

УДК 541.64:547.128.1

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ФТОРКРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНОТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ $R^F OCH_2 Si(OR^F)_3$ <sup>1</sup>

© 2011 г. Е. Ю. Ладилина, Т. С. Любова, В. В. Семёнов,  
А. Ю. Долгоносова, М. А. Батенькин

Учреждение Российской академии наук Институт металлоорганической химии им. Г.А.Разуваева РАН,  
603950 Нижний Новгород, ул. Тropicина, 49

Поступила в редакцию 19.05.2010 г.  
Принята в печать 15.09.2010 г.

Гидролиз трифункциональных алкоксисиланов  $R^F OCH_2 Si(OR^F)_3$ , где  $R^F = CH_2CF_3$ ,  $CH_2CF_2CF_3$ ,  $CH_2CF_2CF_2CF_3$  и  $CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ , в мягких условиях под действием влаги воздуха в присутствии 3-аминопропилтриэтоксисилана приводит к образованию новых лестничных полимерных силоксанов, строение которых подтверждено методами спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H, ППХ, ТГА и АСМ. Полимерные покрытия, получаемые на их основе, являются низкоэнергетическими и гидрофобными. Общая поверхностная энергия и полярность поверхности полисилоксановых пленок уменьшаются, а гидрофобность возрастает с увеличением длины фторорганического заместителя у кремния.

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых защитных антиотражающих покрытий для оптических линз, лазерных кристаллов, элементов оптических интегральных схем [1–6]. Подобные материалы должны иметь относительно низкий показатель преломления (менее 1.4), обладать прозрачностью в широком диапазоне длины волн и гидрофобностью. Для получения таких покрытий активно используют фторсодержащие кремнийорганические мономеры, олигомеры и полимеры [3–6]. И это не случайно, ведь фторсилоксаны характеризуются высокой термостойкостью, гидрофобностью, низкой поверхностной энергией [7].

В последнее время усилия многих исследователей направлены на разработку методов формирования защитных полимерных покрытий с низкими показателями преломления непосредственно на защищаемых поверхностях (оптических линзах, экранах дисплеев, волноводах и т.д.). В таких покрытиях в отличие от фторопластовых обязательно присутствуют функциональные группы, способные эффективно взаимодействовать с поверхностью. Некоторые авторы используют растворы олигомеров (кремнийсодержащих и органических), образующих полимер при облучении УФ-светом и нагревании тонкой пленки

композиции [5]. Материал покрытия содержит уретановые и сложноэфирные функциональные группы, способные эффективно взаимодействовать с поверхностью подложки. Другие авторы для получения покрытий используют раствор, содержащий катализатор, триалкоксисилан с фторсодержащими заместителями и полисилоксан, полученный путем частичного гидролиза тетраалкоксисилана [6]. Взаимодействие с поверхностью в данном случае осуществляется за счет групп Si–O–H, образующихся при гидролизе алкоксисиланов. Во всех описанных выше случаях требуется предварительный синтез олиго- и полисилоксанов, являющихся компонентами смеси, применяемых для защитных покрытий. Другой способ предусматривает использование для таких целей геля, полученного согидролизом тетраалкоксисилана и органотриалкоксисиланов, содержащих негидролизуемый фторорганический заместитель [7].

Ранее нами было показано, что прозрачные полисилоксановые пленки непосредственно на поверхности кварца и стекла могут быть получены более простым способом: гидролизом под действием влаги воздуха фторсодержащих диалкоксисиланов при использовании кремнийорганического амина в качестве нуклеофильного катализатора [8]. Происходящие при этом реакции исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, доказано образование интермедиатов с пентакоординированным атомом кремния. Также нами было установлено [9], что фторсодержащие полисилоксановые покрытия, прозрачные в широком диапазоне длины волн, могут быть

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 08-03-00771 и 10-03-90006-Бел-а) и Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы” (госконтракт 16.740.11.0015).

сформированы непосредственно на поверхности подложки гидролизом и поликонденсацией органотриалкоксисилана, имеющего одну негидролизуюмую связь Si—C без предварительного получения из него геля. Однако нами не были охарактеризованы строение и свойства образующегося полимера. Как известно, значительную помощь в его установлении может оказать изучение поверхностных энергетических характеристик покрытий [10]. Поэтому цель настоящей работы — синтез и исследование поверхностных свойств фторкремнийорганических полимеров на основе органотриалкоксисиланов  $R^F OCH_2Si(OR^F)_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы

Фторированные спирты использовали без дополнительной очистки.  $\gamma$ -Аминопропилтриэтоксилан (АПТЭС) производства Открытого акционерного общества “Алтайхимпром” (Алтайский край, г. Яровое) перегоняли при пониженном давлении, выделяя фракцию, содержащую только  $\gamma$ -изомер.

