

Ю. П. Гомза, В. Н. Близнюк, М. А. Гуменная, А. В. Шевчук,  
Н. С. Клименко, член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко

## Синтез и структура сегментированных полиэфируретанов на основе смеси полиэдральных олигосилсесквиоксанов

*We have synthesized the nanostructured poly(ether urethane)s of cross-linked and branched topology by using a mixture of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS-M) containing tertiary amine and primary and secondary hydroxyl groups in the organic part of molecules. These compounds are characterized by methods of IR spectroscopy, gel permeation chromatography (GPC), atomic force microscopy (AFM), and small angle X-ray scattering. The structure of the materials is characterized by nanosized clusters enriched with the inorganic phase forming a paracrystalline macrolattice with hexagonal symmetry. The sizes of clusters, contents of the inorganic phase in them, and the value of macrolattice periodicity are determined by the topology of synthesized poly(ether urethane)s.*

В качестве наноструктурирующего агента при получении органо-неорганических материалов по технологии “снизу-вверх” нами предлагалось использование смеси реакционноспособных полиэдральных олигосилсесквиоксанов (POSS-M) [1, 2]. Эти соединения отличаются от обычно применяемых для этой цели дорогостоящих индивидуальных полиэдральных олигосилсесквиоксанов (POSS) [3] большей доступностью, связанной с легкостью синтеза, а также наличием в органическом обрамлении силсесквиоксанового ядра множества первичных и вторичных гидроксильных групп в сочетании с третичными аминными группами. Дополнительные возможности регулирования интенсивности взаимодействия POSS-M с органической полимерной матрицей наноструктурированного композита открываются в модификации органической оболочки POSS-M путем реакции указанных групп с различными реагентами [1, 2, 4, 5].

В настоящем сообщении рассматриваются синтез наноструктурированных полиэфируретановых систем (PU-POSS) при использовании указанной смеси реакционноспособных наночастиц и особенности формирования структуры образующегося органо-неорганического композита.

**Экспериментальная часть.** Синтез POSS-M проводили в соответствии с методикой [5], содержание OH-групп, %: найдено 21,4; рассчитано 25,5. Изоцианатный форполимер (IFP) молекулярной массы  $M_n$  1460 г/моль синтезировали реакцией олигооксипропиленгликоля ( $M_n$  1000 г/моль) с двукратным мольным избытком толуилендиизоцианата (смесь 2,4-, 2,6-изомеров в соотношении 80 : 20). В реакциях использовали очищенный диметилформамид.

Полиэфируретаны сшитого и разветвленного строения на основе POSS-M синтезировали реакцией POSS-M и IFP при соотношении OH/NCO, равном 5/1 (20% OH-групп POSS-M реагирует с толуилендиизоцианатом). Эти полиуретаны содержат ~ 6% (вес.) неорганической фазы  $(\text{SiO}_{1,5})_x$  и обозначены как PU-POSS-N (сшитый полиуретан) и PU-POSS-B (разветвленный полиуретан). PU-POSS-N получали из раствора в диметилформамиде при

концентрации 50%, а PU-POSS-B — при концентрации 10%. Пленки PU-POSS формировали на стеклянной подложке с выдерживанием при комнатной температуре в течение суток и далее при 60 °С до достижения постоянной массы.

Молекулярно-массовые характеристики PU-POSS-B определяли с помощью гелипроницающего хроматографа Waters системы Breeze 1515. Для исследования использовали колонки Waters Styragel, элюент диметилформамид. ИК-спектры с Фурье преобразованием снимали на спектрофотометре “TENSOR 37”.

