

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS
AND POLYMERIC COMPOSITES**

УДК 541(64+69/.697)

DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-82-89

СИЛАТРАНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТЫ

В.В. Истратов^{1,@}, Е.В. Андреева², В.И. Гомзяк², В.А. Васнев¹

¹Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва 119991, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: slav@ineos.ac.ru

Исследована возможность проведения синтеза силатрансодержащих полимеров с использованием трех различных синтетических методик: образование силатрановых фрагментов из полимеров с триалкоксисилильными группами, сополимеризация силатрансодержащих мономеров и взаимодействие реакционноспособных силатранов с функциональными сополимерами. Полученные полиметакрилатные сополимеры были охарактеризованы с использованием гель-проникающей хроматографией, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Показано, что в зависимости от используемой схемы синтеза полимеры были получены в виде частично сшитых или растворимых продуктов. Установлено, что молекулярная масса синтезированных полимеров существенно зависела как от содержания в них силатрановых фрагментов, так и от используемой методики синтеза. В работе показано, что именно модификация линейных карбоксилсодержащих сополимеров силатранами позволяет синтезировать высокомолекулярные полимеры с высоким содержанием силатрановых фрагментов. Для синтезированных полимеров были исследованы термические свойства, а также оценена гидрофобность поверхности полимерных пленок. Было установлено, что все исследованные полимеры не имели четких температур плавления и кристаллизации. Полимеры были стабильны в инертной атмосфере до 270-280 °С, тогда как на воздухе они разлагались при более низких температурах с перестройкой макромолекулярного скелета и образованием высокотермостойких кремнийорганических структур. Увеличение содержания силатрановых фрагментов в сополимерах приводило к увеличению гидрофильности полимеров.

Ключевые слова: полиметилметакрилаты, сополимеры, силатраны, полимеризация.

SILATRANE-CONTAINING POLYMETHACRYLATES

V.V. Istratov^{1,@}, E.V. Andreeva², V.I. Gomzyak², V.A. Vasnev¹

¹A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS), Moscow 119991, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: slav@ineos.ac.ru

The possibility of synthesizing silatrane-containing polymers was investigated using three different synthetic methods: the formation of silatrane fragments from polymers with trialkoxysilyl groups, the copolymerization of silatrane-containing monomers, and the reaction of silatranes with functional copolymers. The obtained polymethacrylate copolymers were characterized using gel permeation chromatography, IR and NMR spectroscopy. It was shown that depending on the synthesis scheme used, polymers were obtained in the form of three-dimensional structures or soluble products. It was established that the molecular weight of the synthesized polymers depended significantly on both the content of silatrane fragments and the synthesis technique used. It was shown that the modification of linear carboxyl-containing copolymers by silatranes allows the synthesis of high-molecular polymers with a high content of silatrane fragments. For the synthesized polymers, thermal properties were investigated, and the hydrophobicity of the surface of polymer films was also evaluated. It was found that all the studied polymers did not have clear melting and crystallization temperatures. The polymers were stable in an inert atmosphere up to 270-280 °C, whereas in air they decomposed at lower temperatures with the restructuring of the macromolecular skeleton and the formation of highly heat-resistant silicone structures. An increase in the content of silatrane moieties in the copolymers led to an increase in the hydrophilicity of polymers.

Keywords: poly(methylmethacrylates), copolymers, silatranes, polymerization.

Силатраны – внутрикомплексные кремнийорганические эфиры трис(2-гидроксиалкил)аминов в последние годы привлекают устойчивое внимание исследователей. Эти низкомолекулярные соединения получили известность благодаря их уникальным биологическим свойствам [1]. В частности, известно, что силатраны с алифатическими заместителями у атома кремния и в силатрановом цикле, в зависимости от строения этих заместителей, способны проявлять мембраностабилизирующие свойства, обладать антистрессорным и иммуностимулирующим действием, интенсифицировать биосинтез нуклеиновых кислот и протеинов, стимулировать рост регенерирующихся клеток соединительной ткани, проявлять канцеростатический эффект.