### Методы исследования

ИК-спектры соединений в виде жидких пленок между пластинами KBr, а также ИК-спектры твердых пленок, сформированных на пластинах KBr, записывали на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Спектры ЯМР  $^1H$  регистрировали на приборе “Bruker Avance DPX-200” (200 МГц) при 25°C, внутренний стандарт  $Me_4Si$ . Поверхность пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе “Solver-P47”. Синтезированные соединения анализировали на газовом хроматографе “Цвет-530” на колонке из нержавеющей стали 0.3 × 200 см, 5% SE-30 на твердом носителе Chromaton N-Super. ММР определяли на хроматографе “Knauer Smartline” с колонками Phenogel Phenomenex 5u (300 × 7.8 мм), детектор — рефрактометрический. Подвижной фазой служил ТГФ, скорость потока 2 мл/мин. Калибровку проводили с использованием ПС-стандартов с  $M = (3.42 \times 10^3) - (2.57 \times 10^6)$ . Термогравиметрический анализ выполняли на приборе “Perkin Elmer Puris 6 TGA”.

При определении краевого угла 1 мкл тестовой жидкости наносили на стеклянную пластинку с покрытием, помещенную в закрывающуюся кювету. При определении краевого угла для воды кювету заполняли небольшим количеством дистиллированной воды для создания равновесия жидкость—пар. При помощи горизонтального микроскопа МБС-2 с окуляром, снабженным измерительной шкалой, находили геометрические размеры капли (высоту  $h$  и хорду профиля  $l$ ),

с использованием которых по формуле  $\theta = 2 \arctg(2h/l)$  рассчитывали значение краевого угла смачивания. Измерения проводили на покрытиях, выдержанных в течение недели, через 10 с, 15 и 30 мин после нанесения капли тестовой жидкости. Каждое значение контактного угла, приведенное в таблице, является средним из 30 капель на трех параллельно полученных полимерных образцах.

### Синтез мономеров

**2,2,2-Трифторэтоксиметил-трис-(2,2,2-трифторэтоксисилан (1).** К трифторэтилату натрия, полученному из 43.48 г (0.435 моля) трифторэтилового спирта и 9.60 г (0.400 моля) гидрида натрия в 50 мл ТГФ, прикапывали при перемешивании 16.60 г (0.090 моля) хлорметилтрихлорсилана. Реакционную смесь нагревали в течение 1 ч при 70°C. Осадок NaCl отделяли фильтрованием и промывали гексаном. Из фильтрата удаляли растворитель. Остаток перегоняли при пониженном давлении. Выделили 20.96 г (53%) соединения 1.  $T_{кип} = 52^\circ C/20$  мм рт. ст.

Найдено, %:	C 25.12;	H 2.83.
Для $C_9H_{10}O_4SiF_{12}$		
вычислено, %:	C 24.67;	H 2.30.

$n_D^{20} = 1.3184$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2970, 2904, 2825, 1463, 1424 (C—H), 1293 (CF<sub>3</sub>), 1209 (C—O—C), 1124 (Si—O—C), 960, 876, 830 (OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 810 (CH<sub>2</sub>—Si). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , м.д.): 3.59 (с, 2H, —CH<sub>2</sub>Si—); 3.81 (к, 2H, —CH<sub>2</sub>OC); 4.18 (к, 6H, —SiOCH<sub>2</sub>—).

**2,2,3,3,3-Пентафторпропоксиметил-трис-(2,2,3,3,3-пентафторпропокси)силан (2)** синтезировали аналогичным способом из 4.80 г (0.200 моля) гидрида натрия, 12.95 г (0.086 моля) 2,2,3,3,3-пентафторпропанола и 3.92 г (0.021 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 7.74 г (57%) соединения 2.  $T_{кип} = 61-65^\circ C/1$  мм рт. ст.

Найдено, %:	C 24.46;	H 1.68.
Для $C_{13}H_{10}O_4SiF_{20}$		
вычислено, %:	C 25.43;	H 1.95.

$n_D^{20} = 1.3128$ . ИК-спектр ( $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 2959, 2904, 1465, 1440, 1414, 1376 (C—H), 1357, 1310, 1204, 1140 (C—F, C—O—C, Si—CH<sub>2</sub>), 1100, 1033 (Si—O—C), 958, 936, 902, 875, 820 (OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 775 (Si—CH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР  $^1H$  (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_H$ , м.д.,  $J$ , Гц): 3.55 (с, 2H, —CH<sub>2</sub>Si—); 3.88 (т, 2H, —CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>—,  $^3J_{H,F} = 12.8$ ); 4.26 (т, 6H, —SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>—,  $^3J_{H,F} = 12.8$ ). Спектр ЯМР  $^{19}F$  ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta_F$ , м.д.):

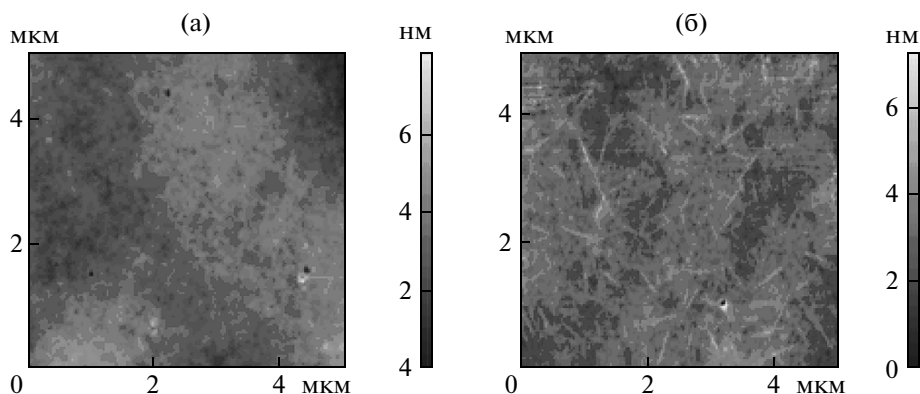


Рис. 1. АСМ-изображение силиконовой пленки, полученной из соединения 3 без использования катализатора до (а) и после нагревания (б).