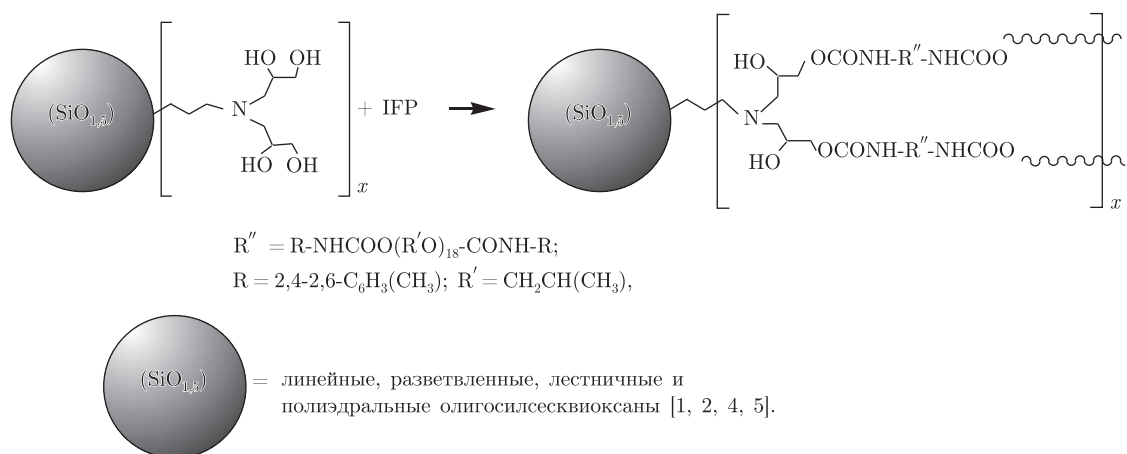
Структура PU-POSS пленок, вылитых из раствора на стеклянную поверхность, изучалась методом атомной силовой микроскопии (AFM). С этой целью использовали микроскоп Autoprobe CP (Thermomicroscopes, USA), действующий в так называемой полуконтактной моде (tapping mode).

Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей получали в вакуумной камере типа Кратки, в излучении медного анода, монохроматизированном полным внутренним отражением и никелевым фильтром [6]. Съемка проводилась в режиме многократного шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 0,03 до 4,0°, что соответствует величинам волнового вектора ( $q$ ) от 0,022 до 2,86 нм<sup>-1</sup> ( $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ , где  $\theta$  — половина угла рассеяния;  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, равная для медного анода 0,154 нм). При этом обеспечивается возможность изучения микрогетерогенных образований (участков с большей или меньшей, чем у матрицы плотностью, или микропустот) с характеристическими размерами (определяемыми как  $2\pi/q$ ) от 2 до 280 нм. Предварительную обработку кривых малоуглового рассеяния проводили с использованием программы FFSAXS [7]. При этом использовались процедуры удаления паразитного рассеяния камерой, нормировки рассеянной интенсивности к абсолютным единицам и введения коллимационной поправки. После этого рассчитывали значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности и трехмерные функции корреляции.

**Результаты и их обсуждение.** Исходный POSS-M является смесью полифункциональных соединений различной химической архитектуры, включающей полиэдральные соединения, имеющие третичные аминогруппы и около 50 гидроксильных групп в органической оболочке [1, 4, 5]. В результате такой полифункциональности POSS-M образование геля должно происходить на очень ранних стадиях его реакции с IFP. Это действительно наблюдалось, когда концентрация реагирующей смеси в растворе составляла 50%. Поэтому непосредственно после смешивания компонентов и энергичного перемешивания реакционную массу выливали на твердую подложку, чтобы избежать гелеобразования в растворе. Вследствие процесса сшивания сформированная пленка была нерастворима в диметилформамиде и диметилсульфоксиде.

Несмотря на полифункциональность исходного POSS-M при уменьшении концентрации реагирующих веществ в растворе до 10%, гелеобразование не наблюдалось (PU-POSS-B). Специальными экспериментами показано, что раствор IFP в диметилформамиде при отсутствии POSS-M достаточно стабилен — содержание NCO-групп оставалось практически неизменным в течение времени, необходимым для прохождения реакции между POSS-M и IFP. Это подтверждает протекание процесса образования PU-POSS-B преимущественно за счет реакции между NCO-группами IFP- и OH-группами POSS-M. Полученный полимер после выделения растворяется в диметилсульфоксиде. Очевидно, в этих условиях формируется полиуретан циклической и сверхразветвленной молекулярной архитектуры.

Синтез PU-POSS-B может быть представлен общей схемой:



По данным хроматографии, молекулярно-массовое распределение PU-POSS-B является полимодальным со средним значением молекулярной массы и индексом полидисперсности соответственно  $M_n = 17090$  г/моль,  $M_w/M_n = 1,97$ . ИК-спектры обоих синтезированных соединений (шитого и разветвленного строения) практически идентичны. Они характеризуются широкой полосой поглощения с максимумом около  $3400\text{ см}^{-1}$ , типичной для валентных колебаний OH- и NH-групп полиуретанов. Полоса валентных колебаний C=O-групп уретановых фрагментов для PU-POSS-N расположена при  $1727\text{ см}^{-1}$ , тогда как для PU-POSS-B — при  $1722\text{ см}^{-1}$ . C=O колебания мочевинных и изоцианатных групп не проявляются в спектрах. Полоса колебания в диапазоне от  $1000$  до  $1180\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям Si—O—Si связей. Полоса валентных колебаний Si—CH<sub>2</sub>-групп наблюдается в области  $1240\text{--}1280\text{ см}^{-1}$ .

