

На правах рукописи

Мышковский Александр Михайлович

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте синтетических полимерных материалов
имени Н.С. Ениколопова РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, чл.-корр. РАН
Музафаров Азиз Мансурович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Круковский Станислав Павлович
доктор химических наук, профессор
Чвалун Сергей Николаевич

Ведущая организация: Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 16 июня 2010г в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.085.01 в Учреждении Российской академии наук Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН; с текстом автореферата – на сайте института: www.ispm.ru.

Автореферат разослан 14 мая 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.085.01

кандидат химических наук



Бешенко М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одним из стремительно развивающихся направлений современного материаловедения является воспроизведение так называемого «лотос-эффекта», или, в более общем виде, создание супергидрофобных материалов и покрытий, характеризующихся высокими значениями краевых углов ($>150^\circ$) и малыми углами соскальзывания капель воды с поверхности ($1\sim 5^\circ$). Благодаря уникальным свойствам: водонепроницаемости, стойкости к коррозии, устойчивости к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев и к органическим загрязнениям, создание подобных материалов сделалось предметом исследований в десятках научных центров.

При формировании супергидрофобных покрытий необходимо учитывать два основных параметра: иерархическое структурирование поверхности, включая наноразмерный уровень, в сочетании с низким значением величины удельной свободной поверхностной энергии.

Многообразие способов создания текстурированных покрытий позволяет получать различные по своей структуре и шероховатости поверхности.

Для достижения низких значений поверхностного натяжения используют различные гидрофобизирующие агенты, среди которых наиболее предпочтительными являются функциональные фторкремнийорганические соединения. Благодаря сочетанию в своей структуре фторорганического заместителя с реакционно-способными группами при атоме кремния, на основе подобных соединений формируются покрытия с хорошей химической адгезией к различным по природе поверхностям и высокими гидрофобными свойствами, что делает функциональные фторкремнийорганические материалы наиболее популярными и широко используемыми на практике.

Несмотря на многообразие полученных к настоящему времени функциональных фторкремнийорганических олигомерных материалов, потенциальный резерв структурных форм таких соединений исчерпан далеко не полностью. Это обусловлено не отсутствием у исследователей интереса к олигомерным системам такого типа, а трудностью системного развития методов

синтеза исходных фторорганосиланов, позволяющих контролировать их структуру и видоизменять ее в зависимости от поставленных задач.

Поэтому систематические исследования в области синтеза новых функциональных фторсодержащих кремнийорганических соединений с возможностью их использования в качестве гидрофобизирующих агентов являются актуальными как с точки зрения развития новых методов синтеза, так и с точки зрения создания новых материалов и покрытий с заданным комплексом функциональных свойств.

Цель работы. Разработка методов синтеза фторсодержащих кремнийорганических функциональных олигомеров и полимеров с различными параметрами молекулярной структуры и сравнение эффективности их использования при формировании гидрофобных и супергидрофобных покрытий.

Научная новизна полученных результатов. Разработаны методы синтеза функциональных фторорганосиланов, отличающихся структурой спейсерных группировок: простой эфирной, амидной и фениленовой, типом и количеством функциональных групп, размером фторуглеродных заместителей. Синтезированы линейные и сшитые полифторорганосилоксаны различного состава и строения. Впервые получены многофункциональные фторкремнийорганические олигомеры разветвленного строения. Разработан эффективный способ замещения алкокси-групп при атоме кремния на атомы хлора, при использовании в качестве хлорирующих агентов тионилхлорид и оксалилхлорид.

Показано, что при контролируемом нанесении линейных полифторорганосилоксанов и разветвленных хлорсилильных производных фторкремнийорганических олигомеров формируются текстурированные супергидрофобные покрытия с многомодальной шероховатостью.

Практическая значимость работы заключается в возможности использования разработанных методов синтеза различных по составу и строению функциональных фторорганосиланов на практике. Синтез фторорганохлорсиланов с амидным спейсером отличается технологической простотой проведения реакций без использования специальных условий, не требует использования дорогих катализаторов, при этом достигаются количественные выходы и высокие скорости реакций. Использование синтезированных функциональных фторорганосиланов

позволяет формировать супергидрофобные покрытия на стекле, силиконовой резине, ткани, мехе, коже.

Предложенный метод селективного хлорирования этоксисиланов с использованием тионилхлорида и оксалилхлорида, позволяет получать ряд новых хлорсилильных производных фторорганосилоксанов с количественными выходами в течение нескольких часов.

Использование высокофункциональных олигофторорганосилоксанов разветвленного строения позволяет формировать супергидрофобные покрытия на поверхностях различных материалов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были представлены на IV Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 29 января – 2 февраля 2007г); Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии – в производство» (Иваново, 8-11 декабря 2008г); V международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Суздаль, 15-18 сентября 2009г); Всероссийской конференции по органической химии «RСОС2009» (Москва, 25-30 октября, 2009г); Всероссийской школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты» (Московская область, 8-13 ноября, 2009г).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи в реферируемых отечественных журналах, тезисы 8-ми докладов на научных конференциях, получено 4 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 149 страницах печатного текста, включает 92 рисунка, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 177 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулирована основная цель и задачи исследования.

В **литературном обзоре** диссертации, включающем три раздела, проведен анализ научно-технической литературы по способам и особенностям формирования супергидрофобных покрытий. Во втором разделе представлен обзор литературы по способам синтеза функциональных фторорганосиланов и анализ перспектив использования рассмотренных методов на практике. В последнем разделе рассмотрены работы по получению фторсодержащих кремнийорганических олигомерных и полимерных матриц отличающихся как фторорганическими заместителями, так и химической природой основной полимерной цепи.

В **экспериментальной части** приведены методики синтеза функциональных фторорганосиланов и разветвленных фторкремнийорганических олигомеров, линейных полифторорганосилоксанов, а также сшитых трехмерных полифторорганосилсесквиоксанов. Описаны использованные физико-химические методы исследования.

Основные результаты диссертации изложены в главе **«Результаты и их обсуждение»**, которая состоит из пяти разделов. Первый из них посвящен методам синтеза функциональных фторорганосиланов, а также доказательству чистоты и идентификации структуры полученных соединений. Во втором разделе рассмотрены результаты разработанного метода синтеза многофункциональных олигофторорганосилоксанов разветвленного строения. В третьем разделе приведены результаты синтеза высокомолекулярных фторорганосилоксанов с различными по химической природе спейсерными группами и изучена термо- и термоокислительная стабильность покрытий сформированных на их основе. Четвертый раздел посвящен исследованию гидрофобизирующей способности синтезированных фторкремнийорганических соединений, а также формированию на их основе супергидрофобных покрытий.

В завершающей части обсуждения результатов проведена оценка перспектив практического использования синтезированных функциональных фторкремнийорганических соединений для формирования супергидрофобных покрытий на различных по природе поверхностях: стекле, силиконовой резине, ткани, мехе, коже.

1. Синтез функциональных фторорганосиланов

На рис.1 представлена общая структурная формула функциональных фторорганосиланов. Каждый элемент молекулярной структуры отвечает за определенное свойство таких соединений. Так реакционно-способные группы при атоме кремния придают фторорганосиланам способность химически связываться с поверхностями различных материалов. За гидрофобность, а в некоторых случаях и олеофобность покрытий на основе фторорганосиланов, отвечает фторорганическая группа.