К настоящему времени накоплен большой опыт получения силатранов различного строения, установлены основные параметры, влияющие на физиологическую активность данных соединений [2, 3]. Отдельные представители силатранов уже выпускаются промышленностью в качестве стимуляторов роста волос (хлорметоксисилатран), стимуляторов роста растений (трикрезан) и пр. [4, 5].

К сожалению, в настоящее время практически отсутствуют публикации, посвященные силатрансодержащим полимерам, а в немногих имеющихся публикациях по данной тематике [6–8] не рассматривается биологическая активность полученных макромолекул. В то же время можно ожидать, что введение силатранового фрагмента в полимеры позволит получить новые био-

логически активные полимерные системы, а исследование взаимосвязи свойств этих систем и особенностей строения полимеров сделает возможным получение макромолекулярных систем с заданными физико-химическими и биоактивными свойствами. Расширению экспериментального материала в области силатрансодержащих полимеров и посвящена данная работа.

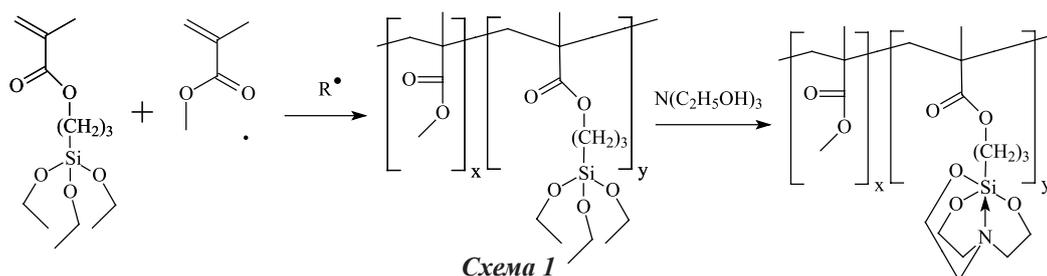
Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат (99%, Acros), метакриловую кислоту (99.5%, Acros), (3-метакрилоксипропил)триэтоксисилан (97%, ABCR), (3-аминопропил)триэтоксисилан (98%, ABCR), триэтаноламин (ТЭА, «ч», «Химмед») и 1,1'-карбонилдимидазол (97%, Acros) без дополнительной очистки; азобисизобутиронитрил, ТГФ, хлороформ, триэтиламин, *n*-гептан («ч», «Химмед») очищали в соответствии со стандартными методиками [5].

Полимеры были синтезированы с применением трех различных синтетических методик:

- (1) образование силатрановых фрагментов из полимеров с триалкоксисилильными группами;
- (2) сополимеризация силатрансодержащих мономеров;
- (3) взаимодействие реакционноспособных силатранов с функциональными сополимерами.

Методика 1. Образование силатрановых фрагментов из полимеров с триалкоксисилильными группами (схема 1):



На первой стадии получали сополимер 3-метакрилоксипропилтриэтоксисилана и метилметакрилата радикальной сополимеризацией в массе (80 °С, 4 ч, инициатор – азобисизобутиронитрил), после

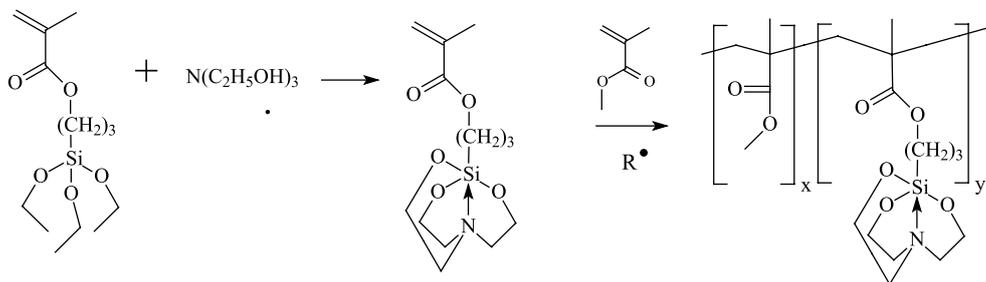


Схема 2

На первой стадии получали низкомолекулярный 3-метакрилоксипропилсилатран конденсацией 3-метакрилоксипропилтриэтоксисилана с триэтаноломином. Синтез проводили вариацией описанной в [6] методики: к смеси триэтаноломина (15.0 мл, 16.8 г, 0.11 моль) с бензолом (30 мл) добавляли каталитическое количество (5 мг) металлического натрия, после чего смесь выдерживали при 80 °С в течение 1 ч. Затем к реакционной смеси добавляли раствор эквивалентного количества (27.3 г, 0.11 моль) метакрилоксипропилтриэтоксисилана в бензоле (20 мл), и проводили синтез силатрана в течение 18 ч с азеотропной отгонкой смеси бензола и этанола, одновременно

чего полимер растворяли в толуоле и смешивали с раствором триэтаноломина.