–84.29 (м, 12 F, 4 (CF<sub>3</sub>–)), –124.44 (уш.с., 6 F, 3 (–CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSi–)), –126.45 (уш.с., 2 F, –CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>–).

**2,2,3,3,4,4,4-Гептафторбутоксиметил-трис-(2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутоксисилан (3)** получали аналогичным способом из 2.14 г (0.089 моля) гидрида натрия, 17.80 г (0.089 моля) 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанола и 4.07 г (0.022 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 5.48 г (30%) соединения 3 с  $T_{\text{кип}} = 95^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$

Найдено, %: C 24.38; H 1.60.  
Для C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>SiF<sub>28</sub>  
вычислено, %: C 24.36; H 1.20.

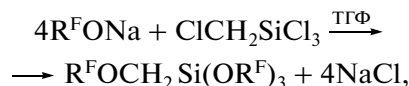
$n_D^{20} = 1.3190$ . ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2953, 2903, 2852, 1350 (C–H), 1230, 1179, 1123 (C–F), 1093 (Si–O–C), 1017, 964, 926, 908, 875, 759, 737 (OCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д., J, Пц): 3.52 (с, 2H, –CH<sub>2</sub>Si–), 4.12 (т, 8H, 3 –CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSi–, –CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>–, <sup>3</sup>J<sub>H,F</sub> = 14.6). Спектр ЯМР <sup>19</sup>F ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta_{\text{F}}$ , м.д.): –84.29 (м, 12 F 4 (CF<sub>3</sub>–)), –121.54 (м, 2 F, –CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>–), –123.42 (м, 6 F, 3 (–CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OSi–)), –128.47 (уш.с., 8 F, 4 (–CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)).

**2,2,3,3,4,4,5,5,5-Нонафторпентоксисиметил-трис-(2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентоксисилан (4)** синтезировали как описано выше из 2.40 г (0.100 моля) гидрида натрия, 24.76 г (0.100 моля) 2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанола и 4.51 г (0.025 моля) хлорметилтрихлорсилана. Выделили 4.26 г (16%) соединения с  $T_{\text{кип}} = 121^\circ\text{C}/1 \text{ мм рт. ст.}$  ИК-спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2956, 2904, 2853, 1464, 1442, (C–H), 1361, 1316 (CF), 1237 (C–F, C–O–C), 1136 (C–F, Si–O–C), 980, 960, 883, 863, 750, 737 (OCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{H}}$ , м.д.): 3.51, 3.57 (оба с, 2H, –CH<sub>2</sub>Si–), 3.92 (м, 2H, –CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>–), 4.31 (м, 6H, –SiOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>–).

Образцы полимерных покрытий получали из композиций на основе алкоксисиланов 1–4 с добавлением АПТЭС в гексафторизопропиловом спирте (20 мас. % по алкоксисилану) на подложках из силикатного стекла методом полива. Золь-фракции пленок полимеров экстрагировали диэтиловым эфиром.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Четыре новых алкоксисилана с фторорганическими заместителями у атома кремния 1–4 синтезированы по реакции алкоколятов соответствующих фторсодержащих спиртов с хлорметилтрихлорсиланом:



где R<sup>F</sup> = CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (1), CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (2), CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (3) и CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (4).

Они представляют собой бесцветные прозрачные жидкости. Каждое из соединений имеет у атома кремния три группы R<sup>F</sup>O, легко гидролизуемые влагой воздуха, и одну группу, связанную с кремнием через метиленовый мостик, которая устойчива к такому гидролизу. Производные этого типа являются мономерами для золь-гель-полимеризации. На их основе возможно образование гидрофобных фторсилкоксановых полимеров, перспективных в плане использования их в качестве светоотражающих и защитных покрытий лазерных кристаллов.

Методом полива без использования растворителя и катализатора из соединений 2–4 через 1–2 суток удается получить твердые пленки толщиной 30–50 мкм с неровной поверхностью, а из соединения 1 – через 1 ч гладкие пленки, растрескивающиеся в течение следующих 24 ч. На рис. 1 приведено АСМ-изображение силиконовой пленки, полученной в этих условиях из соедине-

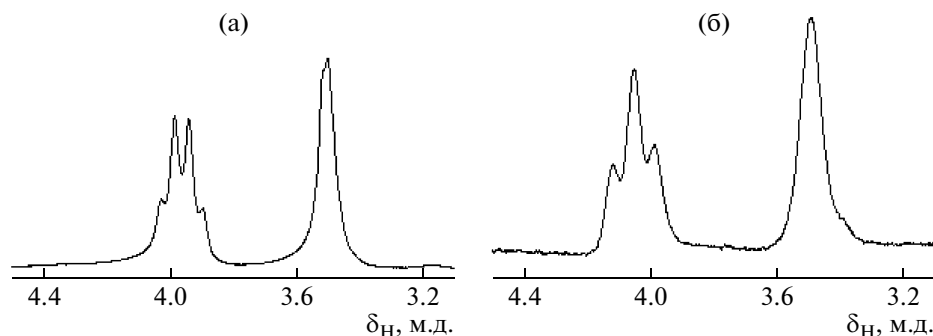


Рис. 2. ПМР-спектр полимеров 1б (а) и 2а (б) (раствор в  $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ ).