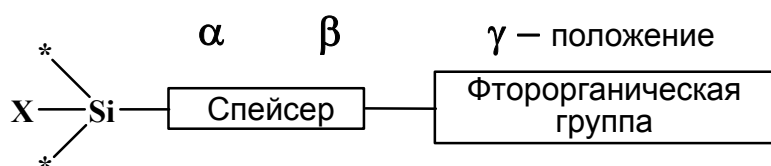


Рис. 1. Структура функциональных фторорганосиланов

При синтезе фторсодержащих кремнийорганических соединений необходимо также учитывать химическую природу спейсерной группы. Синтетическую схему необходимо выстраивать таким образом, чтобы фторорганический фрагмент находился по крайней мере в γ -положении по отношению к атому кремнию, так как именно такое положение является наиболее выгодным с точки зрения термической и химической стабильности связи Si-C, рис.1.

1.1. Синтез фторорганосиланов с простым эфирным спейсером

В качестве исходных фторсодержащих реагентов были выбраны перфторированные спирты **1a-d** с различным массовым содержанием атомов фтора, отличающиеся составом концевой фторметильной группы. По реакции Вильямсона фторсодержащие спирты **1a-d** были легко трансформированы в соответствующие простые аллиловые эфиры **2a-d** (схема 1).

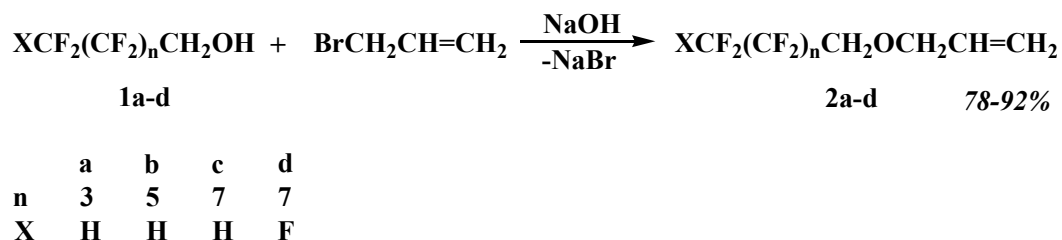


Схема 1. Общая схема получения простых аллиловых эфиров перфторированных спиртов

Синтез проводили в ТГФ при 60°C в течение 3-4 часов, при этом выход целевых продуктов составлял от 78 до 92%.

Вторым этапом двухстадийной последовательности химических операций являлся синтез фторорганохлорсиланов **3a-e** присоединением гидрид содержащих хлорсиланов по двойной связи аллильной группы **2a-d** (схема 2).

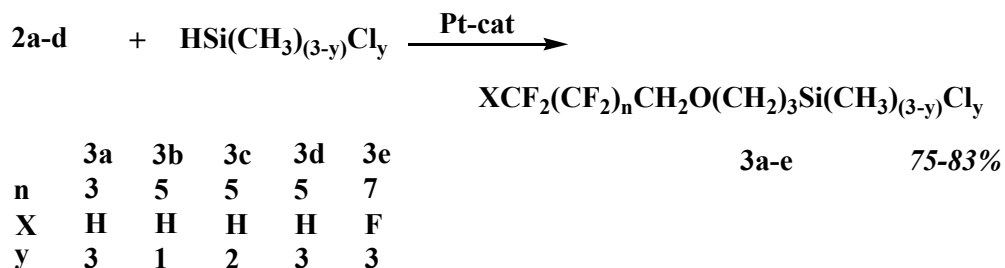


Схема 2. Общая схема получения фторорганохлорсиланов с простым эфирным спейсером

Гидросилилирование проводили в блоке, контролируя степень завершенности реакции методом спектроскопии ЯМР-¹H по исчезновению сигналов аллильной группировки.

Химическую природу реакционно-способных групп при атоме кремния варьировали замещением хлорсилильных групп на метиламинные, метокси- и ацетокси-группы (схема 3).

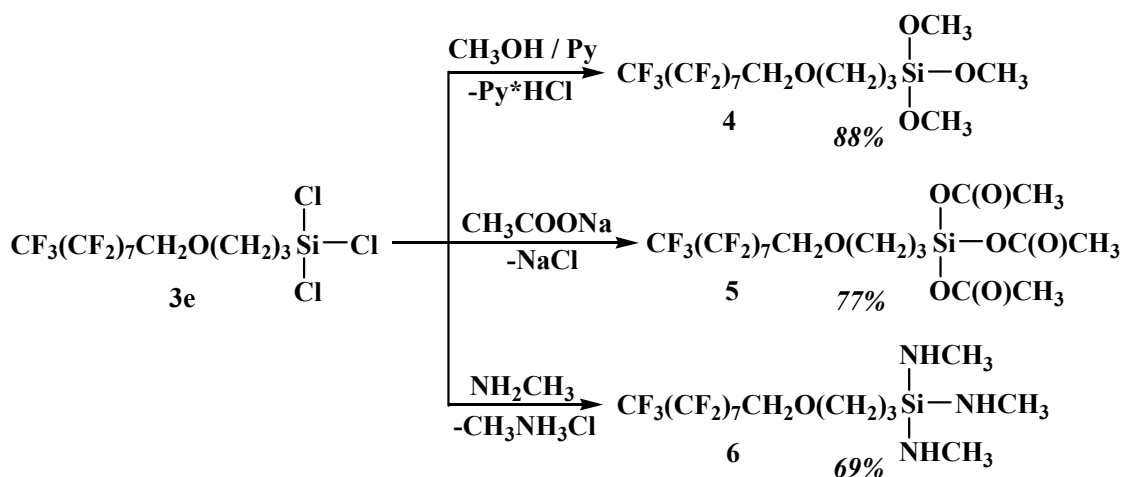


Схема 3. Получение метокси-, ацетокси- и метиламинного производного на основе трихлор(3-[(гептадекафторнонил)окси]пропил)силана (3e)

Индивидуальность синтезированных фторорганосиланов подтверждена ГЖ-хроматографией, состав и строение – элементным анализом и ЯМР спектроскопией на ядрах ¹H, ¹⁹F и ²⁹Si.

1.2. Синтез функциональных фторорганосиланов с амидным спейсером

В качестве исходных реагентов были выбраны сложные эфиры перфторкарбоновых кислот (**7a,b**), при взаимодействии которых с доступными γ -аминопропилэтоксисиланами в условиях реакции амидирования был синтезирован ряд этокси-производных фторорганосиланов с амидным спейсером **8a-d** (схема 4). Реакция амидирования протекала количественно при комнатной температуре в течение 2-3 часов.