Методика 2. Сополимеризация силатрансодержащих мономеров (схема 2):

прибавляя к реакционной смеси аналогичное отогнанному количеству сухого бензола. После окончания реакции бензол отгоняли при пониженном давлении, реакционную массу растворяли в 20 мл тетрагидрофурана и переосаждали в гептане, декантируя выпавший силатран. На следующей стадии данный силатран использовали в качестве сомономера совместно с метилметакрилатом в радикальной сополимеризации в массе (80 °С, 4 ч, инициатор – азобисизобутиронитрил).

Методика 3. Взаимодействие реакционноспособных силатранов с функциональными сополимерами (схема 3):

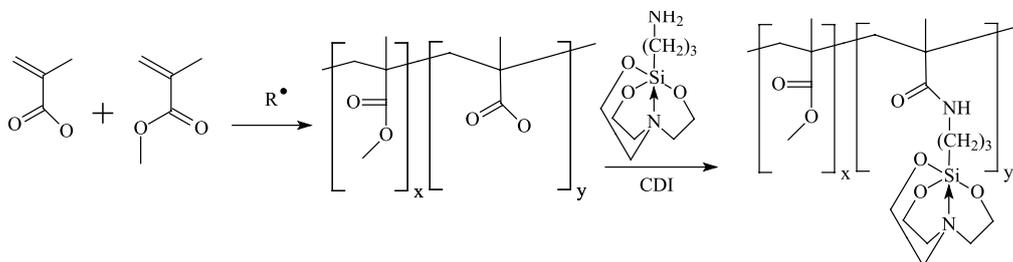


Схема 3

На первой стадии проводили синтез сополимера метилметакрилата и метакриловой кислоты радикальной сополимеризацией в массе (80 °С, 4 ч, инициатор – азобисизобутиронитрил). Отдельно получали низкомолекулярный 3-аминопропилсилатран конденсацией 3-аминопропилтриэтоксисилана с триэтаноломином по методике, приведенной для синтеза метакрилоксипропилсилатрана, при этом силатран не переосаждали, а использовали полученный после проведения синтеза раствор. На следующей стадии проводили амидирование карбоксилсодержащего сополимера 3-аминопропилсилатраном, используя в качестве промотора реакции КДИ.

Все полученные растворимые сополимеры выделяли диализом из раствора в ТГФ (мембрана Spectra/Por 6, MWCO 1000 Da) и сушили в вакууме (40 Па) при температуре 25 °С в течение 24 ч.

ИК-спектры были получены для растворов сополимеров в CHCl_3 на ИК-спектрофотометре «Specord M 80».

ЯМР-спектры регистрировали для 10%-ных растворов сополимеров в CDCl_3 на спектрометре «Bruker» с рабочей частотой для ^1H – 600.22 МГц и для ^{13}C – 150.94 МГц (внутренний стандарт – тетраметилсилан) в лаборатории ядерного магнитного резонанса ИНЭОС РАН.

Гель-проникающую хроматографию сополимеров проводили на хроматографе «Waters 150», элюент – ТГФ, скорость потока 1 мл/мин, колонка PL-GEL 5u MIXC (300×7.5 mm).

Дифференциальная сканирующая калориметрия образцов выполнена на приборе «PerkinElmer Diamond DSC» при постоянном нагревании и охлаждении со скоростью 20 град./мин в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН.

Термогравиметрические исследования проведены методом динамического ТГА на воздухе на дериватографе ОД-102 в лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН. Нагревание полимера осуществляли со скоростью 10 град./мин в диапазоне 20–600 °С.