ния 3. Как видно на рис. 1а, крупные неоднородности на пленках отсутствуют. Но при нагревании до  $100^\circ\text{C}$  в течение 30 мин происходит дальнейшее структурирование полисилоксана. При этом образуются слоистые и волокнистые структуры, хаотично расположенные внутри пленки, что отражается в изменении рельефа поверхности (рис. 1б). Существенное изменение поверхности пленок и их растрескивание могут быть связаны с малой глубиной протекания процессов гидролиза алкоксисиланов и конденсации образующихся силанолов при комнатной температуре в отсутствие катализатора. Последующие более глубокие процессы, происходящие при нагревании, приводят к формированию разветвленных сшитых высокомолекулярных полимеров. Об этом свидетельствует невысокое (за исключением соединения 2) содержание золь-фракции в пленках: 17, 66, 13 и 11% для алкоксисиланов 1, 2, 3 и 4 соответственно. Из растворов соединений 3 и 4 в гексафторизопропанолe возможно получить тонкие (5–10 мкм) пленки. Время их структурирования составляет 20–25 ч. Для его сокращения в качестве нуклеофильного катализатора использовали АПТЭС, который образует с фторорганалкоксисиланами комплексы  $\text{R}^f\text{OCH}_2(\text{R}^f\text{O})_3\text{Si} \leftarrow \text{NH}_2\text{R}$  с пентакоординированным атомом кремния [8], которые более чувствительны к воздействию другого нуклеофила (молекулы воды или силанола), чем исходный фторалкоксисилан. Эти комплексы растворимы в исходных мономерах. Следовательно, кремнийорганический амин может быть использован в качестве нуклеофильного катализатора гидролиза соединений 1–4. Немаловажно также, что композиции с его добавкой могут храниться длительное время, поскольку он значительно менее гигроскопичен, чем тетраалкиламмонийфториды, часто применяемые для нуклеофильного катализа. Также АПТЭС благодаря участию его этокси-групп в гидролизе не привносит в образующийся полимер большого количества алкильных фрагментов со связями С–Н, что важно для достижения большой области пропускания покрытий на основе соединений 1–4. До-

бавка АПТЭС в очень небольшом количестве (мольное соотношение 50 : 1) приводит к отверждению пленок в течение 5 мин. Только с использованием катализатора оказалось возможным получение пленок и на основе соединения 1.

Отвержденные на воздухе при комнатной температуре покрытия, полученные из композиций, содержащих алкоксисиланы 1–4, АПТЭС и растворитель, представляют собой органогфторсилоксановые полимеры, полностью или почти полностью растворимые в апротонных *n*-донорных растворителях. Физико-химические свойства изучали на двух типах продуктов, полученных в результате золь-гель-полимеризации при мольном соотношении мономер : АПТЭС, равном 20 : 1 (полимеры 1а, 2а, 3а и 4а) и 50 : 1 (полимеры 1б, 2б, 3б и 4б). В отличие от силоксанов, полученных на основе мономеров 1–4 без катализатора, из композиций, содержащих АПТЭС, образуются преимущественно растворимые полимеры.

Образец	1а	1б	2а	2б	3а	3б	4а	4б
Растворимая фракция, %	100	100	96	95	81	68	54	42

Их анализ методом ПМР-спектроскопии показал (рис. 2), что соотношение интегральной интенсивности сигналов атомов водорода, входящих в состав фторированных алкокси-групп  $\text{R}^f\text{O}-$  (квадруплет для  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$  и триплет для остальных в области 3.9–4.2 м.д.) и метиленовых фрагментов у атомов кремния  $-\text{CH}_2\text{Si}-$  (синглет около 3.5 м.д.), составляет 1 : 1 для всех исследованных полимеров. Это означает, что в их состав входят только силесквиоксановые звенья  $\text{R}^f\text{OCH}_2\text{SiO}_{1.5}$ . На примере элементного анализа полимера 3а, имеющего и некоторое количество нерастворимой фракции, видно, что содержание

фтора и кремния в нем также соответствует формуле  $R^F OCH_2 SiO_{1.5}$ .

Найдено, %: Si 11.44; F 49.73.  
 Для  $C_5H_4O_{2.5}SiF_7$   
 вычислено, %: Si 10.57; F 50.06.

Следовательно, гидролиз тонкого слоя мономера влагой воздуха в присутствии АПТЭС протекает до глубокой степени превращения, и гидролизуемые алкоксигруппы у атома кремния в материале покрытия практически отсутствуют.