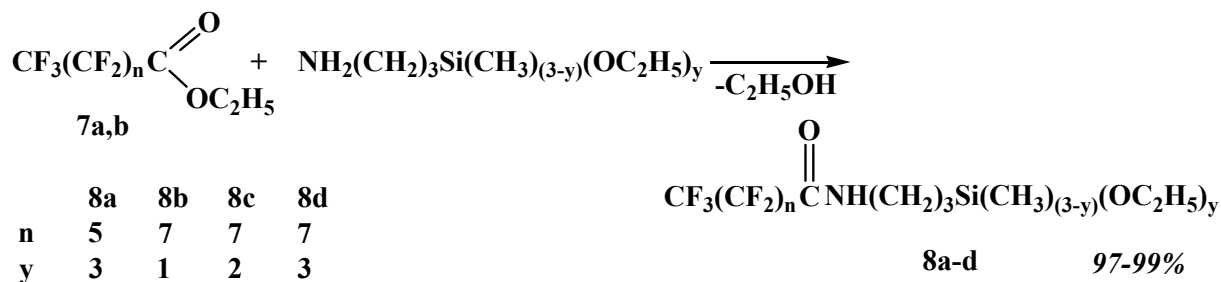


Схема 4. Общая схема получения фторорганозтоксисиланов с амидным спейсером

При амидировании важно было использовать в качестве исходного фторсодержащего реагента сложный этиловый эфир перфторкарбоновой кислоты. В противном случае, параллельно с амидированием протекает переэтерификация этоксильных групп при атоме кремния и вместо индивидуального соединения образуются продукты с комбинацией различных алкокси-групп.

Дальнейшим хлорированием полученных этокси-производных избытком тионилхлорида были получены моно-, ди- и трихлорсилильные производные фторорганосиланов **9a-d** (схема 5).

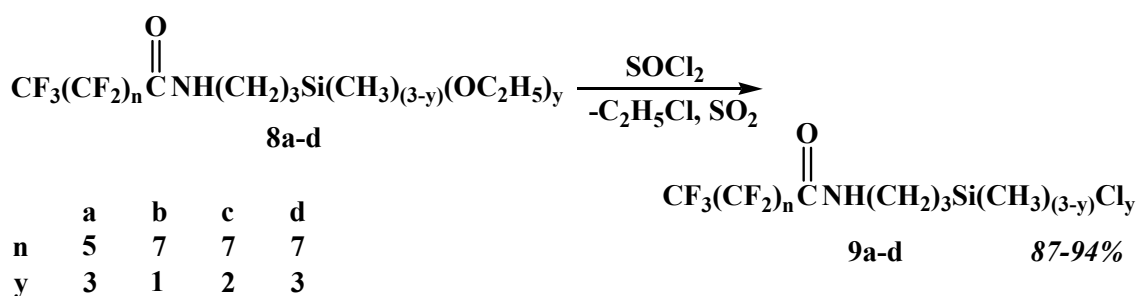


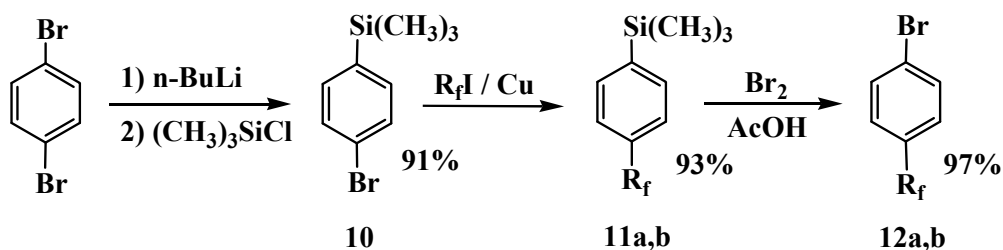
Схема 5. Общая схема получения фторорганохлорсиланов с амидным спейсером

Высокая реакционная способность тионилхлорида, в сочетании с хорошей совместимостью с фторорганосиланами, обеспечивает проведение реакции в гомогенных условиях, при атмосферном давлении и умеренных температурах, в течение 3-4 часов при полной конверсии этокси-групп.

Индивидуальность синтезированных фторорганосиланов подтверждена ГЖ-хроматографией, состав и строение – элементным анализом и ЯМР спектроскопией на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{29}Si .

1.3. Синтез функциональных фторорганосиланов с фениленовым спейсером

Синтез функциональных фторорганосиланов с фениленовым спейсером осуществляли в два этапа. На первом этапе был разработан трехстадийный способ получения 1-бром-4-(перфторалкил)бензолов **12a** и **12b** (схема 6), который включал синтез (4-бромфенил)триметилсилана (**10**) селективным литиированием 1,4-дибромбензола н-бутиллитием в диэтиловом эфире при -78°C с последующим взаимодействием полученного монолитиевого производного с триметилхлорсиланом. Триметилсилильное производное **10** впоследствии было перфторалкилировано с помощью $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ и $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{I}$ в присутствии меди и каталитических количеств 2,2'-бипиридина до (4-(перфторалкил)фенил)триметилсиланов **11a** и **11b** соответственно с выходом 93%. Последующим бромированием соединений **11a** и **11b** в уксусной кислоте при 50°C в течение 8 часов были получены целевые продукты **12a** и **12b**, с выходом 97%.



$\text{R}_f = \text{(a) C}_6\text{F}_{13}; \text{(b) C}_8\text{F}_{17}$

Схема 6. Получение 1-бром-4-(перфторалкил)бензолов **12a** и **12b**

На втором этапе были синтезированы моно-, ди- и трихлорсиланы на основе фторорганобромидов **12a** и **12b** в условиях металлоорганического синтеза. Взаимодействием соответствующего монолитийпроизводного 4-(перфторалкил)-бензола, полученного *in situ* литиированием бромида **12a** или **12b** н-бутиллитием, с 5-кратным избытком диметилдихлорсилана при -78°C были получены монохлорсилильные производные **13a** и **13b** с выходом 78 и 69% соответственно (схема 7).

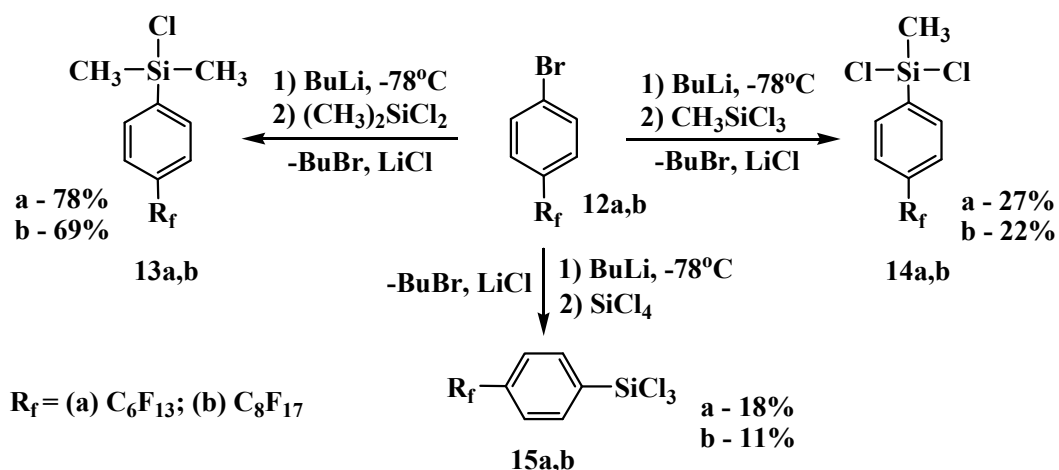


Схема 7. Синтез фторорганохлорсиланов с фениленовым спейсером

Синтез ди- и трихлорсилильных производных **14a,b** и **15a,b** проводили по аналогичной методике с использованием последовательности реакций литиирования соответствующего 1-бром-4-(перфторалкил)бензола и взаимодействия полученного монолитийпроизводного с 20 кратным избытком метилтрихлорсилана или тетрахлорсилана соответственно (схема 7).