Краевые углы смачивания определяли на приборе «IT Concept Tracker».

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе нам представлялось важным отработать методику получения полимеров, содержащих заданное количество силатрановых фрагментов. Полимеры были получены с использованием трех методик, различающихся последовательностью образования полимерной цепи и силатрановых циклов (см. схемы 1–3 в Экспериментальной части); Расчетное содержание силатрансодержащих звеньев в основной полимерной цепи составляло во всех синтезах 1, 5, 10 и 25%.

Известно, что при взаимодействии соединений типа RA_3 и $R'B_3$, содержащих по три равноценных, реагирующих между собой группы (т. е. группы А и В), образуются сшитые полимерные системы. В то же время при реакции триалкоксисиланов с триэтаноламином образуются не трехмерные полимеры, а низкомолекулярные силатраны. Очевидно, что в данном случае образованию низкомолекулярных соединений способствует возникновение внутримолекулярной координационной связи между атомами азота и кремния.

Исходя из предположения, что данный эффект будет наблюдаться и в случае связанных полимерной цепью силатранов, мы использовали методику 1 (схема 1) для получения силатрансодержащих сополимеров. Так, на первой стадии радикальной сополимеризацией в массе была синтезирована серия полимеров с алкоксисилильными группами. Полимеры были охарактеризованы методом 1H - и ^{13}C -ЯМР спектроскопии, при этом было установлено наличие следующих сигналов: 1H -ЯМР (δ , м. д.): 0.58 (t, $-CH_2Si\leq$ группа), 1.22–1.25 (м, $CH_2-C(CH_3)=$ и $Si-O-CH_2-CH_3$ группы), 1.69–2.02 (м, $-CH_2-CH_2Si\leq$ и $-CH_2-C(CH_3)=$ группы), 3.55 ($-COO-CH_3$ группы), 3.74 (s, $Si-O-CH_2-CH_3$ группа); ^{13}C -ЯМР (δ , м. д.): 9.40 ($-CH_2Si\leq$ группа), 15.43 ($Si-O-CH_2-CH_3$ группы), 25.88 ($-CH_2-CH_2Si\leq$ группа), 43.05 ($-COO-C(CH_3)-$ группы), 46.80 ($-CH_2-C(CH_3)-$ группы), 51.65 ($-COO-CH_3$ группы), 58.25 ($Si-O-CH_2-CH_3$ группа), 69.49 ($-COO-CH_2-$ группы), 166.40 м.д. ($C=O$ группы).

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в 1H -ЯМР спектрах при 3.74 и 3.62 м. д. характеризует соотношение протонов соответствующих элементарных звеньев в сополимере. Рассчитанное на основе 1H -ЯМР спектров соотношение элементарных звеньев в сополимерах приведено в табл. 1. Видно, что экспериментально определенное содержание зве-

ньев с триэтоксисилильными группами в полимере близко соответствовало заданному количеству. Для проведения следующей стадии синтеза, на основании экспериментально определенного мономерного состава полимеров, были рассчитаны загрузки полимеров, соответствующие содержанию в них 0.025 моль алкоксисилильных групп. Рассчитанные навески полимеров растворяли в 25 мл ТГФ. К данным растворам полимеров при непрерывном перемешивании, поддерживая температуру 25 °С, медленно добавляли раствор триэтанолamina (3.73 г, 0.025 моль) в 25 мл ТГФ. Во всех синтезах содержание триэтоксисилильных групп в полимерном растворе составляло 0.5 моль/л, т.е. было существенно ниже, чем в реакциях синтеза низкомолекулярных силатранов. К сожалению, в результате реакции полученных на первой стадии полимеров с триэтанолamiном были получены нерастворимые полимеры – как при большом, так и при малом содержании кремнийорганических звеньев в полимерах первой стадии. Образование геля в ходе реакции показывает, что существенная доля триэтанолamina тратится на образование сшивок между цепями макромолекулы, в то время как образования циклокоординированных силатрановых групп не происходит.

