных системах ядро-оболочка были в полной мере использованы нами при работе по описанию природы MQ-сополимеров.

Просуммировав предыдущий опыт (не вошедший в диссертацию) с результатами исследования модельной ПМССО системы и сопоставив все эти данные с результатами исследований MQ-сополимеров, мы предложили феноменологическую модель молекулярного композита, которая в последствии была очень востребована при переходе к работе с молекулярными композитами.

Самое главное, это помогло нам понять эффект упорядочения в композитах ПДМС–MQ, открытый нашими коллегами и который ничего кроме недоумения у нас не вызывал: аморфная полидисперсная система, в аморфной матрице и вдруг упорядочение... И только вспомнив про композитный состав MQ-сополимера, мы смогли объяснить суть явления. Как только низкомолекулярная часть MQ-сополимера – пластификатор - «ушла» в фазу ПДМС, коллоидная часть получила мощную движущую силу к агрегации вокруг зафиксированных в пространстве узлов сетки.

В целом, все составные части работы дополняют друг друга, что, как нам кажется, и нашло логичное отражение в выводах по диссертации.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые материалы и оборудование

Для работы использовались следующие коммерческие исходные материалы, высушенные или свежеперегнанные соответствии со стандартными методиками: тетраэтоксисилан марки ХЧ, гексаметилдисилоксан марки ОСЧ фирмы «ЭКОС-1»; триметилметоксисилан 97%, триметилхлорсилан 97%, диметилвинилхлорсилан 98%, 3-аминопропилтриэтоксисилан 98% фирмы ABCR, Германия; гидроксид натрия, уксусная кислота ледяная, пиридин, толуол, МТБЭ марок ХЧ фирмы «Спектрхим»; ацетилхлорид 98% фирмы Acros; безводный сульфат натрия фирмы ООО «Компонент-реактив», Россия; метилтриэтоксисилан 98%, каучуки марок СКТН-А и СКТН-Е фирмы ООО «Силан», Россия;

Анализ ГПХ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления “СТАЙЕР с. 2” (“Аквилон”, Россия), “рефрактометр Smartline RI 2300” и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура термостата составляла 40 °С (± 0.1 °С). Элюенты – ТГФ и толуол +2% ТГФ, скорость потока составляла 1.0 мл/мин. Колонки 300 x 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, поры от 10^3 до 10^5 Å.

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре-Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA).

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре “Bruker WP250 SY”, растворитель CDCl_3 , а также на спектрометре “BrukerAvance AV300”, внешний стандарт тетраметилсилан, растворитель CDCl_3 .

Для изучения строения ПМССО наногелей использовалась спектроскопия ЯМР высокого разрешения на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si . Частоты резонанса спектрометра Bruker Avance III с магнитом 11,7 Тл для этих ядер составляли 500, 125 и 100 МГц, соответственно. В качестве растворителя использовали дейтерированный

хлороформ. В качестве стандарта – ТМС. Распределение сигналов проводилось с помощью рутинных градиентных экспериментов DQF-COSY, ^1H - ^{13}C HSQC и ^1H - ^{29}Si HMBSC.

КСД были измерены методом ЯМР с ИГМП на спектрометре ЯМР Bruker Avance III с частотой резонанса на ядрах ^1H 400 МГц. Блок ИГМП спектрометра позволяет получать амплитуды градиента до $g=30$ Тл/м. Для получения ДЗ использовалась интенсивность линий в спектрах стимулированного спинового эха на ядрах ^1H . Образцами служили разбавленные растворы наногелей в d-толуоле.

Рассеяние света ПМССО наногелей изучали на приборе Photocor (Photocor Instruments, Inc., Россия). В качестве источника света использовался гелий-неоновый лазер Spectra-Physics (длина волны $\lambda = 632,8$ нм, мощность ~ 20 мВ). Корреляционная функция интенсивности рассеянного света была получена с помощью коррелятора Photocor-FC с 288 каналами. Данные обрабатывались кумулятивным методом и процедурой регуляризации Тихонова.

Гидродинамические радиусы R_h макромолекул оценивали по динамическому светорассеянию. Поскольку не было выявлено его зависимости от концентрации раствора, значения R_h рассчитывали, как средние по всем концентрациям. Для всех образцов в исследованном диапазоне концентраций асимметрии интенсивности светорассеяния не наблюдалось, а средневесовые молекулярные массы M_w и вторые вириальные коэффициенты A_2 были найдены методом Дебая [20]. Приращение показателя преломления dn/dc измеряли с помощью интерферометра Рэлея ЛИР-2 (Россия) по разности оптических ходов световых лучей, прошедших через раствор конечной концентрации и растворителя.

Характеристическую вязкость η измеряли с помощью капиллярного вискозиметра Оствальда (Cannon Instrument Company Inc., США). Измерения проводились с помощью терморегулятора ЛОИП ЛТ-100 (ООО ЛОИП, Россия). Растворители толуол и ТГФ. Значения η и константы Хаггинса k' оценивали по методу Хаггинса.

Седиментацию изучали для образца большей молекулярной массы на аналитической ультрацентрифуге MOM-3180 (Венгрия), оснащенной рефрактометрической оптической системой Philpot-Svensson. Скорость вращения ротора составляла 45000 об/мин. Диаграммы седиментации имели одномодальный характер. Коэффициент седиментации s рассчитывали по скорости движения границы седиментации.

Измерение теплоемкости ПМССО наногелей проводили на прецизионном адиабатическом калориметре ВСТ-3 с дискретным нагревом в диапазоне $T = (6-350)$ К. В качестве охлаждающих реагентов использовались жидкий гелий и азот.

Реологические свойства ПМССО наногелей измеряли ротационными реометрами PhysicaMCR301 (Anton Paar, Австрия-Германия) и RheoStress RS600 (ThermoHaake, Германия) с использованием различных рабочих устройств. Было проведено два режима измерения. Кажущуюся вязкость измеряли в диапазоне скоростей сдвига $10^{-3}-10^4$ рад/с в ступенчатом режиме с длительностью каждой ступени 20 с. Вязкоупругие (динамические) свойства измеряли в диапазоне частот (ω) 0,00628–628 рад/с и определяли частотные зависимости модуля накопления $G'(\omega)$ и модуля потерь $G''(\omega)$ в линейной области вязкоупругости, которую регулировали изменением деформации. Частота изменялась шагами по 10 с.

MQ-сополимеры изучали методом ротационной вискозиметрии на приборе “RheoStress600” (ThermoHaake, Германия). Для измерений в стационарном и динамическом режимах использовали рабочий узел конус–плоскость (диаметр 20 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1°). При сдвиговом деформировании измерения выполняли в режиме сканирования по напряжению в диапазоне $5-(5 \times 10^4)$ Па при продолжительности действия постоянного напряжения 120 с. Динамические испытания образцов проводили в области частот $0.01-700$ с $^{-1}$ при постоянной амплитуде колебаний, отвечающей диапазону линейной вязкоупругости систем. Температурный диапазон реологических измерений MQ-сополимеров составлял $T_g-(T_g + 100)$.

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе “Хроматэк Аналитик 5000” (Россия), детектор – катарометр, газ-носитель – гелий, колонки 2 м x 3 мм, неподвижная фаза SE30 (5%), нанесенная на Chromaton-H-AW; программа “Хроматэк Аналитик” (Россия).

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) осуществляли на приборе DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 °С /мин.

Изотермы сжатия монослоев на границе вода-воздух были измерены с помощью ванны Ленгмюра (612D, Nima, Англия).

Исследования методом элементного анализа проводили на приборе “Карло Эрба 1106” (Италия) в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Ошибка определения содержания кремния, углерода и водорода (в вес.%) не превышала 0,1% от измеряемой величины. Содержание кремния, углерода и водорода определяли путем сжигания навески образца (5-10*10-3г) в атмосфере газообразного кислорода при температуре $T = 950$ 0С.