Синтезированные фторорганохлорсиланы с фениленовым спейсером были выделены в чистом виде и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (таблица 1).

Таблица 1. Свойства фторорганохлорсиланов с фениленовым спейсером

№	$T_{кип.} (^{\circ}C/1)$	Содержание основного вещества, %	d_4^{25}	Элементный анализ			
				C	H	Si	F
13a	86-88	99.5	1.465	<u>34.40</u>	<u>2.06</u>	<u>5.75</u>	<u>50.53</u>
				34.57	2.11	5.72	50.32
13b	112-114	99.4	1.624	<u>32.64</u>	<u>1.71</u>	<u>4.77</u>	<u>54.86</u>
				32.51	1.69	4.82	55.01
14a	90-91	99.1	1.517	<u>30.67</u>	<u>1.39</u>	<u>5.52</u>	<u>48.51</u>
				30.55	1.36	5.65	48.24
14b	108-110	98.6	1.646	<u>29.57</u>	<u>1.16</u>	<u>4.61</u>	<u>53.02</u>
				29.64	1.19	4.53	52.84
15a	89-91	98.8	1.532	<u>27.22</u>	<u>0.76</u>	<u>5.30</u>	<u>46.64</u>
				27.39	0.80	5.26	46.42
15b	113-115	98.3	1.672	<u>26.71</u>	<u>0.64</u>	<u>4.46</u>	<u>51.30</u>
				26.62	0.62	4.44	51.51

Индивидуальность синтезированных фторорганохлорсиланов подтверждена ГЖ-хроматографией, состав и строение – элементным анализом и ЯМР спектроскопией на ядрах 1H , ^{19}F и ^{29}Si .

2. Синтез многофункциональных олигофторорганосилоксанов разветвленной структуры

На данном этапе исследования был разработан направленный синтез высокофункциональных разветвленных олигофторорганосилоксанов.

2.1. Синтез этокси-производных олигофторорганосилоксанов

В качестве первого шага для достижения поставленной цели были синтезированы гидрид-содержащие ациклические олигоэтоксирганосилоксаны **18**, **19** и **20**. Синтез осуществляли в две стадии: на первой были синтезированы мононатрийоксиорганозетоксисиланы **16** и **17** (схема 8). Взаимодействием полученных мононатрийоксиорганозетоксисиланов с различными гидридхлорсиланами были синтезированы целевые олигоэтоксирганосилоксаны **18**, **19** и **20** (схема 8).

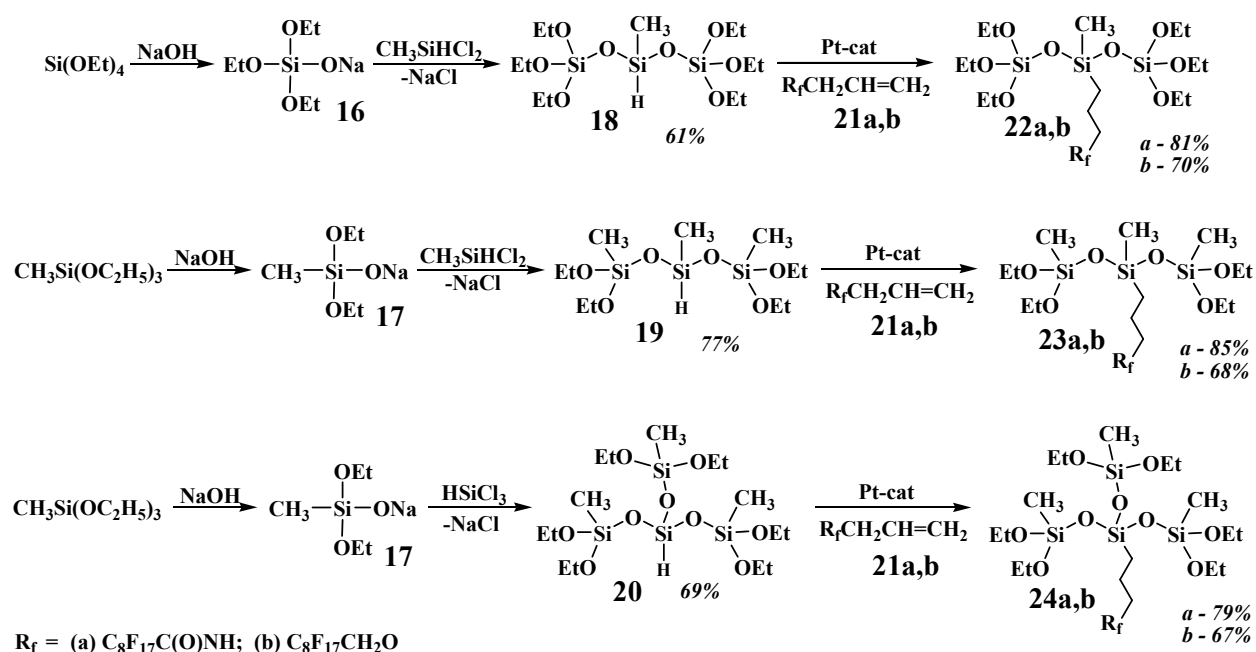


Схема 8. Получение разветвленных олигофторорганозетоксисилоксанов

Вторым этапом синтеза многофункциональных этокси-производных олигофторорганосилоксанов являлось присоединение гидрид содержащих олигоорганосилоксанов **18**, **19** и **20** по двойной связи аллильной группы фторорганолефинов **21a** и **21b** (схема 8). Подбор оптимальных условий проведения реакций позволил достичь количественных реакционных выходов на

каждой стадии. Полученные продукты были выделены в чистом виде и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая спектроскопию ЯМР- ^1H и ^{29}Si . В качестве примера на рис. 2 представлены спектры ЯМР ^1H и ^{29}Si олигофторорганозетоксисилана **24a**.

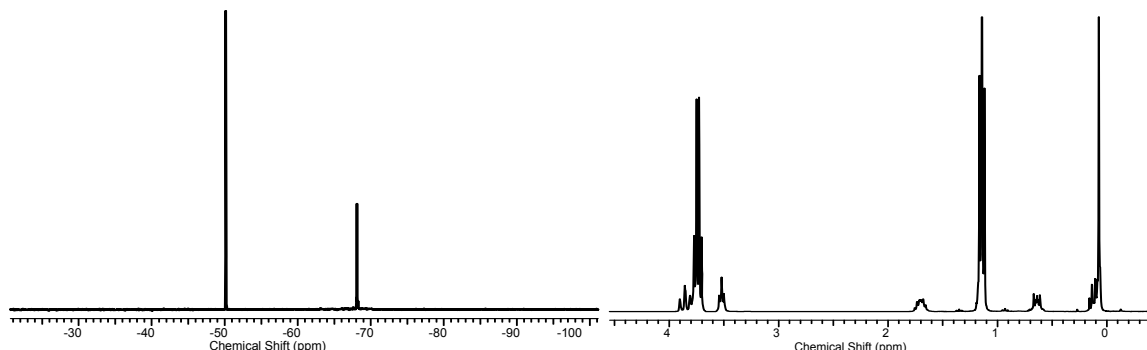


Рис. 2. а) спектр ЯМР- ^{29}Si ; б) спектр ЯМР- ^1H соединения **24a**.