AFM исследования свидетельствуют о сложной многоуровневой структурной организации PU-POSS сополимеров. На рис. 1 представлены наиболее характерные особенности морфологии обоих PU-POSS.

Как следует из изображений, морфология образцов представлена наноразмерными частицами или их агрегатами. При этом размер их составляет соответственно 2–6 нм и 20–30 нм для PU-POSS-N (рис. 1, в). Частицы POSS-M покрыты тонким слоем полимера, который делает поверхность композитов визуально гладкой. PU-POSS-B характеризуется более развитой пористой структурой по сравнению с PU-POSS-N.

На рис. 2 приведены кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Кривая 1 характеризуется наличием дискретного максимума с вершиной при значении волнового вектора  $0,42\text{ нм}^{-1}$ , что соответствует периодичности около 15 нм. Для PU-POSS-N (кривая 2) интенсивность дискретного максимума почти на полпорядка величины ниже, он более размыт и смещен в область больших значений волнового вектора ( $k\text{ }0,64\text{ нм}^{-1}$ ), что соответствует периодичности 9,7 нм.

Известно, что наличие единичных максимумов на кривых рассеяния свидетельствует о происходящем в объеме материала микрофазовом разделении с выделением наноразмерных областей, обогащенных одним из компонентов (в нашем случае неорганическими фрагментами молекулярных цепей) и о формировании такими областями паракристаллической макрорешетки [6, 8]. Вычитание из кривых рис. 2 вклада диффузного рассеяния неупорядоченной частью материала, аппроксимированного экспонентой (соответствующий рисунок

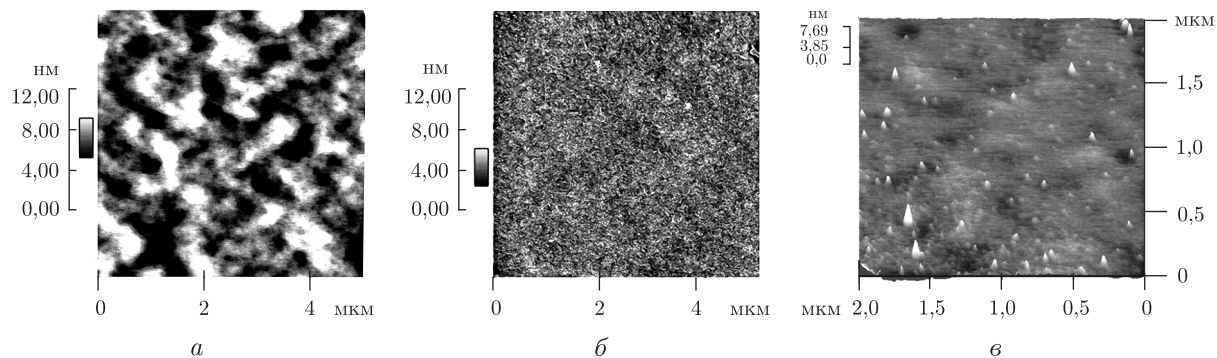


Рис. 1. Топографические AFM изображения разветвленных PU-POSS-B (а) и сшитых PU-POSS-N (б, е)

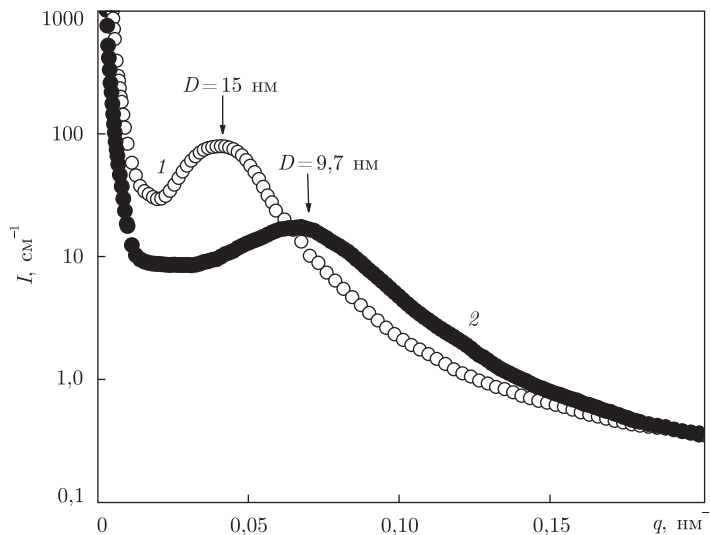


Рис. 2. Профили малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образцов PU-POSS-B (1) и PU-POSS-N (2)