В ИК-спектрах полимеров почти полностью отсутствуют колебания связей O–H в области 3600–3200  $cm^{-1}$ . Однако исследование методом ГПХ состава растворимой фракции полисилоксанов с течением времени на примере полимеров 1а, 2а, 3а и 4а показало, что при гидролизе влагой воздуха из алкоксисиланов 1–4 очень быстро образуются фрагменты сесквиоксановой структуры  $[R^F OCH_2 SiO_{1.5}]_n$ , где  $n = 8–10$ . Затем при хранении полимеров количество растворимой фракции в них не уменьшается, но в ней увеличивается относительное содержание высокомолекулярного полимера (табл. 1). Это может быть связано только с наличием в полисилоксанах небольшого количества концевых гидроксильных групп, благодаря которым и происходит дальнейшая поликонденсация, приводящая к росту полимерной цепи. Также способствует этому присутствие в полимере аминокпропилсилильного фрагмента АПТЭС, выполняющего роль катализатора конденсации.

Поскольку низкомолекулярные фракции полисилоксанов имеют ММ, сопоставимую с ММ индивидуальных октаэдральных (а в случае соединения 1 и декаэдральных) силсесквиоксанов, мы предприняли попытку обнаружить эти соединения в составе полимеров 1а–4а и 1б–4б. Из литературы известно [11, 12], что циклические олигоорганосилсесквиоксаны обладают высокой летучестью и испаряются, не давая остатка. По данным ТГА, для всех исследуемых полимеров разложение на воздухе начинается при температуре около 240 °С и при несколько более высокой – в атмосфере азота (окончание деструкции для всех полимеров происходит при 500 °С на воздухе и >500 °С в атмосфере азота). На всех кривых не наблюдается стадии, связанной с выбросом вещества в диапазоне 25–220 °С, и у всех пленок после разложения имеется остаток  $SiO_2$ , количество которого соответствует предполагаемому составу полимера. Из этого следует, что легколетучие органосилсесквиоксаны в материале пленок отсутствуют.

Микроструктура поверхности покрытий, сформированных методом полива на силикатных стеклах из растворов мономеров 1–4 в гексафтор-

**Таблица 1.** Значения ММ полимеров после выдержки в твердой фазе\*

Полимер	$n_l^{**}$ , %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
1 сутки				
1а	95	2.4/420	2.1/310	1.1/1.4
2а	97	2.3/530	2.0/370	1.1/1.4
3а	100	2.6/–	2.2/–	1.1/–
4а	100	2.1/–	1.7/–	1.2/–
6 суток				
1а	54	2.1/560	1.9/330	1.1/1.7
2а	32	2.2/650	1.9/390	1.2/1.7
3а	93	2.4/540	2.2/310	1.1/1.8
4а	10	1.9/9.7	1.6/9.5	1.2/1.0

\* В числителе – для низкомолекулярной фракции, в знаменателе – высокомолекулярной.

\*\*  $n_l$  – содержание низкомолекулярной фракции, %.

изопропиловом спирте с добавкой АПТЭС, изучена методом АСМ. Как известно, покрытия на основе индивидуальных силсесквиоксанов ( $R^F SiO_{1.5}$ )<sub>8</sub> создают очень неровную поверхность при различных заместителях у атома кремния, в том числе и γ-трифторпропильных, имеющих небольшой размер: среднеарифметическая шероховатость  $R_a$  составляет 20 нм [12], а среднегеометрическая шероховатость RMS может достигать 3–4 мкм [11]. На рис. 3 приведены АСМ-изображения для некоторых полимеров. Видно, что пленки не пористые, их поверхность достаточно гладкая, высота рельефа не превышает 5 нм. Величина среднеарифметической шероховатости  $R_a$  составляет всего 0.43 нм для полимера 1а и убывает с увеличением длины фторированного заместителя у атома кремния. После нагревания морфология поверхности пленок не меняется. Столь высокая однородность поверхности покрытий, а также хорошая растворимость полисилоксанов при достаточно больших значениях их ММ позволяют предположить, что полимеры 1а–4а и 1б–4б образованы полиорганосилсесквиоксанами в основном лестничного строения. Нерастворимые фракции, вероятно, состоят из сшитых разветвленных полиорганосилсесквиоксанов. Причем макромолекулы, скорее всего, ориентированы параллельно подложке, поскольку только в этом случае мы можем заметить уменьшение шероховатости покрытий при увеличении длины заместителей у кремния, что обычно не наблюдается.