2.2. Синтез хлорсилильных-производных олигофторорганосилоксанов

При получении хлорсилильных производных многофункциональных олигофторорганосилоксанов нами была использована схема синтеза, основанная на хлорировании этокси-производных **22**, **23** и **24** (схема 9). В качестве хлорирующих агентов были выбраны тионилхлорид и оксалилхлорид.

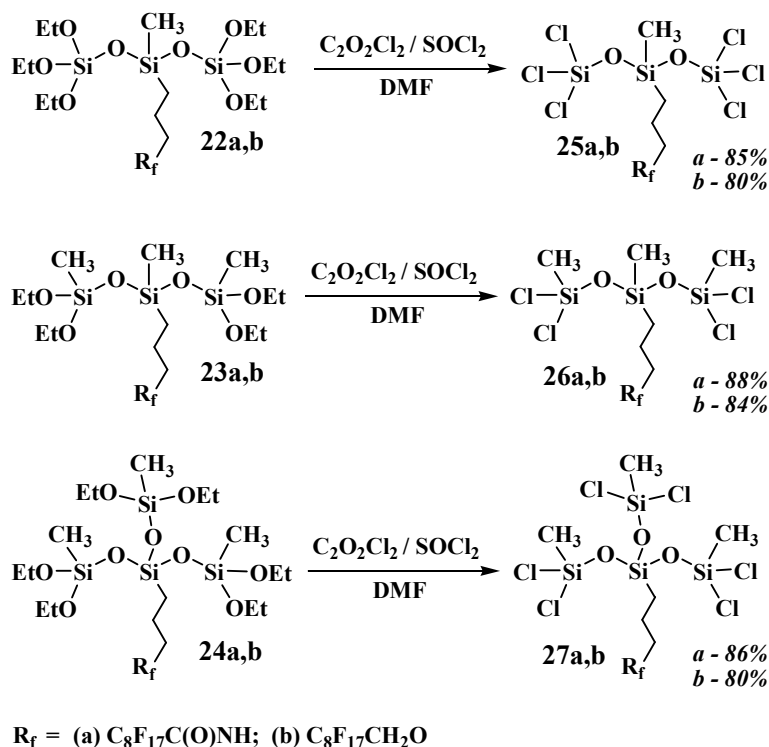


Схема 9. Получение хлорсилильных-производных олигофторорганосилоксанов

Высокая реакционная способность этих реагентов, в сочетании с хорошей совместимостью с олигофторорганосилоксанами, обеспечивает проведение реакции хлорирования в гомогенных условиях, при атмосферном давлении и умеренных температурах в течение 6-7 часов при полной конверсии этокси-групп.

Олигофторорганохлорсиланы **25**, **26** и **27** были выделены в чистом виде и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (таблица 2).

Таблица 2. Свойства синтезированных олигофторорганохлорсиланов

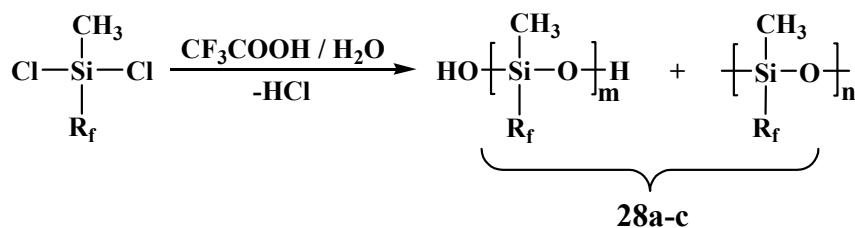
№	$T_{\text{кип.}} (^{\circ}\text{C}/0.1)$	Содержание основного вещества, %	d_4^{25}	Элементный анализ			
				C	H	Si	F
25a	125-127	97.8	1.675	$\frac{18.70}{18.59}$	$\frac{1.33}{1.29}$	$\frac{10.09}{9.82}$	$\frac{38.67}{39.32}$
25b	145-148	97.6	1.834	$\frac{18.41}{18.61}$	$\frac{1.19}{1.22}$	$\frac{9.93}{9.82}$	$\frac{38.08}{37.53}$
26a	129-131	98.7	1.623	$\frac{22.68}{22.45}$	$\frac{2.16}{2.26}$	$\frac{10.61}{10.85}$	$\frac{40.66}{41.04}$
26b	152-154	98.2	1.812	$\frac{22.32}{22.74}$	$\frac{2.00}{1.89}$	$\frac{10.44}{10.53}$	$\frac{40.00}{40.64}$
27a	161-164	98.1	1.767	$\frac{19.81}{19.62}$	$\frac{1.88}{1.83}$	$\frac{12.35}{12.06}$	$\frac{35.52}{35.42}$
27b	189-191	98.6	1.843	$\frac{19.53}{19.71}$	$\frac{1.75}{1.79}$	$\frac{12.18}{11.98}$	$\frac{35.02}{34.86}$

Индивидуальность полифункциональных олигофторорганохлорсиланов **25**, **26** и **27** подтверждена ГЖ-хроматографией, состав и строение – элементным анализом и ЯМР спектроскопией на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{29}Si .

3. Синтез высокомолекулярных фторорганосилоксанов

3.1. Синтез олигофторорганосилоксанов

Олигофторорганосилоксаны **28a-c**, содержащие фторорганические группы с различными по химической природе спейсерами, были получены гидролитической поликонденсацией соответствующих фторорганодихлорсиланов (схема 10).



$\text{R}_f =$ (a) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_3$; (b) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3$; (c) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{Ph}$

Схема 10. Синтез олигофторорганосилоксанов **28a-c**

Синтез проводили в среде трифторуксусной кислоты при 60°C в течение 40 часов, при этом образовывались низкомолекулярные олигомерные продукты линейной и циклической структуры (таблица 3).

Температуры и теплоты плавления и кристаллизации синтезированных олигофторорганосилоксанов были определены методом ДСК (таблица 3).

Таблица 3. Значения молекулярных масс и теплофизические характеристики олигофторорганосилоксанов

№	M _w	M _n	M _w /M _n	Плавление		Кристаллизация	
				T _{пл} , °C	ΔH _{пл} , Дж/г	T _{кр} , °C	ΔH _{кр} , Дж/г
28a	5100	4000	1.28	72	16,8	40	17,0
28b	5000	4100	1.22	2	12,1	-14	12,2
28c	4800	3700	1.3	-3	11,9	-11	12,0

3.2. Синтез олигофторорганосилсесквиоксанов

Трехмерные сшитые полимеры **29a-c**, содержащие фторорганические группы с различными по химической природе спейсерами, были получены гидролитической поликонденсацией соответствующих трихлорсилильных производных в среде трифторуксусной кислоты (схема 11). Содержание гель-фракции во всех случаях составляло 96-97%.