Термомеханические испытания выполняли на установке УИП-70-М. Измерения проводили в диапазоне температур от 0⁰ С до 100⁰ С, скорость нагрева составляла 2,5⁰ С/мин. Измерения проводили при постоянном давлении равном $\sigma = 1$ кгс/см².

Механические свойства исследовались с помощью универсального испытательного прибора Instron-5965, оснащенного датчиком нагрузки ± 50 Н в режиме одноосного однократного растяжения и в режиме циклирования. Инструментальная погрешность составляла: при измерении нагрузки - $\pm 0,5\%$ от измеренного значения; при измерении перемещения - $\pm 0,05\%$ от полной шкалы или $\pm 0,5\%$ от измеренного значения (в зависимости от того, что больше). Форма образцов для испытаний соответствовала стандарту ASTM 638 (тип 5). Толщина образца составляла $0,25 \pm 0,02$ мм. Начальная скорость деформации составляла 60 мм/мин. Перед испытанием образцы кондиционировались на воздухе при температуре 23 °С в течение 24 ч. Специфические механические характеристики

(модуль упругости и предел прочности) рассчитывались по измеренным линейным размерам. Пределы циклирования составляли 5-50% от деформации разрушения. Количество циклов в циклических испытаниях составляло 100, после чего испытания продолжались до разрыва. Свойства всех полученных молекулярных композитов исследовались до и после термообработки (ТО) при 200 °С в течение 2 ч. Исследовалось по три образца каждого состава. Для статистической оценки полученных данных были рассчитаны стандартные отклонения для всех основных констант (прочность, модуль упругости, деформация разрушения).

Эксперименты МУРР проводились на станции БИОМУР Курчатовского синхротрона (Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт") с использованием рентгеновского излучения с энергией 8 кэВ (длина волны 1,445 Å, разрешение $dE/E = 10^{-3}$), поток фотонов составлял 10^{-9} s^{-1} . Пятно пучка на образцах составляло (0,3x0,5) мм, время экспозиции - 600 с. Дифракционные картины регистрировались с помощью детектора Dectris Pilatus 1M. Расстояние от образца до детектора составляло около 2500 мм, в качестве стандарта использовался бехенат серебра. Для изучения структуры деформированных пленок использовалось простое растягивающее устройство. Обработка данных проводилась с помощью программы Fit2D. Анализ функций распределения расстояний проводился с использованием программного пакета ATSAS.

2.2 Синтез ПМССО наногелей

2.2.1 Синтез СРПМЭС

К 1069,8 г (6,0 моль) метилтриэтоксисилана при перемешивании добавили 80 г (2,0 моль) гидроксида натрия. Перемешивание проводили при комнатной температуре до полного растворения гидроксида натрия. Летучие вещества удаляли в вакууме на роторном испарителе (1 мбар, 60°C). Полученный натрийоксидиэтоксиметилсилан (344 г) растворяли в 1 л сухого толуола. К полученному раствору при перемешивании добавили 120 г (2,0 моль) безводной уксусной кислоты. Через 24 ч раствор отфильтровали. Летучие вещества удаляли в вакууме на роторном испарителе (начиная от 100 до 1 мбар). В результате получили жидкий бесцветный продукт с выходом 87%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,02–0,22 (м, 3H, Si- CH_3), 1,16–1,29 (м, 3H, Si-O- CH_2 - CH_3), 3,74–3,94 (м, 2H, Si-O- CH_2 - CH_3).

2.2.2 Синтез ПМССО наногелей

Семь образцов СРПМЭС, каждый массой 15,0 г, кипятили в течение 30, 60, 80, 160, 240, 320 и 600 мин соответственно в 116,5 г (1,94 моль) уксусной кислоты. Через соответствующее время в каждую реакцию смесь добавили 35 г (0,216 моль) гексаметилдисилоксана и 0,5 мл хлористого ацетила и продолжили кипятить еще 15 ч. Далее к реакционной смеси добавили толуол, органический слой отмыли водой от уксусной кислоты до нейтральной реакции, сушили над безводным сульфатом натрия, летучие компоненты удалили в вакууме (1 мбар). В результате было получено 17,2 г МТ1, 16,9 г МТ2, 15,1 г МТ3, 14,5 г МТ4, 14,0 г при МТ5, 13,9 г МТ6 и 13,5 г МТ7. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,09 (м, 3H, Si- CH_3). Результаты элементного анализа представлены в таблице.

№	Элементный анализ (найдено), %		
	С	Н	Si
MT1	28,3	7,1	38,6
MT2	27,9	7,0	39,1
MT3	27,5	6,9	38,9
MT4	26,4	6,5	40,4
MT5	26,0	6,3	41,0
MT6	24,9	6,2	41,2
MT7	23,8	5,7	43,3

2.3 Синтез MQ-сополимеров

2.3.1 Синтез MQ-сополимера MQ1

Смесь 20 г (0,096 моля) тетраэтоксисилана, 10 г (0,096 моля) триметилметоксисилана и 70 г (1,167 моля) уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 35 ч. Затем добавляли 100 мл толуола и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 11,4 г (84%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,13 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: С 24,72; Н 6,33; Si 39,13; вычислено, %: С 25,51; Н 6,42; Si 39,76. Кривая ГПХ с максимумом $M = 3500$.

2.3.2 Блокирование MQ сополимеров диметилвинилхлорсиланом

При интенсивном перемешивании к смеси 4,65 г (0,06 моля) пиридина и 7,24 г (0,06 моля) диметилвинилхлорсилана прикапывали раствор 2 г (0,002 моля) MQ-сополимера в 30 мл метил-*трет*-бутилового эфира и кипятили при перемешивании в течение 3 ч. Полученный продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия,

фильтрации и удаления растворителей получили 1,9 г (95%) продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 6,0 (м, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$); 0,13 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$).

2.3.3 Синтез MQ-сополимера MQ2

Смесь 20 г (0,096 моля) тетраэтоксисилана, 7,8 г (0,05 моля) гексаметилдисилоксана, 64,9 г (1,082 моля) уксусной кислоты и 0,09 г (0,001 моля) хлористого ацетила кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч. Затем добавляли 100 мл толуола и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 13,4 г (99%) бесцветного вязкого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,13 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: C 25,34; H 6,46; Si 40,7; вычислено, %: C 25,51; H 6,42; Si 39,76. Кривая ГПХ с максимумом $M = 1400$.

2.3.4 Синтез 1,1,1-триметилтриэтоксидисилоксана

К 624 г (3,0 моль) тетраэтоксисилана при перемешивании добавили 40 г (1,0 моль) гидроксида натрия. Перемешивание проводили при комнатной температуре до полного растворения гидроксида натрия. Летучие вещества удаляли в вакууме на роторном испарителе (1 мбар, 60°C). Полученный натрийокситриэтоксисилан (200 г) растворяли в 1 л сухого толуола. К полученному раствору при перемешивании добавили 108,7 г (1,0 моль) триметилхлорсилана. После перемешивания в течение 3 часов при комнатной температуре раствор отфильтровали. Растворитель удаляли в вакууме на роторном испарителе. Жидкий бесцветный продукт с выходом 91% был выделен фракционной перегонкой при температуре кипения 177°C с чистотой 98%.

2.3.5 Синтез MQ-сополимера MQ3

Смесь 40 г (0,158 моля) 1,1,1-триметилтриэтоксидисилоксана, 7,8 г (0,05 моля) гексаметилдисилоксана и 93,3 г (1,555 моля) уксусной кислоты кипятили с

обратным холодильником в течение 36 ч. Затем добавляли 100 мл толуола и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 21,1 г (94,3%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,2 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: C 24,24; H 6,54; Si 39,62; вычислено, %: C 25,51; H 6,42; Si 39,76. Кривая ГПХ с максимумом $M = 3500$.