Таким образом, можно предположить, что в процессе гидролитической поликонденсации трифункциональных мономеров 1–4 в тонком слое влагой воздуха при катализе кремнийорга-

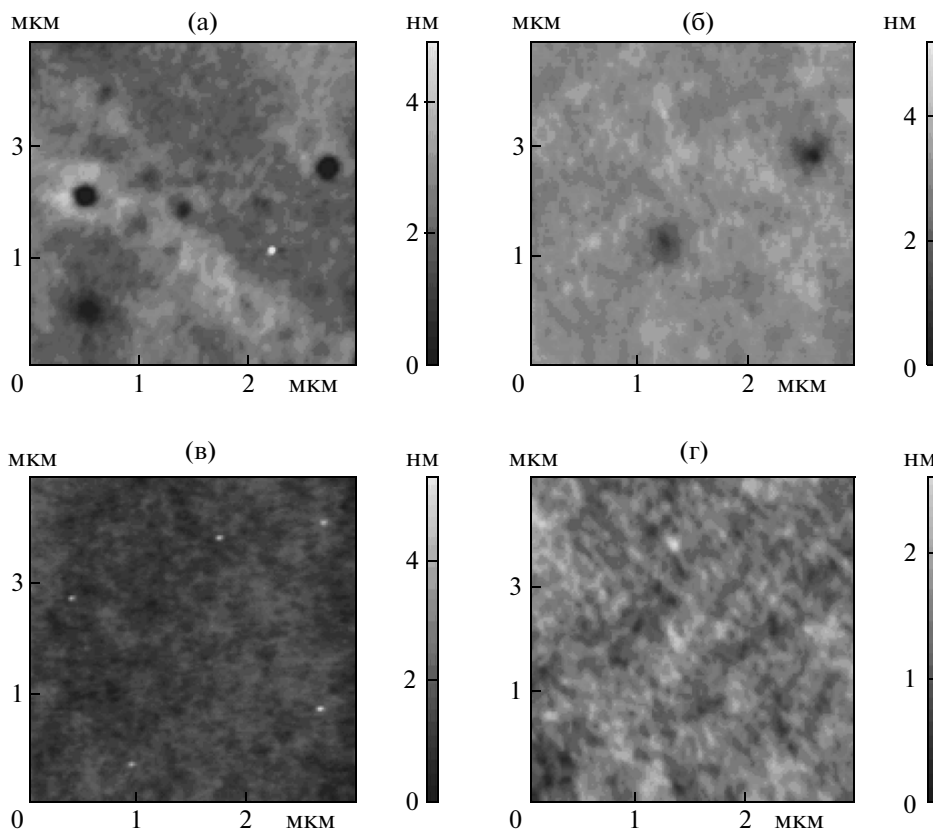
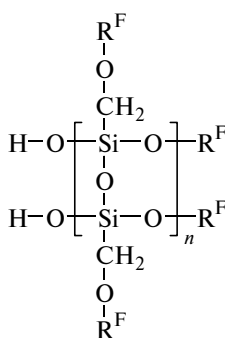


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности пленок полимеров 1а (а), 2а (б), 3а (в) и 4а (г).  $R_a = 0.43$  (а),  $0.27$  (б),  $0.30$  (в) и  $0.22$  (г);  $RMS = 0.56$  (а, в),  $0.37$  (б) и  $0.28$  нм (г).

ническим амином образуются полимерные фторорганосилесквиоксаны. Совокупность имеющихся данных ПМР, ИК-спектроскопии, АСМ, ГПХ и ТГА свидетельствуют в пользу образования полимеров, возможно, не идеальной, но лестничной структуры:



( $n = 4-5$  для низкомолекулярной фракции и  $600-1500$  для высокомолекулярной).

Важная характеристика полимерных покрытий — их свободная поверхностная энергия, отражающая химическую природу пленкообразователя. Очень простым в исполнении является метод определения поверхностной энергии полимеров, основанный на измерении краевого угла смачивания исследуемой поверхности тестовыми жид-

костями с последующей математической обработкой полученных данных. В общем случае свободная поверхностная энергия — это сумма составляющих, обусловленных силами различной природы [13].

Известно [13, 14], что для низкоэнергетических фторорганических полимеров преобладают дисперсионные взаимодействия. Поскольку полученные нами полиорганосилесквиоксаны содержат основной катализатор, имеющий положительный заряд на азоте вследствие его координации на атоме кремния, а фторорганические заместители содержат эфирные группы, не исключается возникновение водородных связей и диполь-дипольных взаимодействий. Для случаев, когда возможны как дисперсионные, так и полярные взаимодействия, наиболее достоверные результаты при оценке свободной поверхностной энергии полимеров дает использование уравнения Оуэнса–Вендта [10, 15], которое связывает экспериментально определенный краевой угол смачивания и энергетические характеристики жидкости и твердого тела следующим образом:

$$\frac{(1 + \cos(\theta))\gamma_{LV}}{2(\gamma_I^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_s^p)^{1/2}(\gamma_I^p)^{1/2}/(\gamma_I^d)^{1/2} \quad (1)$$

**Таблица 2.** Значения краевых углов смачивания для тестовых жидкостей

Полимер	Значения краевых углов смачивания, град				
	вода	гексадекан	додекан	этиленгликоль	этилцеллозольв
1а	90.5*	59	50	79	—
1б	92.5	60.5	57	83.5	—
2а	102	69	62	92	58
2б	104	67	61	88.5	60
3а	105.5**	73	67	97	66.5**
3б	106	71.5	64	97.5	70
4а	104	72.5	64	92.5	66
4б	105	70	69	96	64

\* Через 30 и \*\* 15 мин после нанесения.