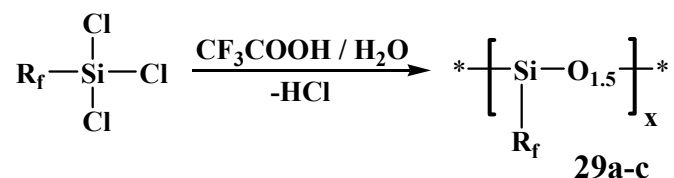


Схема 11 Получение сшитых олигофторорганосилсесквиоксанов **29a-c**

Сравнение термической и термоокислительной стабильности полученных сшитых полимерных систем **29a-c** проведенное на основе данных ТГА показало, что наиболее термически стабильным является полифторорганосилсесквиоксан с фениленовым спейсером в молекулярной структуре (**29a**), температура начала разложения, которого, как на воздухе, так и в инертной атмосфере, лежит в области 400°C, рис.3.

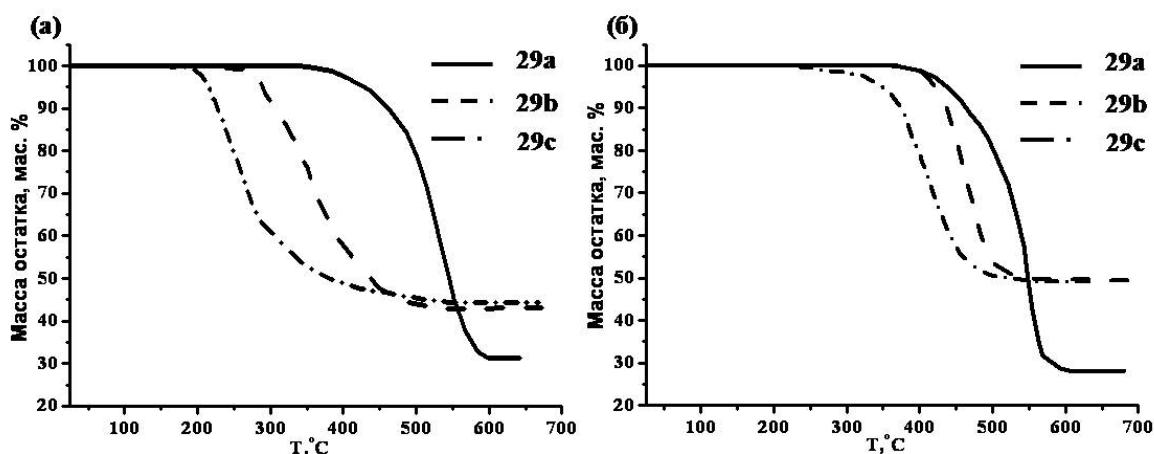


Рис. 3. Кривые ТГА фторорганосилесквиоксанов **29a-c** а) на воздухе; б) в аргоне при скорости нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

3.3. Синтез полифторорганосилоксанов

Для получения более высокомолекулярных фторорганосилоксанов был использован метод, основанный на модификации олиго(метил)гидридсилоксановой матрицы в условиях реакции гидросилилирования фторорганолефинов. Исходный олиго(метил)гидридсилоксан **30** получали гидролитической поликонденсацией метилдихлорсилана (схема 12). Гидросилилирование проводили в присутствии Pt катализатора при 80°C в смеси толуол-гексафторбензол. В качестве модифицирующих агентов в работе использовались фторорганолефины **21a** и **21b** с концевой двойной связью (схема 12).

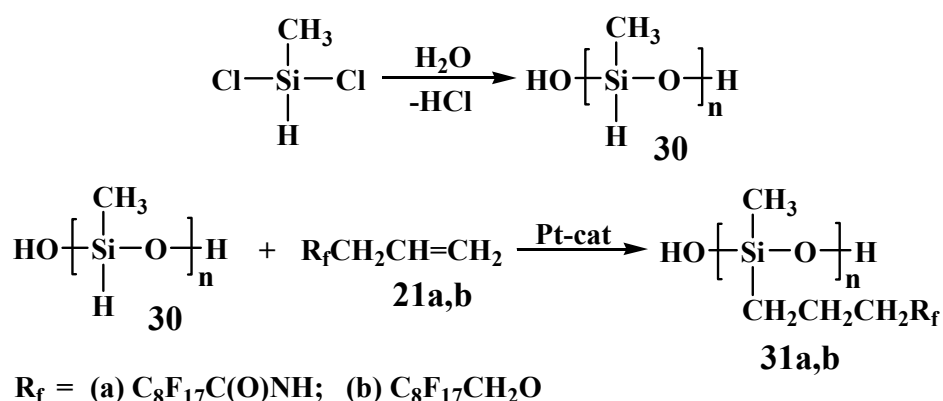


Схема 12. Получение олиго(метил)гидридсилоксана **30** и полифторорганосилоксанов **31a,b**

Контроль за прохождением реакции гидросилилирования осуществляли методами ЯМР- ^1H и ИК-спектроскопии, добиваясь полной конверсии Si-H групп.

Полученные полифторорганосилоксаны **31a,b** были выделены в чистом виде и охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, включая спектроскопию ЯМР- ^1H и ^{29}Si .

Температуры и теплоты плавления и кристаллизации синтезированных полифторорганосилоксанов были определены методом ДСК (таблица 4).

Таблица 4. Значение молекулярных масс и теплофизические характеристики полифторорганосилоксанов

№	M_w	M_w теор.	Плавление			Кристаллизация	
			$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$
30	11000	–	-141	–	–	–	–
31a	–	100100	–	79	17,1	60	16,9
31b	–	97800	–	12	11,9	-1	12,0

Из приведенных данных в таблице 4 видно, что химическая природа фторорганического заместителя оказывает существенное влияние на температуру плавления и кристаллизации. Температура плавления олигофторорганосилоксана, содержащего фторорганические заместители с амидной группировкой **31a**, существенно выше, чем его аналога с простой эфирной связью **31b**.

4. Исследование гидрофобизирующей способности синтезированных фторкремнийорганических соединений

4.1. Гидрофобные свойства покрытий на основе функциональных фторорганосилоксанов

Данный раздел посвящен изучению гидрофобных свойств покрытий, полученных на основе синтезированных функциональных фторорганосилоксанов. Определение степени гидрофобности покрытий проводилось на основе измерения статических углов смачивания. Для этой цели использовался метод цифровой обработки видеоизображений сидящей капли воды на исследуемой поверхности.

Анализ значений краевых углов позволяет говорить о серьезных различиях в гидрофобизирующих свойствах полученных фторкремнийорганических соединений. Во-первых, в зависимости от количества и типа функциональных групп при атоме

кремния, а также массового содержания атома фтора и характера концевой фторметильной группы, значения краевых углов могут варьироваться в пределах десятков градусов. Во-вторых, изменение природы спейсерной группы, при одинаковом наборе других молекулярных параметров, приводит также к заметным изменениям значений углов смачивания. Так в случае простой эфирной и фениленовой спейсерной развязки краевой угол составляет 121° , а для амидной 113° .

4.2. Формирование супергидрофобных покрытий

На основе синтезированных на предыдущих этапах исследования фторсодержащих кремнийорганических соединений возможно получение гидрофобных материалов и покрытий. Задача этого этапа работы заключалась в изучении возможности формирования супергидрофобных покрытий с помощью полученных соединений. Основной акцент был сделан на одностадийных вариантах формирования супергидрофобных покрытий, т.е. на поиске условий нанесения, обеспечивающих формирование иерархической поверхности наиболее простым способом.