При синтезе сополимеров в соответствии с методикой 2 (схема 2) на первой стадии был синтезирован (3-метакрилоксипропил)силатран. Синтез проводили в растворе бензола с отгонкой азеотропной смеси бензола и этанола в течение 8 ч. После окончания реакции силатран был выделен переосаждением в гептане. 1H ЯМР (δ , м. д.): 0.35 (t, $-CH_2Si\leq$ группы), 1.69 (t, $-CH_2-CH_2Si\leq$ группы), 1.85 (s, $-CH_2-C(CH_3)=$ группы), 2.74 (s, $Si-O-CH_2-CH_2N<$), 4.00 (м, $-COO-CH_2-$ группы) и 5.42–6.01 ($-CH_2=C(CH_3)=$ группы); ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 9.40 ($-CH_2Si\leq$ группа), 15.43 ($Si-O-CH_2-CH_3$ группы), 25.88 ($-CH_2-CH_2Si\leq$ группа), 43.05 ($-COO-C(CH_3)-$ группы), 46.80 м.д. ($-CH_2-C(CH_3)-$ группы), 50.75 (s, $Si-O-CH_2-CH_2N<$ группы), 51.65 ($-COO-CH_3$ группы), 56.44 ($Si-O-CH_2-CH_2N<$ группа), 69.49 ($-COO-CH_2-$ группы) и 166.40 ($C=O$ группы).

Полученные на первой стадии (3-метакрилоксипропил)силатраны были использованы на второй стадии в качестве сомономера в ходе радикальной сополимеризации в массе (схема 2). Силатрансодержащие полиметакрилаты были получены в виде белых твердых продуктов, растворимых в толуоле и хлороформе. Сополимеры были охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также гельпроникающей хроматографией; 1H ЯМР (δ , м. д.): 0.58 (t, $-CH_2Si\leq$ группа), 1.21–1.25 (м, $CH_2-C(CH_3)=$ группа), 1.67 (t, $-CH_2-CH_2Si\leq$ группа), 1.70–2.02 (м, $-CH_2-CH_2Si\leq$ и $-CH_2-C(CH_3)=$ группы), 2.74 (s, $Si-O-CH_2-CH_2N<$), 3.55 (м, $-COO-CH_3$ группы), 3.69 (s, $Si-O-CH_2-CH_2N<$ груп-

Таблица 1. Выходы и характеристики полимеров, полученных по схемам 1–3

Сополимер	Схема синтеза	Выход, %	Доля кремнийорганического сомономера, %		Молекулярная масса M_n , г/моль	Полидисперсность
			В мономерной смеси	В полимере *		
1	Схема 1	-	1	1**	-	-
2		-	5	5**	-	-
3		-	10	10**	-	-
4		-	25	24**	-	-
5	Схема 2	96	1	1	27000	-
6		89	5	5	16300	1.53
7		80	10	9	4600	1.72
8		-	25	-	-	-
9	Схема 3	98	1	1	26400	1.37
10		97	5	5	22500	1.33
11		95	10	9	14700	1.43
12		92	25	23	12400	1.64

* по данным ^1H ЯМР-спектроскопии.

** рассчитано для полученных на 1-ой стадии сополимеров.

пы) и 4.00 (м, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$ группы); ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 28.55 ($-\text{COO}-\text{CH}_3$ группы), 43.05 ($-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)-$ группы), 46.80 ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ группы), 51.65 ($-\text{COO}-\text{CH}_3$ группы), 166.40 ($-\text{COO}-\text{CH}_3$ группы) и 172.70 ($-\text{COOH}$ группы). Наличие в ^{29}Si -ЯМР спектрах сополимеров выраженного сигнала при -68.2 м.д., характерного для внутрисилатрановой координационной связи [8], однозначно свидетельствует о сохранении данных структур в полимере. В то же время было установлено образование полимерного геля в ходе синтеза по данной методике сополимера **8**, с максимальным (25%) содержанием кремнийорганических блоков, вероятно в результате реакций переэтерификации с участием силатранового фрагмента и возникновением связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Это подтверждается появлением в ИК-спектре данного сополимера сигналов с длиной волны 555 см^{-1} , характерной для $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -связи.