не представлен), показывает, что наблюдаемые максимумы имеют практически симметричную форму, близкую к гауссовой. Оцененное при этом значение ширины максимума на полувысоте для PU-POSS-N возрастает до  $0,43 \text{ nm}^{-1}$  по сравнению с наблюдаемым для PU-POSS-B значением в  $0,26 \text{ nm}^{-1}$ . Наряду с заметным снижением интегральной интенсивности это свидетельствует о значительном уменьшении доли упорядоченного состояния и возрастании степени разупорядоченности паракристаллической макрорешетки при возрастании степени топологической сложности блоксополимера.

Трехмерные функции корреляции исследованных образцов иллюстрирует рис. 3. На них, как и на исходных кривых рассеяния (см. рис. 2), наблюдаются только максимумы первого порядка, которые в данном случае соответствуют средним расстояниям между смежными наноразмерными областями.

Сопоставление значений межплоскостных расстояний паракристаллических макрорешеток ( $D$ ) со значениями средних расстояний между смежными областями ( $r$ ) говорит о том, что последние значения в 1,13–1,16 раза превышают первые. Это является свидетельством в пользу гексагонального характера упаковки наноразмерных микрообластей в паракристаллической макрорешетке. Еще одним оценочным параметром представленных на рис. 3

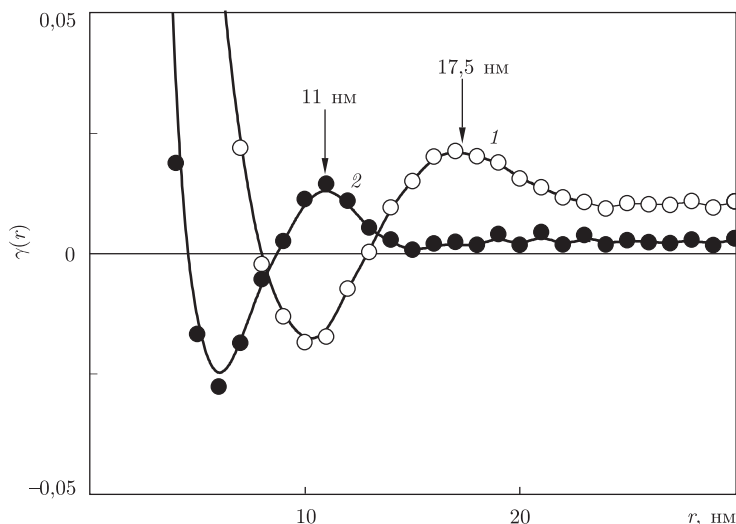


Рис. 3. Трехмерные функции корреляции образцов PU-POSS-B (1) и PU-POSS-N (2)

трехмерных функций корреляции может быть положение первого минимума, которое устанавливает верхний предел возможных радиусов периодически расположенных нановключений. Эти величины составляют 6 нм для сетчатого и 10 нм для разветвленного PU-POSS. Т.е. диаметры соответствующих нанобластей, обогащенных неорганическим материалом, не могут превышать 12 и 20 нм соответственно.

С другой стороны, можно провести теоретическую оценку размеров таких областей в предположении полного микрофазового разделения системы, используя значения их объемной доли, составляющей (с учетом значения плотности фрагментов POSS  $1,8 \text{ г/см}^3$ ) около 4% (об.) и экспериментальных значений малоугловой периодичности. Для PU-POSS-N при периодичности пространственного распределения нановключений  $D = 9,7 \text{ нм}$  значения диаметров таких включений в предположении их сферической формы оказываются равными 4,1 нм. В случае PU-POSS-B  $D = 15 \text{ нм}$ , а размеры включений возрастают до 6,4 нм. Следует отметить, что данные размерные характеристики коррелируют с оценками, проведенными на основе трехмерных функций корреляции.