4.2.1. Формирование супергидрофобных покрытий из линейного олигофторорганосилоксана с амидным спейсером

Одним из распространенных способов формирования супергидрофобных поверхностей является метод нанесения высокомолекулярных соединений с возможностью их кристаллизации на поверхности с образованием многомодальной шероховатости. Используя заведомо гидрофобный материал: полифторорганосилоксан с амидной спейсерной развязкой (**31a**, таблица 4), было необходимо найти условия нанесения, исключая предварительное текстурирование поверхности.

Было обнаружено, что при нанесении полифторорганосилоксана **31a** из растворов в гексафторбензоле или н-перфторгексане, процессы кристаллизации протекают по-разному, при этом формируются разные по своей шероховатости поверхности, рис.4.

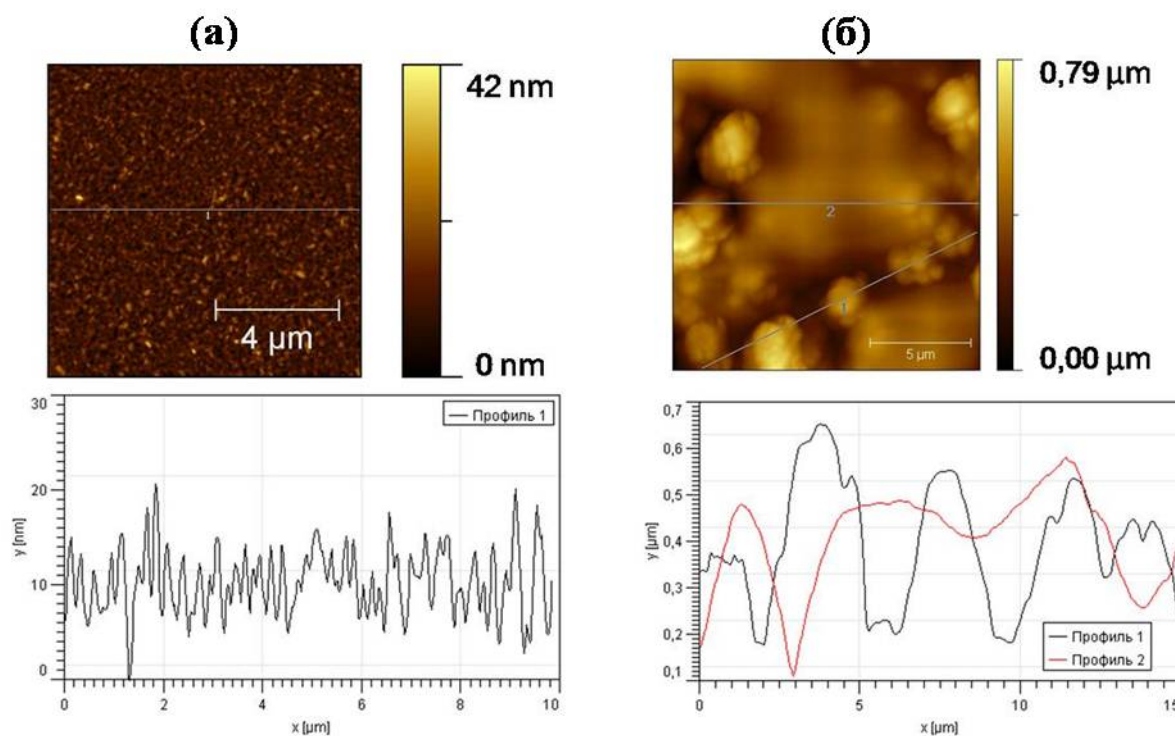


Рис. 4. АСМ изображение покрытий, сформированных из раствора **31a** в а) C_6F_6 , б) C_6F_{14} .

Анализ АСМ изображений показал, что в случае нанесения **31a** из раствора в гексафторбензоле формируется гладкое покрытие толщиной 30 нм со средней квадратичной шероховатостью $\omega = 3,6$ нм (рис.4а), при этом значение краевого угла $\theta_{\text{вода}} = 119^\circ$. В случае нанесения полифторорганосилоксана **31a** из н-перфторгексана образовывалось неоднородное шероховатое покрытие толщиной 250 нм и средней квадратичной шероховатостью $\omega = 127,7$ нм (рис.4б), с супергидрофобной поверхностью ($\theta_{\text{вода}} = 159^\circ$) и углом соскальзывания капли воды 3° .

4.2.2. Формирование супергидрофобных покрытий из разветвленных функциональных олигофторорганосилоксанов

При нанесении этокси-производных олигофторорганосилоксанов разветвленного строения на поверхности различной химической природы формировались стабильные во времени гидрофобные покрытия. Так, на примере многофункционального олигофторорганосилоксана **22b** было показано (рис.5а), что в условиях кислого гидролиза образуется гладкое покрытие толщиной 25 нм со средней квадратичной шероховатостью $\omega = 0,6$ нм (рис.5а), при этом значение краевого угла $\theta_{\text{вода}} = 117^\circ$.

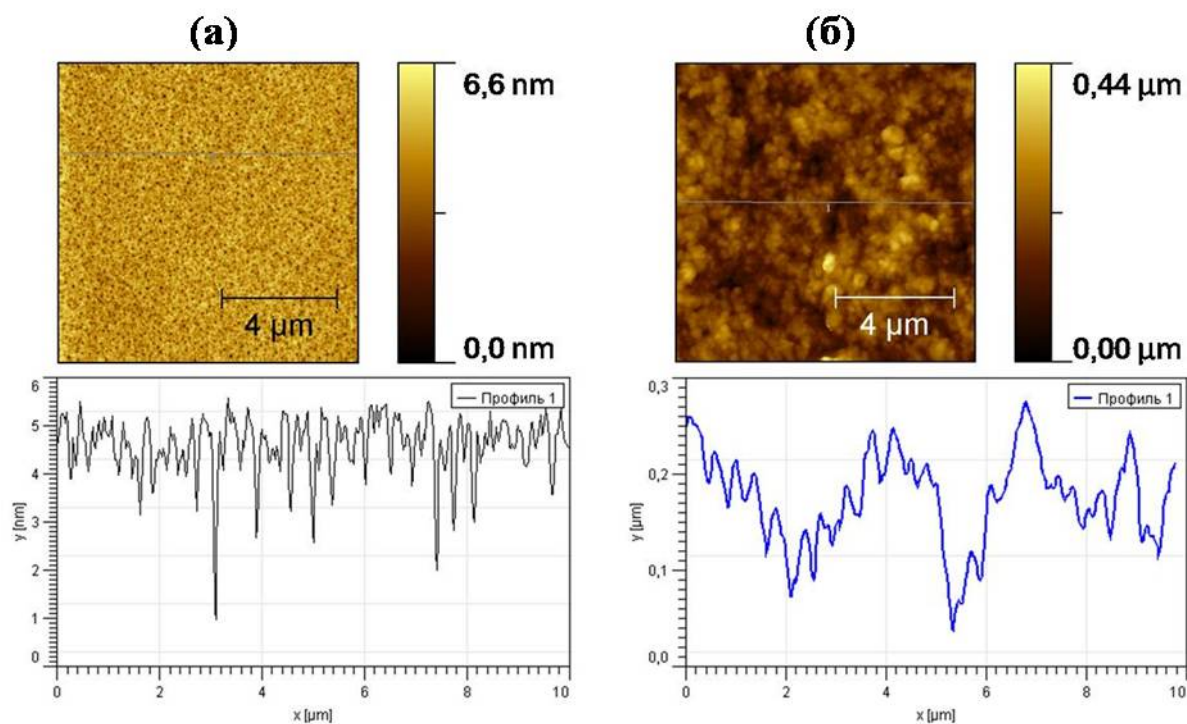


Рис. 5. АСМ изображение покрытия, сформированного из раствора в C_6F_6 а) этокси-производного **22b** и б) хлорсилильного производного **25b**.