2.3.6 Синтез MQ-сополимера MQ4

Смесь 40 г (0,158 моля) 1,1,1-триметилтриэтоксидисилоксана, 7,8 г (0,05 моля) гексаметилдисилоксана, 93,3 г (1,555 моля) уксусной кислоты и 0,22 г (0,003 моля) хлористого ацетила кипятили с обратным холодильником в течение 13 ч. Затем добавляли 100 мл толуола и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 22 г (98,3%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,2 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: C 25,76; H 6,58; Si 40,62; вычислено, %: C 25,51; H 6,42; Si 39,76. Кривая ГПХ с максимумом $M = 1700$.

2.3.7 Синтез MQ-сополимера MQ5

При перемешивании к смеси 20 г (0,096 моля) тетраэтоксисилана и 70 г (1,167 моля) уксусной кислоты прикапывали 10 г (0,096 моля) триметилметоксисилана в течение 40 мин. Полученную реакционную смесь перемешивали при кипячении в течение 35 ч. Затем добавляли 100 мл толуола и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 10,9 г (80,4%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,2 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: C 25,74; H 6,62; Si 40,44; вычислено, %: C 25,51; H 6,42; Si 39,76. Кривая ГПХ с максимумом $M = 3500$.

2.3.8 Синтез MQ-сополимера MQ6

При интенсивном перемешивании к смеси 4,65 г (0,06 моля) пиридина и 6,52 г (0,06 моля) триметилхлорсилана прикапывали раствор 2 г (0,002 моля) **MQ3** в 30 мл метил-*трет*-бутилового эфира и кипятили при перемешивании в течение 3 ч. Полученный продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 1,92 г (96%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,13 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). Элементный анализ: найдено, %: C 27,51; H 6,90; Si 39,62; вычислено, %: C 27,84; H 7,02; Si 39,3. Кривая ГПХ с максимумом $M = 3500$.

2.3.9 Синтез MQ-сополимера MQ7

Смесь 40 г (0,192 моля) тетраэтоксисилана, 10 г (0,096 моля) триметилметоксисилана и 116,7 г (1,94 моля) уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 32 ч. Затем добавляли 150 мл МТБЭ и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления части растворителя получили 36,1 г (94%) продукта в виде 50% раствора в МТБЭ. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,15 (м, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$). ГПХ (ПСС): $M_N=10700$; $M_W=14200$; $M_W/M_N=1,33$.

2.3.10 Синтез MQ-сополимера MQ8

Смесь 60 г (0,288 моля) тетраэтоксисилана, 10 г (0,096 моля) триметилметоксисилана и 163,3 г (2,72 моля) уксусной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 32 ч. Затем добавляли 200 мл МТБЭ и отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления части растворителя получили 69,2 г (92%) продукта в виде 50% раствора в МТБЭ. Спектр ЯМР ^1H

(CDCl₃, δ, м.д.): 0,14 (м, 9H, (CH₃)₃Si). ГПХ (ПСС): M_N= M_N=25700; M_W=224200; M_W/M_N=8,73.

2.3.11 Синтез MQ-сополимера MQ9

При интенсивном перемешивании к смеси 4,65 г (0,06 моля) пиридина и 6,52 г (0,06 моля) триметилхлорсилана прикапывали раствор 2 г (0,002 моля) **MQ7** в 30 мл метил-*трет*-бутилового эфира и кипятили при перемешивании в течение 3 ч. Полученный продукт отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. После осушки над безводным сульфатом натрия, фильтрации и удаления растворителей получили 1,9 г (95%) белого твердого продукта. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0,15 (м, 9H, (CH₃)₃Si). ГПХ (ПСС): M_N=10700; M_W=14200; M_W/M_N=1,33.

2.4 Синтез блокированных каучуков

2.4.1 Синтез каучука СКТН-А блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом

Смесь ПДМС марки СКТН-А (138 г, 0,006 моль) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (2,66 г, 0,012 моль) перемешивали при 100 °С в течение 8 ч, затем вакуумировали при 50 °С и 1 мм рт. ст. с получением 140 г продукта (выход 99 %). Содержание аминогрупп, определенное титрованием (0,1N HCl), составило 0,14 мас.%. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0,28–0,41 (м, 1500 H, (CH₃)₂Si), 0,55–0,67 (т, 4 H, CH₂Si); 1,17–1,31 (т, 12 H, OCH₂CH₃); 1,46–1,66 (м, 4 H, CH₂CH₂Si); 2,64–2,75 (кв, 4 H, CH₂NH); 3,78–3,87 (кв, 8 H, OCH₂CH₃).

2.4.2 Синтез каучука СКТН-Е блокированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом

Смесь ПДМС марки СКТН-Е (138 г, 0,0015 моль) и 3-аминопропилтриэтоксисилана (0,67 г, 0,003 моль) перемешивали при 100 °С в

течение 8 ч, затем вакуумировали при 50 °С и 1 мм рт. ст. с получением 140 г продукта (выход 99 %). Содержание аминогрупп, определенное титрованием (0,1N HCl), составило 0,04 мас.%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0,28–0,41 (м, 5850 Н, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$), 0,55–0,67 (т, 4 Н, CH_2Si); 1,17–1,31 (т, 12 Н, OCH_2CH_3); 1,46–1,66 (м, 4 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$); 2,64–2,75 (кв, 4 Н, CH_2NH); 3,78–3,87 (кв, 8 Н, OCH_2CH_3).

2.5 Получение композитов ПДМС-МQ

Необходимую навеску каучука СКТН-А или СКТН-Е и, где необходимо, VG смешивают на магнитной мешалке с раствором МQ-сополимера в МТБЭ. После этого выливают на подложку из целлофана, сушат при комнатной температуре в течение 3 суток, снимают с подложки. ТО, где это необходимо, проводят при температуре 200°С в сушильном шкафу в течение 2 часов. Состав компонентов приведен в таблице 9.

ВЫВОДЫ

- Методом ГПК СРПМЭС в активной среде получен представительный ряд ПМССО наногелей с различным соотношением ядро-оболочка. Показано, что увеличение времени конденсации перед блокированием позволяет регулировать размеры ПМССО ядра в пределах от 1 до 10 нм. По данным элементного анализа происходит увеличение соотношения ядро-оболочка. При этом растет гидродинамический радиус наногелей (от 0,9 до 10,6 нм) и характеристическая вязкость (с 0,014 до 0,09 дл/г).
- Переход от сверхразветвленной молекулярной структуры к коллоидной наногелевой проиллюстрирован данными температуры стеклования. Разница T_g для первого и заключительного образца серии превышает 130°C. Таким образом ядро становится более плотным и жестким. Что также подтверждено данными ЯМР спектроскопии и термодинамических измерений.
- Изучение реологии ПМССО наногелей показало, что эти объекты представляют собой вязкоупругие наножидкости при температурах выше 0 °С, в отличие от обычных наночастиц, которые всегда являются твердыми телами. По характеру течения они являются Ньютоновскими жидкостями. Т.е. создан новый тип полиметилсилоксановых жидкостей, принципиально отличающийся от своих линейных и разветвленных аналогов по механизму течения.
- По результатам исследования представительной серии образцов MQ-сополимеров, синтезированных при соотношениях М и Q от 1:1 до 1:3 с последующим фракционированием, показано: все исследованные образцы имеют глобулярную организацию молекулярной структуры типа ядро-оболочка, соотношение между которыми позволяет проследить превращение сильноразветвленной макромолекулы в частицу наногеля с потерей плавкости, но с сохранением растворимости в органических растворителях. Сопоставление свойств MQ-сополимеров, полученных при различных соотношениях, позволило предложить феноменологическую модель, описывающую MQ-сополимер как

молекулярный композит. Изменение механизмов течения полученных сополимеров также, как и у модельных ПМССО аналогов, подтверждено определением энергии активации вязкого течения, которая более чем на порядок превышает эту величину для линейных аналогов –полиметилсилоксановых жидкостей

- Получены эластомерные композитные материалы на основе MQ-сополимеров с жидкими ПДМС каучуками в качестве матрицы, при этом MQ-сополимеры проявляют свою молекулярную природу в качестве сшивающих агентов в представленных композитах, а в избыточных концентрациях являются активными наполнителями, существенно улучшающими механические показатели вулканизированной резины, не уступая по усиливающей способности аэросилам.