Мерой гетерогенности микрофазово-разделенной системы является значение среднего квадрата флуктуаций электронной плотности, которое характеризует “мутность” исследуемого материала в спектре рентгеновского излучения [6, 9]. Из экспериментальных кривых рис. 2 получены величины  $0,234 \cdot 10^{-2} (\text{моль} \cdot \text{эл})^2/\text{см}^6$  для PU-POSS-B и  $0,192 \cdot 10^{-2} (\text{моль} \cdot \text{эл})^2/\text{см}^6$  для PU-POSS-N. Сопоставление соответствующих экспериментальных значений с теоретической величиной  $0,353 \cdot 10^{-2} (\text{моль} \cdot \text{эл})^2/\text{см}^6$ , полученной с учетом объемных долей компонентов в системе, их брутто-формул и значений макроскопических плотностей [6], позволяет определить степень микрофазового разделения компонентов. Эта величина составляет 66% для разветвленного и 54% для сетчатого PU-POSS. Данные параметры можно рассматривать как приближенную оценку доли неорганического материала в выделившихся наноразмерных включениях. Если учесть наличие этого компонента в выделившихся нанобластях, то их размеры возрастают от 4,1 до 5,0 нм в шитом и от 6,4 до 7,3 нм в разветвленном PU-POSS.

Таким образом, из представленных результатов следует, что в процессе формирования органо-неорганических PU-POSS систем проходят процессы микрофазовой сегрегации

с выделением наноразмерных областей, состоящих в основном из неорганической составляющей. Эти нановключения в случае PU-POSS-B имеют размеры в диапазоне от 7,3 до 20 нм, содержат около 66% по объему  $(\text{SiO}_{1,5})_x$  и образуют паракристаллическую макрорешетку с гексагональным типом пространственной упорядоченности и межплоскостной периодичностью около 15 нм.

Повышение уровня топологической сложности системы при переходе от PU-POSS-B к PU-POSS-N способствует фиксации микрофазового разделения на более ранних этапах. При этом формируются нановключения меньшего размера (в пределах от 5 до 12 нм) с пониженным до 54% (об.) содержанием  $(\text{SiO}_{1,5})_x$ , которые формируют более искаженную паракристаллическую макрорешетку со сниженным до 9,7 нм значением периодичности.

1. Клименко Н. С., Гуменная М. А., Шевчук А. В. и др. Исследование смеси олигомерных силсесквиоксанов методами гельпроникающей хроматографии и матричной лазерно-активированной десорбционно/ионизационной масс-спектрометрии // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 132–138.
2. Гуменная М. А., Шевчук А. В., Бойчук В. В. и др. Влияние химической природы концевых групп на структуру и свойства amino- и гидроксилсодержащих олигомерных силсесквиоксанов // Там само. – 2007. – № 10. – С. 127–133.
3. Pielichowski K., Njuguna J., Janowski B., Pielichowski J. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) containing nanohybrid polymers // Adv. Polym. Sci. – 2006. – No 1. – P. 225–296.
4. Терещенко Т. А., Шевчук А. В., Шевченко В. В. и др. Алкоксильные производные полиэдральных олигосилсесквиоксанов, содержащих amino- и гидроксильные группы, и гибридные материалы на их основе, полученные золь-гель методом // Высокомолекул. соединения. Сер. А. – 2006. – 48, № 12. – С. 2111–2121.
5. Mori H., Lanzendörfer M. G., Müller A. H. E., Klee J. E. Silsesquioxane-Based Nanoparticles Formed via Hydrolytic Condensation of Organotriethoxysilane Containing Hydroxy Groups // Macromolecules. – 2004. – 37, No 14. – P. 5228–5238.
6. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. – Киев: Наук. думка, 1982. – 296 с.
7. Vonk C. G. A general computer program for the processing of small-angle X-ray scattering data // J. Appl. Cryst. – 1974. – 8, No 2. – P. 340–341.
8. Hosemann R., Bagchi S. N. Direct analysis of diffraction by matter. – Amsterdam: North Holland, 1962. – 730 p.
9. Bonart R., Müller E. H. Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. I. Fundamentals // J. Macromol. Sci. B. – 1974. – 10, No 1. – P. 177–189.

*Институт химии высокомолекулярных соединений  
НАН Украины, Киев  
Восточно-Мичиганский университет,  
Каламазу, США*

*Поступило в редакцию 18.02.2008*