При проведении синтеза полимеров по методике 3 (схема 3), на первом этапе были синтезированы сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты. Синтез проводили радикальной сополимеризацией в массе. Полимеры были получены с количественными выходами в виде белых твердых продуктов, растворимых в толуоле и хлороформе. Соотношение в макромолекулах звеньев метилметакрилата и метакриловой кислоты, определенное по данным количественной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии, было близко к теоретическому. Вторая стадия синтеза силатрансодержащих сополимеров проводилась путем взаимодействия 5%-ного мольного избытка 3-аминопропилсилатрана с активированными с помощью КДИ карбоксильными группами сополимера. Синтез проходил в мягких условиях,

что позволило избежать переэтерификации и сшивки для всех синтезированных сополимеров. По данным ЯМР-спектроскопии, для полученных по данной методике сополимеров **9–12** наблюдалось практически полное отсутствие свободных карбоксильных групп, что позволило сделать вывод о соответствии строения полученных полимеров расчетному. ^1H ЯМР (δ , м. д.): 0.58 (t, $-\text{CH}_2\text{Si}\leq$ группа), 1.21–1.25 (м, $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ группа), 1.60 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}\leq$ группа), 1.70–2.02 (м, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}\leq$ и $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=$ группы), 2.74 (s, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}<$ группа), 3.15 (м, $-\text{CONH}-\text{CH}_2-$ группы), 3.55 (м, $-\text{COO}-\text{CH}_3$ группы), 3.69 (s, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{N}<$ группы); ^{13}C ЯМР (δ , м. д.): 8.80 ($-\text{CH}_2\text{Si}\leq$ группа), 15.43 ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ группы), 24.39 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Si}\leq$ группа), 43.05 ($-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)-$ группы), 46.80 ($-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ группы) 51.65 ($-\text{COO}-\text{CH}_3$ группы), 58.25 ($\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ группа), 48.75 ($-\text{COO}-\text{NH}-$ группы) и 166.40 ($\text{C}=\text{O}$ группы).

Анализ характеристик полимеров, представленных в табл. 1, позволяет сделать вывод, что методики синтеза 2 и 3 приводят к образованию полимеров, имеющих 1, 5 либо 9% силатрансодержащих звеньев в макромолекуле. При этом для полимеров, полученных как по методике 2, так и по методике 3, характерно снижение молекулярной массы и рост полидисперсности с увеличением доли кремнийорганических звеньев в макромолекуле. Наиболее ярко этот эффект проявляется для полимеров, полученных по методике 2: увеличение содержания силатрановых звеньев с 1 до 5% приводит к снижению молекулярной массы почти на 40%. Дальнейшее увеличение содержания кремнийорганических звеньев приводит к еще боль-

шему снижению молекулярной массы сополимера. Для сополимеров, полученных в соответствии с методикой 3, также наблюдалось снижение молекулярной массы с ростом содержания кремнийорганических фрагментов в сополимере. Однако это снижение было намного менее выраженным, чем для полученных по методике 2 сополимеров. Так, увеличение содержания силатрановых звеньев с 1 до 5% приводило к снижению молекулярной массы полимеров, полученных по схеме 3, примерно на 15%. Возможно, такое снижение молекулярной массы связано с различием в реакционной способности сомономеров: метилметакрилата и метакрилоксипропилсилатрана (при синтезе полимеров по методике 2), либо метилметакрилата и метакриловой кислоты (при синтезе полимеров по методике 3), а также со стерическими затруднениями доступа к растущему макромолекулярному радикалу, окруженному объемными силатрановыми блоками.

Термические свойства полимеров 5–12 были оценены с помощью методов ТГА и ДСК, полученные данные приведены в табл. 2. По результатам ДСК нам не удалось установить температуры плавления и кристаллизации, а температуры стеклования находились в диапазоне 68–74 °С. Кривые ТГА были получены для образцов, нагреваемых в воздушной и инертной атмосфере. Видно, что все сополимеры термически стабильны, потеря 5% массы наступала при темпе-

ратуре 263–282 °С. С увеличением содержания кремнийорганических блоков в сополимере температура потери полимером 5% веса понижалась, а количество коксового остатка увеличивалось. Для сополимера 12 кривые ТГА были получены как для нагрева в инертной атмосфере, так и для нагрева на воздухе (рис. 1). Видно, что при нагреве на воздухе полимеры были менее стабильными (температура потери полимером 5% веса составляла около 220 °С), а их разложение сопровождалось перестройкой макромолекулярного скелета с образованием высокотермостойких кремнийорганических структур.