- Показано, что последовательное изменение условий синтеза молекулярных композитов MQ-ПДМС позволяет регулировать их структуру, что адекватно отражается на их механических свойствах: прочность до 9 МПа после термообработки, удлинение до 850% без термообработки или 500% после термообработки, достигающих аналогичных параметров наполненных резин на основе высокомолекулярных каучуков, полученных по традиционной технологии.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПМССО – полиметилсилсесквиоксан, полиметилсилсесквиоксанный
- ПДМС – полидиметилсилоксан
- ГПК – гидролитическая поликонденсация
- СРПМЭС - сверхразветвленный полиметилэтоксисилоксан
- ЯМР – спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние
- ПДМС-МQ – композиты на основе ПДМС и MQ сополимеров
- ИК – инфракрасная спектроскопия
- ДСР – динамическое светорассеяние
- ТГА – термогравиметрический анализ
- ДСК – динамическая сканирующая калориметрия
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- ГСНГ – густосшитые наногели
- КСД – коэффициент самодиффузии
- ИГМП – импульсный градиент магнитного поля
- ДЗ – диффузионные затухания
- ВЛФ – Вильямса-Ландела-Ферри (уравнение)
- МТБЭ – метил-*трет*-бутиловый эфир
- ДМВХС – диметилвинилхлорсилан
- ТМХС – триметилхлорсилан
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- ПСС – полистирольные стандарты
- ТМА – термомеханический анализ
- ТО – термообработка
- СКТН-А (СКА) – синтетический каучук термостойкий низкомолекулярный марки «А»

СКТН-Е (SKE) – синтетический каучук термостойкий низкомолекулярный марки «Е»

VG – карбоксил-содержащий ПДМС с распределенными по цепи ундецил-карбокси группами

АГМ – 3-аминопропилтриэтоксисилан

ТЭС – тетраэтоксисилан

MAS – вращение под магическим углом

ММ – молекулярная масса

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает безграничную благодарность научному руководителю, академику РАН, Музафарову Азизу Мансуровичу. за постановку целей и задач исследования, консультации и советы по работе, за переданные знания, а также за терпение и помощь в написании диссертации. Заведующей лаборатории Калининой Александре Александровне и Хмельницкой Алине Гайфетдиновне за мотивацию при сдаче кандидатских экзаменов и помощь в написании диссертации

Автор выражает благодарность за выполнение исследований и интерпретацию полученных данных – Малкину А.Я., Мироновой М.В., Куличихину В.Г. (ИНХС РАН) за релогические исследования наногелей; Васильеву С.Г. (ИПХФ РАН) за исследования в области спектроскопии ЯМР; Амировой А.И., Филиппову А.П. (ИВС РАН) за термодинамические исследования ПМССО наногелей; Чвалуну С.Н, Бакирову А.В., Крашенинникову С.В. (НИИ Курчатовский институт) за исследования композитов ПДМС-MQ; Демченко Н. В. (ИСПМ РАН) за анализ продуктов методом ГПХ; Бузина М.И. (ИНЭОС РАН) за анализ методом ДСК, Татаринovu Е.А. (ИСПМ РАН) за помощь с анализом данных по MQ-сополимерам

Автор выражает признательность всем сотрудникам Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН за дружескую атмосферу, помощь и поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kabanov, A. V. Nanogels as pharmaceutical carriers: Finite networks of infinite capabilities / A. V. Kabanov, S. V. Vinogradov // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2009. – Vol. 48. – № 30. – P. 5418-5429.
2. Vinogradov, S. V. Nanosized cationic hydrogels for drug delivery: Preparation, properties and interactions with cells / S. V. Vinogradov, T. K. Bronich, A. V. Kabanov // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2002. – Vol. 54. – № 1. – P. 135-147.
3. The development of microgels/nanogels for drug delivery applications / J. K. Oh, R. Drumright, D. J. Siegwart, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. – 2008. – Vol. 33. – № 4. – P. 448-477.
4. Zha, L. Stimulus responsive nanogels for drug delivery / L. Zha, B. Banik, F. Alexis // *Soft Matter*. – 2011. – Vol. 7. – № 13. – P. 5908-5916.
5. Click hydrogels, microgels and nanogels: Emerging platforms for drug delivery and tissue engineering / Y. Jiang, J. Chen, C. Deng [et al.] // *Biomaterials*. – 2014. – Vol. 35. – № 18. – P. 4969-4985.
6. Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry / P. J. Flory // Cornell University Press. – 1953. – P. 687.
7. Macromolecular nano-objects as a promising direction of polymer chemistry / A. M. Muzafarov, N. G. Vasilenko, E. A. Tatarinova [et al.] // *Polymer Science - Series C*. – 2011. – Vol. 53. – № 1. – P. 48-60.
8. New approaches in silicon production and recycling for sustainable future / A. M. Muzafarov, A. V. Bystrova, N. G. Vasilenko, G. M. Ignat'eva // *Russian Chemical Reviews*. – 2013. – Vol. 82. – № 7. – P. 635-647.
9. Organosilicon Dendrimers and Irregular Hyperbranched Polymers / A. M. Muzafarov, E. A. Tatarinova, N. V. Vasilenko, G. M. Ignat'eva // *Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications*. – Academic Press, 2017. – P. 323-382.

10. Dvornic, P. R. Recent advances in dendritic polymers / P. R. Dvornic, D. A. Tomalia // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 1996. – Vol. 1. – № 2. – P. 221-235.
11. Synthesis of superbranched ethylsilicates - Inorganic dendritic systems / V. V. Kazakova, V. D. Myakushev, T. V. Strelkova [et al.] // *Doklady Akademii Nauk*. – 1996. – Vol. 349. – № 4. – P. 486-489.
12. From a Hyperbranched Polyethoxysiloxane Toward Molecular Forms of Silica: A Polymer-Based Approach to the Monitoring of Silica Properties / V. V. Kazakova, E. A. Rebrov, V. B. Myakushev [et al.] // *Silicones Silicone-Modified Mater. ACS Symp. B. Ser. 729, Am. Chem. Soc.* – Washington, DC, 2000. – P. 503–515.
13. Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle / N. V. Voronina, I. B. Meshkov, V. D. Myakushev [et al.] // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48. – № 19. – P. 4310-4322.
14. Kanamori, K. Controlled pore formation in organotrialkoxysilane-derived hybrids: From aerogels to hierarchically porous monoliths / K. Kanamori, K. Nakanishi // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40. – № 2. – P. 754-770.
15. Rebrov, E. A. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: Synthesis and properties / E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov // *Heteroatom Chemistry*. – 2006. – Vol. 17. – № 6. – P. 514-541.
16. Hyperbranched poly(ethoxysiloxanes): Synthesis and properties / V. V. Kazakova, V. D. Myakushev, T. V. Strelkova, A. M. Muzafarov // *Polym. Sci. Ser. A*. – 1999. – Vol. 41. – № 3. – P. 283-290.
17. Muzafarov, A. M. (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts)-Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses / A. M. Muzafarov // *Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds*. – 2016. – P. 179-181.
18. Polycondensation of alkoxysilanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes / E. V. Egorova, N. G. Vasilenko, N. V. Demchenko [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2009. – Vol. 424. – № 1. – P. 15-18.
19. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with

Intramolecular Cycles / A. I. Amirova, O. V. Golub, I. B. Meshkov [et al.] // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. – 2015. – Vol. 20. – № 3. – P. 268–276.