Здесь  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $\gamma_{lv}$  – свободная энергия жидкости на границе с насыщенным паром, а  $\gamma_l^d, \gamma_l^p$  и  $\gamma_s^d, \gamma_s^p$  – дисперсионные и полярные составляющие свободных энергий жидкости и твердого полимера. Общую свободную поверхностную энергию твердого тела  $\gamma_s$  определяли как сумму дисперсионной и полярной компонент:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2)$$

В табл. 2 приведены значения краевых углов смачивания для нескольких тестовых жидкостей, использовавшихся при построении этой зависимости. Форма и размер капель не изменялись для большинства полимеров с течением времени. Это свидетельствует об отсутствии абсорбции тестовых жидкостей поверхностями образцов. Следовательно, во всех случаях молекулы растворителей не образуют водородных связей с эфирным фрагментом  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{R}^F$  в отличие от полимеров, имеющих у кремния заместители большей длины  $(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$ , где  $n = 3-9$  [16], или октаэдральных силесквиоксанов, содержащих группы  $(\text{CH}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$  [12]. Исключение составляют только полимеры 1а и 3а: в обоих случаях капли воды (для силоксана 3а и этилцеллозольва), нанесенные на их поверхность, растекаются в течение некоторого времени. Но это, вероятно, не связано с взаимодействием жидкостей с эфирными группами заместителей, поскольку при понижении количества катализатора в исходной композиции такой эффект не наблюдается.

Поверхность всех покрытий гидрофобна, причем краевой угол смачивания для воды возрастает с увеличением числа групп  $\text{CF}_2$  в заместителе у кремния (табл. 2). Критерием олеофобности является краевой угол смачивания для гексадекана [17]. Так, например, известно, что для поли(1Н, 1Н, 2Н, 2Н-перфтордецилакрилата) этот угол составляет  $83^\circ$  [17]. Как видно из данных табл. 2, по-

лимеры не обладают высокой олеофобностью. Однако определенные нами величины краевого угла смачивания для гексадекана сопоставимы с таковыми для покрытий, сформированных на основе органосилесквиоксанов с фторированными заместителями ( $59^\circ-80^\circ$ ) [12].

Определенные графическим способом и с помощью уравнений (1) и (2) значения  $\gamma_s, \gamma_s^d$  и  $\gamma_s^p$  представлены в табл. 3. Величины общей поверхностной энергии для исследованных нами образцов полисилоксанов находятся в пределах 13.16–20.76 мДж/м<sup>2</sup>, следовательно, они являются низкоэнергетическими [13]. Одновременно с этим все полимеры имеют небольшое значение полярности поверхности, что характерно для фторорганических полимеров [13], а также для линейных полисилоксанов с фторированными заместителями [17]. Дисперсионная составляющая свободной поверхностной энергии для образцов 3а и 3б несколько меньше, чем у остальных. Уменьшение относительного количества АПТЭС для композиций на основе соединения 1 от 1 моль на 20 мо-

**Таблица 3.** Энергетические характеристики поверхности исследуемых покрытий

Полимер	Поверхностная энергия, мДж/м <sup>2</sup>			$\gamma_s^p / \gamma_s$
	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$	$\gamma_s$	
1а	15.61	5.16	20.76	0.25
1б	14.25	4.73	18.99	0.25
2а	12.89	2.32	15.21	0.15
2б	13.57	1.88	15.45	0.12
3а	11.36	1.80	13.16	0.14
3б	11.62	1.54	13.16	0.12
4а	11.87	2.13	14.01	0.15
4б	11.68	1.87	13.55	0.14

лей алкоксисилана до 1 моль на 50 молей алкоксисилана приводит к увеличению относительного содержания фтора в полисилоксане 1б по сравнению с 1а и, как следствие, к некоторому уменьшению величины общей свободной поверхностной энергии покрытий. Для полимеров на основе соединений 2 и 3 при этом лишь несколько изменяется соотношение между дисперсионной и полярной составляющими поверхностной энергии (доля последней понижается с уменьшением относительного содержания АПТЭС) (табл. 3).

Обращает на себя внимание тот факт, что степень полярности для полимеров 4а и 4б отличается очень незначительно. В то же время суммарная поверхностная энергия полисилоксанов на основе пентоксипроизводного, вопреки ожиданиям, несколько больше, чем для аналогичных полимеров на основе бутоксипроизводного. Также эти полимеры практически одинаково гидрофобны. В полученных нами полимерах каждый атом кремния имеет значительный положительный заряд вследствие действия отрицательного индуктивного эффекта фторорганического заместителя. Поэтому с увеличением его длины можно было бы предположить наличие внутримолекулярного взаимодействия атомов фтора концевой группы  $\text{CF}_3$  с атомом кремния полимерной цепи. Подобное взаимодействие наблюдается для полисиланов с  $\gamma$ -трифторпропильными заместителями [18]. Результаты, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что только для полимеров 4а и 4б такое взаимодействие становится возможным из-за большей длины заместителя, позволяющего образовывать менее напряженные циклические структуры. Однако данный эффект, вероятно, не реализуется для всех атомов кремния, а лишь для концевых, у которых имеется по два сильных электроноакцептора. (Такое взаимодействие имеет место и в исходном мономере 4, что проявляется в наличии в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  двух синглетов для метиленового фрагмента у кремния.) Возможно, что наиболее низкие ММ для высокомолекулярной фракции полимера 4а по сравнению с остальными (табл. 1) наблюдаются вследствие значительных затруднений, возникающих при межмолекулярной конденсации быстро образующихся олигомерных лестничных сесквиоксидов, имеющих на концах цепей атомы кремния в пентакоординированном состоянии. Но поскольку это возможно лишь для небольшой части атомов кремния в полисилоксанах, образующихся из алкоксисилана 4, указанные полимеры остаются низкоэнергетическими и проявляют гидрофобные свойства, а суммарная поверхностная энергия таких полимеров только чуть больше, чем для полимеров на основе мономера 3.