При использовании хлорсилильного производного **25b** (рис.5б) образовывалось неоднородное шероховатое покрытие толщиной 220 нм со средней квадратичной шероховатостью $\omega = 51,8$ нм. Измерения значений краевых углов показало, что в ходе гидролиза формируется супергидрофобное покрытие с краевым углом 163° , и углом соскальзывания капель воды 2° .

Таким образом, химическая природа используемого растворителя и реакционная способность функциональных групп могут быть использованы в качестве инструментов эффективного контроля над морфологией формирующегося покрытия с целью достижения супергидрофобного эффекта, без предварительной обработки поверхности.

5. Оценка перспектив практического использования синтезированных функциональных фторкремнийорганических соединений

В разделе, посвященном перспективам практического применения, обсуждается возможность использования разработанных методик получения функциональных фторорганосиланов, разветвленных многофункциональных олигофторорганосилоксанов и линейных полифторорганосилоксанов на практике.

В работе показана возможность использования синтезированных функциональных фторорганосиланов в качестве гидрофобизирующих агентов различных по природе материалов: стекла, меха, ткани, кожи.

Не менее важным представляется демонстрация эффективности использования функциональных фторкремнийорганических олигомеров в составе сложных композиций, обеспечивающих возможность формирования супергидрофобных покрытий на силиконовой резине.

Полученные функциональные фторкремнийорганические соединения с фениленовым спейсером демонстрируют высокую термо- и термоокислительную стабильность, что позволяет рассматривать их в качестве гидрофобизирующих агентов поверхностей материалов, работающих в экстремальных условиях.

Наиболее перспективными на сегодняшний день являются функциональные фторорганические олигомеры, позволяющие формировать супергидрофобные покрытия из простых растворов, не прибегая к предварительной обработке поверхности.

Таким образом, синтез широкого ряда фторкремнийорганических олигомеров и полимеров позволил не только оценить влияние отдельных элементов структуры на свойства материалов и покрытий, полученных на их основе, но и создал необходимую базу для развития исследований процессов формирования супергидрофобных покрытий различного назначения.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы синтеза функциональных фторорганосиланов, отличающихся структурой спейсерных группировок: простой эфирной, амидной и фениленовой, типом и количеством функциональных групп, размером фторуглеродных заместителей. Синтезировано 43 новых соединения и ряд полимеров на их основе.
2. Предложен эффективный метод синтеза новых высокофункциональных фторсодержащих олигомеров, а также селективный метод замещения этоксильных групп у атома кремния на хлор в условиях хлорирования тионилхлоридом и оксалилхлоридом. Выходы целевых соединений достигали

89-94%, а время реакции сокращалось в несколько раз в сравнении с традиционными методами.

3. На основе функциональных фторорганосилоанов синтезированы линейные и сшитые полимеры с различными молекулярными параметрами. Определены границы температурных интервалов устойчивости полученных полимеров в инертной и окислительной атмосфере. Показано, что самыми стабильными и в той, и в другой средах, являются полифторорганосилоксановые полимеры с фениленовым спейсером в молекулярной структуре, устойчивость которых сохраняется при температурах свыше 400°C.
4. Синтезированы полифторорганосилоксаны линейной структуры с различными по химической природе фторорганическими заместителями. Показано, что введение фторорганического заместителя с амидной группировкой в состав силоксанового полимера повышает уровень температуры плавления по сравнению с аналогами с простой эфирной связью на 67°C.
5. Показано, что синтезированные фторкремнийорганические олигомеры и полимеры могут быть использованы для формирования супергидрофобных покрытий с краевым углом 159-163° как в составе композиций с наноразмерными наполнителями, так и без них.
6. Найдено, что наиболее универсальным и перспективным методом среди изученных способов формирования супергидрофобных покрытий является вариант, обеспечивающий формирование сшитой полимерной сетки на обрабатываемой поверхности в процессе гидролитической поликонденсации высокофункциональных фторкремнийорганических олигомеров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. *Boinovich L.B.*, The Development of Coatings That Give Superhydrophobic Properties to the Surface of Silicone Rubber / *Emel'yanenko A.M.*, *Muzafarov A.M.*, *Myshkovskiy A.M.*, *Pashinin A.S.*, *Tsivadze A.Yu.*, *Yarova D.I.* // *Nanotechnologies in Russia*, 2008. – V. 3, №9–10, P. 587–592.
2. *Евсюкова Н.В.*, Фторсодержащие силоксановые препараты – перспективные гидрофобизаторы текстильных материалов / *Полухина Л.М.*, *Мышковский А.М.*, *Серенко О.А.*, *Музафаров А.М.* // *Швейная промышленность*, 2008. – Т. 3, С. 33-34.
3. *Евсюкова Н.В.*, Гидрофобизация тканей фторсодержащим силаном в среде сверхкритического диоксида углерода / *Мышковский А.М.*, *Полухина Л.М.*, *Серенко О.А.*, *Никитин Л.Н.*, *Музафаров А.М.* // *Химические волокна*, 2009. – Т. 1, С. 39-44.
4. *Евсюкова Н.В.*, Гидрофобная обработка фторсодержащим силаном кожевенно-мехового полуфабриката / *Полухина Л.М.*, *Есина Г.Ф.*, *Мышковский А.М.*, *Серенко О.А.*, *Музафаров А.М.* // *Дизайн и технологии*, 2009. – Т. 53, №11, С. 68-71.
5. *Музафаров А.М.*, Кремнийорганические фторсодержащие функциональные соединения и способ их получения / *Мышковский А.М.*, *Мешков И.Б.*, *Шереметьева Н.В.*, *Василенко Н.Г.* // Патент, №2344139.
6. *Музафаров А.М.*, Способ гидрофобизации кожевенно-мехового полуфабриката / *Серенко О.А.*, *Мышковский А.М.*, *Полухина Л.М.*, *Евсюкова Н.В.* // Заявка на патент, №2008148190, решение о выдаче от 27.11.2009.
7. *Музафаров А.М.*, Способ получения защитного гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильном материале / *Серенко О.А.*, *Мышковский А.М.*, *Полухина Л.М.*, *Евсюкова Н.В.* // Заявка на патент, №2008148191, решение о выдаче от 05.02.2010.
9. *Бойнович Л.Б.*, Состав для получения супергидрофобного покрытия / *Музафаров А.М.*, *Емельяненко А.М.*, *Мышковский А.М.*, *Пашинин А.С.*, *Цивадзе А.Ю.*, *Ярова Д.И.* // Заявка на патент, №2009114779, решение о выдаче от 06.04.2010.