20. Podzimek, S. Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation / S. Podzimek. – Hoboken, NJ : John Wiley, 2011. – 372 p.

21. Effect of fluorinated substituents on hydrodynamic and conformational properties of hyperbranched polycarbosilane in solutions / A. I. Amirova, E. V Belyaeva, E. B. Tarabukina [et al.] // Polym. Sci. C. – 2010. – Vol. 52. – P. 70–78.

22. Behavior of hyperbranched polymers in solutions / A. P. Filippov, E. V Belyaeva, E. B. Tarabukina, A. I. Amirova // Polym. Sci. C. – 2011. – Vol. 53. – P. 107–117.

23. Amirova, A. Temperature dependence of the hydrodynamic and conformational properties of hyperbranched polycarbosilanes / A. Amirova, N. Sheremetyeva, A. Filippov // Int. J. Polym. Anal. Charact. – 2013. – Vol. 18. – P. 339–345.

24. Conformation of the Linear-Dendritic Block Copolymers of Hyperbranched Polyphenylenegermane and Linear Poly(methylmethacrylate) / M. Simonova, O. Zamyshlyayeva, A. Simonova, A. Filippov // Int. J. Polym. Anal. Charact. – 2015. – Vol. 20. – № 3. – P. 223–230.

25. The self-diffusion of polymethylsilsesquioxane (PMSSO) dendrimers in diluted solutions and melts / K. Boldyrev, A. Chernyak, I. Meshkov [et al.] // Soft Matter. – 2020. – Vol. 16. – № 42. – P. 9712–9725.

26. Study of Self-Diffusion of Silicone MQ Resins in Chloroform Solutions by Pulsed Field-Gradient NMR Spectroscopy / S. G. Vasil'ev, V. I. Volkov, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov // Appl. Magn. Reson. – 2014. – Vol. 45. – P. 315–328.

27. Harris, K. R. Viscous calibration liquids for self-diffusion measurements / K. R. Harris, B. Ganbold, W. S. Price // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2015. – Vol. 60. – № 12. – P. 3506–3517.

28. Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and

their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems / D. Migulin, E. Tatarinova, I. Meshkov [et al.] // *Polymer International*. – 2016. – Vol. 65. – № 1. – P. 72-83.

29. Effects of Coremicrostructure on structure and dynamics of star polymer melts: from polymeric to colloidal response / F. Sniijkers, H. Y. Cho, A. Nese [et al.] // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47. – P. 5347–5356.

30. Askar, S. Polystyrene-grafted silica nanoparticles: investigating the molecular weight dependence of glass transition and fragility behavior / S. Askar, L. Li, J. M. Torkelson // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – P. 1589–1598.

31. Thermomechanical properties and glass dynamics of polymer-tethered colloidal particles and films / Y. Cang, A. N. Reuss, J. Lee [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – P. 8658–8669.

32. Ginzburg, V. V. Modeling the morphology and phase behavior of one-component polymer-grafted nanoparticle systems / V. V Ginzburg // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – P. 9445–9455.

33. Phase State and Rheology of Polyisobutylene Mixtures with Decyl Surface Modified Silica Nanoparticles / E. A. Karpukhina, S. O. Il'in, V. V Makarova [et al.] // *Polymer Science, Series A*. – 2014. – Vol. 56. – № 6. – P. 798-811.

34. Effect of degree of branching on the mechanism of hyperbranched polymer to establish the residual resistance factor in high-permeability porous media / N. Lai, Y. Zhang, F. Zeng [et al.] // *Energy Fuel*. – Vol. 30. – P. 5576–5584.

35. Rheology of nanosilica-compatible immiscible polymer blends: formation of a “heterogeneous network” facilitated by interfacially anchored hybrid nanosilica / X. Y. H. Wang, Z. Fu, X. Zhao [et al.] // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. – P. 9494–9506.

36. Functionalized silica nanoparticles as an alternative platform for targeted drug delivery of water insoluble drugs / L. F. Oliveira, K. Bouchmella, K. A. Gonçalves [et al.] // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32. – P. 3217–3225.

37. Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications / L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. –

2014. – Vol. 214. – P. 17-37.

38. Predicting the apparent wall slip when using roughened geometries: a porous medium approach / C. Carotenuto, A. Vananroye, J. Vermant, M. Minale // *J. Rheol.* – 2015. – Vol. 59. – P. 1131–1150.

39. McLeish, T. C. B. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: the pom-pom polymer / T. C. B. McLeish, R. Larson // *J. Rheol.* – 1998. – Vol. 42. – P. 81–110.

40. Verbeeten, W. M. H. Differential constitutive for polymer melts: the eXtended Pom–Pom model / W. M. H. Verbeeten, G. W. M. Peters, F. P. T. Baaijens // *J. Rheol.* – 2001. – Vol. 45. – P. 823–844.

41. Stadler, F. Understanding the effect of short-chain branches by analyzing viscosity functions of linear and short-chain branched polyethylenes / F. Stadler, T. Mahmoudou // *Korea-Aust Rheol. J.* – 2011. – Vol. 23. – P. 185–193.

42. Gabriel, C. Molecular mass dependence of the zero shear-rate viscosity of LDPE melts: evidence of an exponential behaviour / C. Gabriel, D. Lilge // *Rheol Acta.* – 2006. – Vol. 45. – P. 995–1002.

43. Shear thickening, frictionless and frictional rheologies in non-Brownian suspensions / R. Mari, R. Seto, J. F. Morris, M. M. Denn // *J. Rheol.* – 2014. – Vol. 58. – P. 1693–1724.

44. Trulsson, M. Effect of friction on dense suspension flows of hard particles / M. Trulsson, E. Degiuli, M. Wyart // *Phys. Rev. E.* – 2017. – Vol. 95. – P. 12605.

45. Guazzelli, É. Rheology of dense granular suspensions / É. Guazzelli, O. Pouliquen // *J. Fluid Mech.* – 2018. – Vol. 852. – P. 1–73.

46. Dilatant flow of concentrated suspensions of rough particles / D. Lootens, H. Damme, Y. Hřmar, P. Hřbraud // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 95. – P. 268302.

47. Shear thickening and migration in granular suspensions / A. Fall, A. Lemaître, F. Bertrand [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 105. – P. 268303.

48. Malkin, A. Y. Shear thickening and dynamic glass transition of concentrated suspensions. State of the problem / A. Y. Malkin, V. G. Kulichikhin // *Colloid J.* – 2016. – Vol. 78. – P. 1–8.