На значения углов смачивания, а следовательно, и энергетические характеристики поверхно-

сти влияет ее шероховатость. Как известно, с увеличением длины фторированного заместителя у кремния обычно возрастает и шероховатость поверхности покрытий на основе как октаэдральных силесквиоксидов ( $R_a = 20$  нм [12]), так и полисилоксанов линейного строения ( $R_a = 0.5\text{--}113.3$  нм [16, 17]). Как уже было отмечено, все покрытия, полученные нами на основе соединений 1–4, являются очень гладкими: величина  $R_a$  составляет всего 0.43 нм для полимера 1а и уменьшается с увеличением длины негидролизующего заместителя у кремния. В связи с этим рост гидрофобности поверхности покрытий, а также снижение их общей поверхностной энергии, наблюдаемое с увеличением числа групп  $\text{CF}_2$  в заместителе у кремния, связаны исключительно с повышением содержания фтора в пленках.

Поскольку в основном полимеры 1а–4а и 1б–4б образованы полимерными органосилесквиоксидными предположительно лестничного строения, результаты настоящей работы хорошо согласуются с литературными данными: полимеры с низкой поверхностной энергией имеют подвижную основу линейного строения (в нашем случае циклолинейного) и боковые заместители, проявляющие склонность к слабым межмолекулярным взаимодействиям [17, 19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полимеры, полученные нами в мягких условиях гидролиза влагой воздуха в присутствии кремнийорганического амина на основе новых алкоксисиланов 1–4, являются полиорганосилесквиоксидными с линейными фторорганическими заместителями и предположительно имеют лестничное строение. Полимеры, образующиеся в этих условиях из мономеров 1 и 2, практически не содержат гель-фракции. Тонкопленочные покрытия на основе полисилоксанов 1а–4а и 1б–4б – гидрофобные, низкоэнергетические и малополярные, подобно фторорганическим. Благодаря легкости их синтеза в мягких условиях гидролиза под действием влаги воздуха становится возможным получение покрытий непосредственно на подложках без их дальнейшей термической обработки. Это особенно важно для формирования защитных покрытий большеапертурных нелинейно-оптических элементов на основе кристаллов иодата лития, используемых в лазерных установках большой мощности [20].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Satoh K., Sakai M., Araki T. Pat. 7,125,926 USA. 2006.
2. Kayanoki H. Pat. 20060079616 A1 USA. 2006.
3. Motonaga A., Takeuchi H. Pat. JP 2007046008 (A) Japan. 2007.



4. *Yamaguchi H., Yamaguchi K.* Pat. JP 2004051849 (A) Japan. 2004.
5. *Chang Y.-R., Hong Y.-J., Lee Y.-E., Kim T.-S., Shin H.-W., Shin B.-G.* Pat. 2009/0296219 A1 USA. 2009.
6. *Tani Y., Motoyama K.* Pat. WO2008059844 Japan. 2008.
7. *Ameduri B., Boutevin B., Moreau J.E., Moutaabbid H., Wong Chi Man M.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 185.
8. *Ладиллина Е.Ю., Любова Т.С., Семёнов В.В., Курский Ю.А., Кузнецова О.В.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2009. № 5. С. 990.
9. *Ладиллина Е.Ю., Поздеева Т.С., Семёнов В.В., Бабин А.А., Буренина В.Н., Домрачев Г.А.* // Докл. РАН. 2007. Т. 415. № 4. С. 504.
10. *Чуппина С.В., Жабров В.А.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 6. С. 871.
11. *Mabry J.M., Vij A., Iacono S.T., Viers B.D.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2008. V. 47. P. 4137.
12. *Iacono S.T., Vij A., Grabow W., Smith D.W., Jr., Mabry J.M.* // Chem. Commun. 2007. P. 4992.
13. *Кинлок Э.* Адгезия и адгезивы: наука и технология. М.: Мир, 1991.
14. *Zisman W.A.* // Химия и технология полимеров. 1964. № 11. С. 107.
15. *Owens D.K., Wendt R.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 1969. V. 13. № 8. P. 1741.
16. *Thorpe A.A., Peters V., Smith J.R., Nevell T.G., Tsibouklis J.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 37.
17. *Graham P., Stone M., Thorpe A., Nevell T.G., Tsibouklis J.* // J. Fluor. Chem. 2000. V. 104. P. 29.
18. *Saxena A., Fujiki M., Rai R., Kwak G.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 2181.
19. *Owen M.J.* // Comments Inorg. Chem. 1988. V. 7. P. 195.
20. *Андряши Ф.В., Лобода П.А., Лыков В.А., Политов В.Ю., Чишков М.Н.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. С. 1110.