Одной из важнейших характеристик силатрансодержащих сополимеров является сродство к воде. Для оценки гидрофильности полученных соединений испарением растворителя из растворов сополимеров 5–12 на поверхности стеклянных пластинок были получены полимерные пленки, гидрофильность поверхности которых оценивали по величине краевого угла смачивания. Полученные данные приведены в табл. 2.

Видно, что наблюдается корреляция между содержанием силатрановых блоков и краевым углом смачивания (рис. 2), а именно – с увеличением доли кремнийорганических блоков величина краевого угла смачивания снижается, что говорит об увеличении гидрофильности поверхности сополимера.

Таблица 2. Термические свойства и краевые углы смачивания полимеров 5–12

Сополимер	$T_g, ^\circ C$	$T_d, ^\circ C^*$ (-5%)	Коксовый остаток, %	Краевой угол смачивания, град.
5	71	269	0.14	56.1
6	68.7	264	1.60	50.7
7	73.5	282	0.05	73.3
8	-	-	-	-
9	70.3	263	2.07	48.9
10	74.1	277	0.05	71.3
11	73.5	277	1.67	44.0
12	72.1	272	4.00	26.3

* T_d – температура, при которой наблюдается 5% потери массы образца в инертной атмосфере.

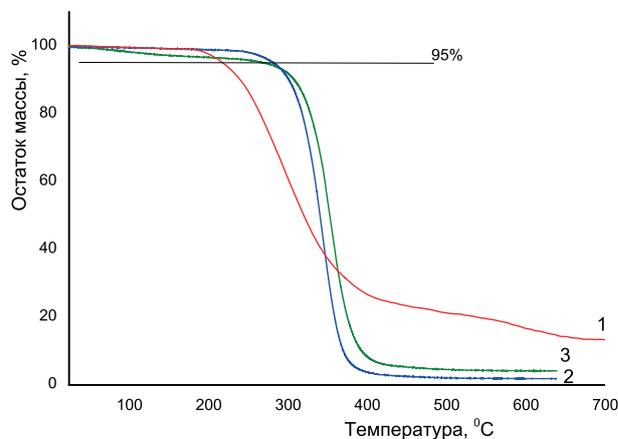


Рис. 1. Термогравиметрические кривые, полученные для полимера 11 на воздухе (кривая 1), полимера 11 в инертной атмосфере (кривая 2) и полимера 12 в инертной атмосфере (кривая 3).

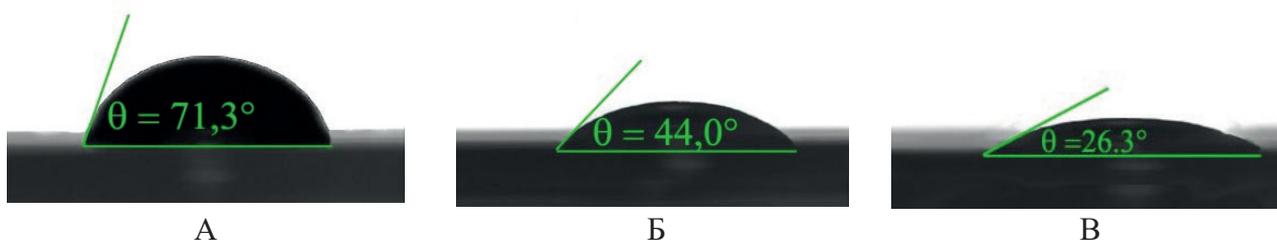


Рис. 2. Фотографии капель воды на поверхности пленок сополимеров 10–12 и контактные углы смачивания: А – сополимер 10, Б – сополимер 11, В – сополимер 12.