49. Glass transition and aging in dense suspensions of thermosensitive microgel particles / E. H. Purnomo, D. Ende, S. A. Vanapalli, F. Mugele // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 238301.
50. Ovarlez, G. Coussot, 3D-gamming and flow of glassy materials / G. Ovarlez, Q. Barral, P. // *Nat. Mater.* – 2010. – Vol. 9. – P. 15–19.
51. Glassy states in asymmetric mixtures of soft and hard colloids / D. Truzzolillo, D. Marzi, J. Marakis [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111. – P. 208301.
52. Ferry, J. D. Viscoelastic properties of polymers, 3rd edition / J. D. Ferry // Wiley, New York. – 1980. – P. 672.
53. Molecular liquids formed by nanoparticles / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V. Subbot [et al.] // *Journal of Molecular Liquids.* – 2019. – Vol. 286. – P. 110852.
54. Tatarinova, E. Synthesis and properties of MQ copolymers: Current state of knowledge / E. Tatarinova, N. Vasilenko, A. Muzafarov // *Molecules.* – 2017. – Vol. 22. – № 10.
55. Solution Behavior of Hyperbranched Polymethylsilsesquioxane with Intramolecular Cycles / A. I. Amirova, O. V Golub, I. B. Meshkov [et al.] // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization.* – 2015. – Vol. 20. – № 3. – P. 268-276.
56. Norton, F. J. Production of Water-Repellent Materials / F. J. Norton. – US Patent 2412470, 1946.
57. Goodwin, J. J. T. Organopolysiloxane Compositions Having Pressure-Sensitive Adhesive Properties / J. J. T. Goodwin. – US Patent 2857356, 1958.
58. Lamoreaux, H. F. Tough Unsupported Films Formed from Organopolysiloxanes / H. F. Lamoreaux, F. J. Modic. – US Patent 3629358, 1971.
59. Modic, F. J. Silicone Potting Compositions Comprising Mixtures of Organopolysiloxanes Containing Vinyl Groups / F. J. Modic. – US Patent 3436366, 1969.
60. James, F. H. Organo-Siloxanes and Methods of Making Them / F. H. James. – US Patent 2441320, 1948.
61. Colas, A. R. L. Elastomer-Forming Compositions Comprising Alkoxyated

MQ Resins and Polydiorganosiloxanes / A. R. L. Colas, K. M. Geilich. – US Patent 5091484, 1992.

62. Mbah, G. C. Optically Clear Reinforced Organosiloxane Compositions / G. C. Mbah. – US Patent 4882398, 1989.

63. MQ and T-Propyl Siloxane Resins Compositions / G. V Gordan, R. G. Schmidt, L. A. Stark-Kasley, G. M. Wieber. – US Patent 7803358, 2010.

64. Gould, G. B. Organosiloxane Compositions and Coatings, Manufactured Articles, Methods and Uses / G. B. Gould, T. P. Mitchell. – US Patent 0053056, 2016.

65. Mine, K. Siloxane Compositions which Form Ceramics at High Temperatures / K. Mine, T. Maruyama, K. Takeshita. – US Patent 4269757, 1981.

66. Shirahata, A. Method for Producing Organosilicon Polymers and the Polymers Prepared Thereby / A. Shirahata. – US Patent 470753, 1987.

67. Method for the Preparation of an Organopolysiloxane Containing Tetrafunctional Siloxane Units / H. Tsumura, K. Mutoh, K. Satoh, K. Isobe. – US Patent 5070175, 1991.

68. Cross-Linkable Compounds, Optionally Containing MQ Silicon Resins / C. Herzig, O. Zoellner, F. Hockemeyer, R. Banfic. – US Patent 6274692, 2001.

69. Rust, J. B. Organo-Silicon Copolymers and Process of Making Same / J. B. Rust. – US Patent 2562953, 1951.

70. Pressure Sensitive Adhesives and Methods for Their Preparation / A. Beger, L. Lower, T. Lueder [et al.]. – US Patent 8298367, 2012.

71. Serobian, A. K. Aqueous Composition and Method for Imparting Resistance to Stain Absorption / A. K. Serobian. – US Patent 7645333, 2010.

72. Araud, C. Polydimethylsiloxane/MQ Resin Antifoaming Compositions / C. Araud. – US Patent 5082590, 1992.

73. Guillaume, K. Cosmetic Process For Coating Keratin Material / K. Guillaume, T. Xavier, J.-L. Garaud. – WO Patent 2011001220, 2011.

74. MQ Resins from Stable Ethylsilicate Polymer / W. L. Magee, A. W. Emerson, W. G. Joslyn, R. S. Odneal. – US Patent 8829144, 2014.

75. Make-Up Cosmetic Composition Containing Mq Silicone Resin and Propyl

Silsesquioxane Resin / H. J. Cho, K. N. Kim, K. H. Choi, Y. J. Choi. – US Patent 0374929, 2016.

76. Powdered MQ Resin—Platinum Complexes and Their Use as Silicone-Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts / L. N. Lewis, J. H. Wengrovius, T. B. Burnell, J. D. Rich // *Chem. Mater.* – 1997. – Vol. 9. – № 3. – P. 761–765.

77. A Method of Producing of Surface-Active Silicone Polymers / J. J. Laukevic, L. A. May, J. A. Dreymanic [et al.]. – US Patent 176683, 1965.

78. Synthesis and characterization of titania/MQ silicone resin hybrid nanocomposite via sol-gel process / H. Xiang, J. Ge, S. Cheng [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2011. – Vol. 59. – № 3. – P. 635-639.

79. Radiation effect of 150 keV protons on methyl silicon rubber reinforced with MQ silicone resin / M. Di, S. He, R. Li, D. Yang // *Nucl. Instrum. Method. Phys. Res. B.* – 2006. – Vol. 248. – № 1. – P. 31–36.

80. Chugunov, V. S. Synthesis and properties of triphenylsiloxysilanes and products of their hydrolysis / V. S. Chugunov // *Russ. Chem. Bull.* – 1956. – Vol. 9. – P. 1059–1061.

81. Andrianov, K. A. The hydrolysis and condensation of trimethylsiloxychlorosilanes / K. A. Andrianov, V. V Severniy // *Zhurnal Obsch. Chim.* – 1962. – Vol. 32. – P. 1633–1636.

82. Flagg, D. H. Rediscovering silicones: MQ copolymers / D. H. Flagg, T. J. McCarthy // *Macromolecules.* – 2016. – Vol. 49. – № 22. – P. 8581-8592.

83. Ganicz, T. Novel liquid crystalline resins based on MQ siloxanes / T. Ganicz, T. Pakuła, W. A. Stańczyk // *Journal of Organometallic Chemistry.* – 2006. – Vol. 691. – № 23. – P. 5052-5055.

84. Preparation and properties of inorgano-organic composite materials containing R₃SiO_{1/2}, SiO₂ and TiO₂ units / T. Suzuki, Y. Sakae, N. Kushibiki, I. Mita // *Chem. Mater.* – 1994. – Vol. 6. – P. 692–696.

85. Huang, W. Synthesis of MQ silicone resins through hydrolytic condensation of ethyl polysilicate and hexamethyldisiloxane / W. Huang, Y. Huang, Y. Yu // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – Vol. 70. – P. 1753–1757.

86. Huang, W. The effect of the acid catalyst on the preparation of MQ silicon resins / W. Huang, Y. Huang, Y. Yu // *Chin. J. Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 17. – P. 429–433.
87. Silicone resin synthesized by tetraethoxysilane and chlorotrimethylsilane through hydrolysis-condensation reaction / C.-F. J. Kuo, J.-B. Chen, C.-Y. Shih, C.-Y. Huang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131. – P. 40317.
88. Preparation of photocurable silica–titania hybrid coatings by an anhydrous sol–gel process / Z. Altintas, E. Cakmack, M. V Kahraman, N. K. Apohan // *Sol-Gel Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 58. – P. 612–618.
89. Yoshinory, K. Formation of Anatase Nanocrystals in Sol-Gel Derived TiO₂-SiO₂ Thin Films with Hot Water Treatment / K. Yoshinory, M. Atsunori, T. Masahiro // *Sol-Gel Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 19. – P. 585–588.
90. Zeitler, V. A. Tetrakis(triphenyl)siloxytitanium and Some Related Compounds / V. A. Zeitler, C. A. Brown // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79. – № 17. – P. 4616–4618.
91. Sommer, L. H. Preparation of Organopolysiloxanes from Sodium Trimethylsilanolate / L. H. Sommer, L. Q. Creen, F. C. Whitmore // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol. 71. – № 9. – P. 3253–3254.
92. Andrianov, K. A. Heterofunctional cocondensation of methyl(phenyl)acetoxysilanes with organosilicon compounds containing silicon-attached ethoxy groups / K. A. Andrianov, A. K. Dabagova, Z. S. Syrzova // *Russ. Chem. Bull. Ser. Chem.* – 1962. – Vol. 9. – P. 1487–1491.
93. Voronkov, M. G. The interaction of trimethyliodinesilane with tetraalkoxysilane and hexaalkoxydisiloxanes / M. G. Voronkov, S. P. Pavlov, E. I. Dubinskaya // *Russ. Chem. Bull. Ser. Chem.* – 1975. – Vol. 3. – P. 579–581.
94. A Method of Producing of Oligoorganosiloxanes / B. V Molchanov, A. I. Sbrodov, L. V Sobolevskaya [et al.] // *S.U. Patent.* – Vol. 1081179.
95. Lentz, C. W. Silicate minerals as sources of trimethylsilyl silicates and silicate structure analysis of sodium silicate solution / C. W. Lentz // *Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3. – № 4. – P. 574–579.

96. Garzo, G. Gas Chromatography of trimethylsilylated silicate anions: Separation with glass capillary columns and new aspects in derivatization / G. Garzo, D. Hoebler // *J. Chromatogr.* – 1978. – Vol. 167. – № C. – P. 321–336.
97. Trimethylsilylation of natural silicates: Useful route toward polysiloxanes / J. Cervantes, E. Rodríguez-Rodríguez, J. J. Guzmán-Andrade [et al.] // *Silicon Chem.* – 2003. – Vol. 2. – P. 185–194.
98. Caudillo-Gonzalez, M. Synthesis of oligosiloxane $Q_2M_6[Q=(SiO_4/2)_4, M=Me_3SiO_2/3]$ from trimethylsilylation of complex silicates / M. Caudillo-Gonzalez, C. Sandoval, J. Cervantes // *Appl. Organomet. Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 382–392.
99. William, H. D. Copolymeric Siloxanes and Methods of Preparing Them / H. D. William, L. T. Junior. – US Patent 2676182, 1950.
100. Currie, C. C. Organopolysiloxane Adhesive and Pressure-sensitive Adhesive Tape Containing Same / C. C. Currie, J. W. Keil. – US Patent 2814601, 1957.
101. Sun, F. Synthesis and characterization of MQ silicon resin / F. Sun, Y. Hu, H.-G. Du // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2012. – Vol. 125. – № 5. – P. 3532–3536.
102. Andrianov, K. A. Hydrolytic polycondensation of organochlorosilanes with silicon tetrachloride or silicic acids with a high functionality of systems / K. A. Andrianov, T. V. Vasilyeva, B. I. Dyachenko // *Zhurnal Obsch. Chim.* – 1973. – Vol. XLIII. – P. 2454–2458.
103. Silicon Composite Material / N. J. Semenkova, S. R. Nanushjan, P. A. Storozhenko [et al.]. – RU Patent 2377264, 2009.
104. Preparation, structure characterization, and thermal performance of phenyl-modified MQ silicone resins / X. Xu, C. Wu, B. Zhang, H. Dong // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 128. – P. 4189–4200.
105. Polyphenyldimethylsiloxane Binding Agents and the Method of Their Preparation / A. M. Muzafarov, E. A. Tatarinova, E. V. Egorova, I. B. Meshkov. – RU Patent 2422472, 2011.
106. A Solid-State NMR Investigation of MQ Silicone Copolymers / S. G. Vasil'ev, V. I. Volkov, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov // *Applied Magnetic Resonance.* – 2013. – Vol. 44. – № 9. – P. 1015–1025.

107. Jancke, H. Analysis of silicone resins by methods of ^{29}Si NMR spectroscopy / H. Jancke // *J. Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 342. – № 10. – P. 846-849.
108. Sindorf, D. W. Cross-polarization/magic-angle-spinning silicon-29 nuclear magnetic resonance study of silica gel using trimethylsilane bonding as a probe of surface geometry and reactivity / D. W. Sindorf, G. E. Maciel // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – № 26. – P. 5208-5219.
109. Hook, R. J. A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes / R. J. Hook // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1996. – Vol. 195. – № 1-2. – P. 1-16.
110. Harris, R. K. ^{29}Si nuclear magnetic resonance studies of oligomeric and polymeric siloxanes: 4. Chemical shift effects of end-groups / R. K. Harris, M. L. Robins // *Polymer.* – 1978. – Vol. 19. – № 10. – P. 1123-1132.
111. Silicon-29 cross-polarization/magic-angle-spinning NMR study of inorganic-organic hybrids: Homogeneity of sol-gel derived hybrid gels / Y. Komori, H. Nakashima, S. Hayashi, Y. Sugahara // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2005. – Vol. 351. – № 2. – P. 97-103.
112. Engelhardt, G. Structure investigation of organosilicon polymers by silicon-29 NMR / G. Engelhardt, H. Jancke // *Polym. Bull.* – 1981. – Vol. 5. – № 11-12. – P. 577-584.
113. A solid-state NMR investigation of the structure of mesoporous silica nanoparticle supported rhodium catalysts / J. L. Rapp, Y. Huang, M. Natella [et al.] // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 82-86.
114. Jones, M. D. ^{29}Si cross polarisation magic angle spinning spectroscopic studies on MCM-41 supported with metal carbonyl clusters / M. D. Jones, M. J. Duer // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – Vol. 354. – P. 75-78.
115. Synthesis and characterization of poly(methylmethacrylate)/silica nanocomposites: Study of the interphase by solid-state NMR and structure/properties relationships / R. Avolio, G. Gentile, M. Avella [et al.] // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 48. – № 23. – P. 5618-5629.
116. БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ /

- А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова [et al.]. – Москва : Перо, 2018.
117. Rheological and relaxation properties of MQ copolymers / M. V. Mironova, E. A. Tatarinova, I. B. Meshkov [et al.] // *Polymer Science - Series A*. – 2012. – Vol. 54. – № 3. – P. 177-186.
118. Rehage, H. Viscoelastic surfactant solutions: model systems for rheological research / H. Rehage, H. Hoffmann // *Molecular Physics*. – 1991. – Vol. 74. – № 5. – P. 933-973.
119. Berret, J. F. Rheology of wormlike micelles: Equilibrium properties and shear banding transitions / J. F. Berret // *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. – 2006. – P. 667-720.
120. Vibrational spectroscopic analysis of silicones: A Fourier transform-Raman and inelastic neutron scattering investigation / L. Jayes, A. P. Hard, C. Séné [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75. – № 4. – P. 742-746.
121. Study of Self-Diffusion of Silicone MQ Resins in Chloroform Solutions by Pulsed Field-Gradient NMR Spectroscopy / S. G. Vasil'ev, V. I. Volkov, E. A. Tatarinova, A. M. Muzafarov // *Applied Magnetic Resonance*. – 2014. – Vol. 45. – № 4. – P. 315-328.
122. Arkles, B. Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials / B. Arkles // *MRS Bulletin*. – 2001. – Vol. 26. – № 5. – P. 402-408.
123. Viscosity and viscoelasticity of liquid nanoparticles with polymeric matrix / A. Y. Malkin, M. Y. Polyakova, A. V Andrianov [et al.] // *Physics of Fluids*. – 2019. – Vol. 31. – № 8. – P. 83104.
124. СОСТАВ ПЕНОГАСИТЕЛЯ / Д. Х. Сафин, С. С. Арсентьев, Г. П. Ашихмин [et al.]. – Патент RU2076886C1 : Акционерное общество “Нижнекамскнефтехим,” 1997.
125. Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin / D. Chen, F. Chen, X. Hu [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 117. – P. 307–314.
126. Amouroux, N. Role of Interfacial Resistance to Shear Stress on Adhesive Peel Strength / N. Amouroux, J. Petit, L. Léger // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – № 21.