Заключение

Полученные результаты показывают, что при попытке получить силатрансодержащие полимеры реакцией триэтанолamina и полимера, содержащего триэтоксисилильные группы, происходит преимущественное образование сшитых полимерных структур. Сшитые полимеры образуются и при радикальной сополимеризации в массе реакционноспособных силатранов – в случае, если их доля в мономерной смеси составляет 25% и более. Установлено, что введение силатрановых групп в макромолекулы путем модификаций линейного полимера силатраном по-

зволяет избежать образования трехмерных структур, возникающих при проведении синтеза по другим схемам, а также получать полимеры с более высокой молекулярной массой. Показано, что содержание силатрановых фрагментов в макромолекулах существенно влияет как на термические свойства сополимера, так и на его гидрофильность.

Благодарности

Авторы выражают благодарность центру исследования строения молекул ИХЭОС РАН и Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект № 17-03-01089).

Список литературы / References:

1. Voronkov M.G. Biological activity of silatranes. *Topics in Current Chemistry*. 1979; 84: 77-137.
2. Voronkov M.G., Baryshok V.P. Atranes as a new generation of biologically active substances. *Izvestiya RAN*. 2010; 80(6): 514-521.
3. Puri J.K., Singh R., Chahal V.K. Silatranes: A review on their synthesis, structure, reactivity and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2011; 40: 1791-1840.
4. D'yakov V. Organosilicon Compounds in Medicine and Cosmetics. In: *Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials*. N. Auner and J. Weis (eds). Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003: 348-351.
5. Vasilkin D.A., Potselueva L.A., Litvinov I.A., Gubaidullin A.T., Oficerov E.N. Studying of polymorphism of a mival. *Modern Problems of Science and Education*. 2005; 11: 29-30.
6. Ardeleanu R., Dascalu A., Neamtu A., Peptanariu

D., Uritu C., Maier S., Nicolescu A., Simionescu B.C., Barboiu M., Pinteala M. Multivalent polyrotaxane vectors as adaptive cargo complexes for gene therapy. *Polym. Chem.* 2018; 9(7): 845-859.

7. Mizumo T., Kajihara T., Yamada T., Ohshita J. Preparation and utilization of poly(methacryloylsilatran) as a salt-dissociation enhancer in PEO-based polymer electrolytes. *Polym. Adv. Technol.* 2013; 24: 705-714.

8. Muzafarov A., Rebrov E. Polysiloxane and Siloxane-Based Dendrimers. In: *Silicon-Containing Dendritic Polymers. Advances in Silicon Science*, V. 2. Dvornic P.R., Owen M.J. (eds). Springer, 2009: 21-30.

9. Armarego W.L.E., Perrin D.D. Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann, 1998. 625 p.

10. Dumitriu A.M.C., Cazacu M., Shova S., Turta C., Simionescu B.C. Synthesis and structural characterization of 1-(3-aminopropyl)silatran and some new derivatives. *Polyhedron*. 2012; 33: 119-126.

Об авторах:

Истратов Владислав Викторович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: slav@ineos.ac.ru, Researcher ID J-7017-2014.

Андреева Елена Вячеславовна, студентка кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: lgcp@ineos.ac.ru.

Гомзяк Виталий Иванович, кандидат химических наук, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vgomzyak@gmail.com, Researcher ID E-4518-2017.

Васнев Валерий Александрович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией гетероцепных полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 28). E-mail: vasnev@ineos.ac.ru.

About the authors:

Vladislav V. Istratov, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (28, Vavilov st., Moscow, 119991, Russia). E-mail: slav@ineos.ac.ru, Researcher ID J-7017-2014.

Elena V. Andreeva, Student of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lgcp@ineos.ac.ru.

Vitaly I. Gomzyak, Ph.D. (Chemistry), Assistant of Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vgomzyak@gmail.com, Researcher ID E-4518-2017.

Valeriy A. Vasnev, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory of Heterochain Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (28, Vavilov st., Moscow, 119991, Russia) E-mail: vasnev@ineos.ac.ru.

Для цитирования: Истратов В.В., Андреева Е.В., Гомзьяк В.И., Васнев В.А. Силатрансодержащие полиметакрилаты // Тонкие химические технологии / Fine Chemical Technologies. 2019. Т. 14. № 1. С. 82–89. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-82-89

For citation: Istratov V.V., Andreeva E.V., Gomzyak V.I., Vasnev V.A. Silatrane-containing polymethacrylates. *Tonkie khimicheskie tekhnologii / Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(1): 82-89. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-1-82-89