– P. 6510-6517.

127. Shi, X. Toughening of Poly(l-lactide) with Methyl MQ Silicone Resin / X. Shi, Z. Chen, Y. Yang // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 50. – № 1. – P. 243-248.

128. Thermal degradation mechanism and flame retardancy of MQ silicon/epoxy resin composition / P. Jia, H. Liu, Q. Liu, X. Cai // *Polym. Degrad. Stab.* – 2016. – Vol. 134. – P. 144–150.

129. Rheological and Rheokinetic Properties of Compositions Based on a Butyl Rubber, an Mq Copolymer, and Polymethylsilsesquioxane / M. V Mironova, I. B. Meshkov, A. A. Shabeko [et al.] // *ИИЭОС OPEN*. – 2020. – Vol. 3. – № 1. – P. 29-34.

130. Method for Production of MQ Resins Bearing Alcohol Groups / N. V. Sergienko, T. V. Strelkova, K. L. Boldyrev [et al.] // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 2. – № 6. – P. 196-199.

131. Enhanced Flame Retardancy and Mechanical Properties of Intumescent Flame-Retardant Polypropylene with Triazine Derivative-Modified Nano-SiO₂ / Quanyong Wang, W. Li, L. Zhang [et al.] // *Polymer Science - Series B*. – 2020. – Vol. 62. – № 3. – P. 306-318.

132. Synthesis and Characterization of Hybrid Core-Shell Systems Based on Molecular Silicasols / V. V Kazakova, A. S. Zhiltsov, O. B. Gorbatshevich [et al.] // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. – 2012. – Vol. 22. – № 3. – P. 564-576.

133. Mark, J. E. Reinforcement of polydimethylsiloxane networks by in-situ precipitation of silica: A new method for preparation of filled elastomers / J. E. Mark, S.-J. Pan // *Die Makromol. Chemie, Rapid Commun.* – 1982. – Vol. 3. – P. 681–685.

134. Structure-property relationships in silica-siloxane molecular composites / D. W. Schaefer, J. E. Mark, L. Jian [et al.]. – New York : *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*. Wiley, 1992. – 361–375 p.

135. An investigation of the properties of poly (dimethylsiloxane)-bioinspired silica hybrids / S. V Patwardhan, V. P. Taori, M. Hassan [et al.] // *European polymer journal*. – 2006. – Vol. 42. – № 1. – P. 167–178.

136. Sohoni, G. B. Thermal stability of in situ filled siloxane elastomers / G. B. Sohoni, J. E. Mark // *Journal of applied polymer science*. – 1992. – Vol. 45. – № 10. – P. 1763–1775.

137. Toughening of a high-temperature polymer by the sol–gel, in situ generation of a rubbery silica–siloxane phase / W. Zhou, J. E. Mark, M. R. Unroe, F. E. Arnold // *Journal of applied polymer science*. – 2001. – Vol. 79. – № 13. – P. 2326–2330.

138. Structure of polylactide-modified silicasol nanocomposites based on thermodynamically compatible components / A. S. Zhiltsov, I. B. Meshkov, T. S. Kurkin [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2013. – Vol. 8. – № 9-10. – P. 644-654.

139. Polylactide and hybrid silicasol nanoparticle-based composites / A. Zhiltsov, O. Gritsenko, V. Kazakova [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2015. – Vol. 132. – № 17.

140. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes / M. N. Temnikov, A. S. Zhiltsov, V. M. Kotov [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7. – P. 69–78.

141. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3. – № 4. – P. 118–132.

142. Carboxyl-Containing Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Properties / V. V. Gorodov, S. A. Milenin, N. V. Demchenko, A. M. Muzafarov // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3.

143. Synthesis of siloxane nanogel with phenylboronic functional groups / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, I. B. Meshkov, A. M. Muzafarov // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2020. – Vol. 195. – № 11. – P. 893-894.

144. A stretchable polysiloxane elastomer with self-healing capacity at room temperature and solvatochromic properties / L. Liu, S. Liang, Y. Huang [et al.] // *Chemical Communications*. – 2017. – Vol. 53. – № 89. – P. 12088–12091.

145. Imine-functionalized polysiloxanes for supramolecular elastomers with tunable mechanical properties / H. Hu, L. Wang, L. Wang [et al.] // *Polymer Chemistry*. – 2020. – Vol. 11. – № 48. – P. 7721–7728.

146. Feng, L. Preparation and characterization of silicone rubber with high modulus via tension spring-type crosslinking / L. Feng, S. Li, S. Feng // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7. – P. 13130–13137.

147. New Principles of Polymer Composite Preparation. MQ Copolymers as an Active Molecular Filler for Polydimethylsiloxane Rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V Gorodov [et al.] // *Polymers.* – 2021. – Vol. 13. – № 17. – P. 2848.

148. Godovsky, Y. K. Thermophysical Properties of Polymers / Y. K. Godovsky. – Berlin/Heidelberg, Germany : Springer, 1992. – 300 p.

149. Developments in Rubber Technology—2: Synthetic Rubbers / eds. A. Whelan, K. S. Lee. – Dordrecht, The Netherlands : Springer, 1982. – 275 p.

150. Schmid, H. Siloxane polymers for high-resolution, high-accuracy soft lithography / H. Schmid, B. Michel // *Macromolecules.* – 2000. – Vol. 33. – P. 3042–3049.

151. Formation of a physical crosslinked structure in polydimethylsiloxanes modified with long-chain hydrocarbon substituents with polar fragments / V. G. Vasil'ev, T. A. Pryakhina, D. I. Shragin [et al.] // *Polym. Sci. Ser. B.* – 2017. – Vol. 59. – P. 320–327.

152. Physical Crosslinking in Statistical and Telechelic Carboxyl- Containing Polydimethylsiloxanes / V. G. Vasil'ev, V. V Gorodov, M. I. Buzin [et al.] // *Polym. Sci. Ser. A.* – 2021. – Vol. 63. – P. 15–23.

153. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V Bakirov, S. V Krasheninnikov, M. A. Shcherbina [et al.] // *Polymers.* – 2023. – Vol. 15. – № 48.

154. Svergun, D. I. Mathematical methods in small-angle scattering data analysis / D. I. Svergun // *J. Appl. Cryst.* – 1991. – Vol. 24. – P. 485.

155. Svergun, D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria / D. I. Svergun // *J. Appl. Cryst.* – 1992. – Vol. 25. – P. 495.

156. Svergun, D. I. Restoring Low Resolution Structure of Biological Macromolecules from Solution Scattering Using Simulated Annealing / D. I. Svergun //

Biophys. J. – Vol. 76. – P. 2879.

157. Svergun, D. I. CRY SOL—A Program to Evaluate X-ray Solution Scattering of Biological Macromolecules from Atomic Coordinates / D. I. Svergun, C. Barberato, M. H. J. Koch // J. Appl. Cryst. – 1995. – Vol. 28. – P. 768.

158. Glatter, O. Small Angle X-ray Scattering / O. Glatter // Academic press / eds. O. Kratky, H. C. Kratky. – Cambridge, MA, USA : Academic Press, 1982. – P. 515.

159. Mechanical reinforcement in model elastomer nanocomposites with tuned microstructure and interactions / D. Le Strat, F. Dalmas, S. Randriamahefa [et al.] // Polymer. – 2013. – Vol. 54. – P. 1466–1479.