На правах рукописи

БОЧКАРЕВА
Светлана Саттаровна

СОПОЛИМЕРЫ И ГИБРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2011

Работа выполнена на кафедре химии

Иркутского государственного технического университета

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Юрий Николаевич Пожидаев
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Валерий Николаевич Кижняев
	доктор химических наук, доцент Татьяна Валентиновна Раскулова
Ведущая организация:	Байкальский институт природопользования СО РАН

Защита состоится 30 ноября 2011 года в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Отзывы и замечания по работе просим направлять по адресу:
664003, Иркутск-3, К. Маркса 1, ИГУ, ученому секретарю Эдельштейн О.А.

Автореферат разослан 21 октября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент О.А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Гибридные композиты с нековалентным характером взаимодействия между компонентами чрезвычайно интересные с практической точки зрения объекты. Этот интерес определяется необычным сочетанием различных по химической природе блоков, придающий таким материалам принципиально новый комплекс свойств. Возможные области использования структурированных композитов простираются от медицины и биотехнологий до телекоммуникационных систем и топливных элементов нового поколения.

Основой синтеза органо-неорганических композитов нередко являются процессы самоорганизации их структуры в общей реакционной среде в результате возникновения ван-дер-ваальсовых сил, водородной связи или гидрофильно-гидрофобного взаимодействия. Это приводит к формированию продуктов, состоящих из монодисперсных частиц неорганического вещества, равномерно распределенных в растворе органического полимера.

В качестве неорганических прекурсоров композитов могут использоваться мономерные соединения или макромолекулы, наночастицы, нанотрубки, слоистые вещества и др. Очень велико по своему разнообразию и число органических низко- или высокомолекулярных строительных блоков композитов. Эти обстоятельства обусловливают широкий набор возможных комбинаций органических и неорганических компонентов рассматриваемой группы соединений.

Широчайшие перспективы в создании органо-неорганических гибридных композитов открывает золь-гель синтез с участием алкокси - или хлорсиланов и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений. Продукты такого синтеза представляют собой самостоятельный класс самоорганизующихся гибридных материалов полифункционального назначения. Структура композитов, получаемых в результате гидролитической поликонденсации кремнийорганических мономеров в присутствии органических полимеров, определяется межфазным взаимодействием между кремниевыми и органическими блоками.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР НИ ИрГТУ (§47/430) и при финансовой поддержке АВЦП Минобрнауки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)" (проект № 2.1.1/2172), а также РФФИ (грант № 06-08-00317).

Цель работы. Синтез и исследование функциональных свойств сополимеров и гибридных композитов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений.

Поставленная цель работы требовала решения ***следующих задач***:

- синтез высокомолекулярных производных азотсодержащих гетероциклических соединений как матрицы для получения органо-неорганических композитов;

- золь-гель синтез гибридных композитов на основе кремнийорганических мономеров и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений;
- изучение состава и строения сополимеров и гибридных композитов на основании данных элементного анализа, ЯМР, ПМР, ИК спектроскопии, электронной микроскопии;
- исследование сорбционной активности полученных композитов по отношению к ионам благородных металлов;
- изучение протонообменной активности материалов на основе разработанных сополимеров и композитов.

Научная новизна и практическая значимость. Установлено, что при радикальной сополимеризации 1-винилпиразола с винилацетатом и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом, а также 2-метил-5-винилпиридина с винилацетатом и винилхлоридом, образование сополимеров происходит при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси. При этом 1-винилпиразол и 2-метил-5-винилпиридин проявляют более высокую реакционную способность, чем их сомономеры.

Показано, что золь-гель процесс с участием кремнийорганических мономеров и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений в щелочной среде приводит к нерастворимым гибридным композитам, обладающим высокой термической и химической стабильностью. Осуществление золь-гель синтеза с участием алкоксисиланов в отсутствии щелочного катализа приводит к понижению скорости процесса, а также влечет за собой уменьшение содержания кремниевого блока в составе композита.

Предложено строение гибридных композитов, представляющих собой полувзаимопроникающие сетки, стабилизированные водородными связями между силанольными группами кремниевого блока и пиридиновыми атомами азота органического полимера.

Синтезированные гибридные композиты проявляют высокую сорбционную активность по отношению к ионам благородных металлов в растворах минеральных кислот, что подтверждает сохранение химической активности функциональных групп органического блока (пиридиновые атомы азота) композитов.

На основе продуктов гидролитической поликонденсации кремнийорганических мономеров в присутствии поли-4-винилпиридина, поли-2-метил-5-винилпиридина и сополимеров 2-метил-5-винилпиридина с винилхлоридом и винилацетатом получены эластичные пленки, обладающие высокой протонной проводимостью и представляющие интерес в качестве электролитических мембран топливных элементов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены на Всероссийской конференции «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к наноиндустрии» (Ижевск, 2007 г.), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, (Москва, 2007 г.), Третьей Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009» (Екатеринбург, 2009), XI, XII, XIII и XIV Все-

российских симпозиумах "Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности" (Москва, 2007-2010 г.г.), Всероссийской научно-практической конференции "Химия и химическая технология" (Иркутск. 2006 г.), ежегодных научно-практических конференциях Иркутского государственного технического университета (2007-2011 г.г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в центральных журналах и 11 тезисов докладов.

Структура работы. Диссертационная работа изложена на 138 страницах машинописного текста, включая 41 схему, 16 таблиц, 27 рисунков и 214 литературных ссылки. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

В первой главе представлен литературный обзор, посвященный золь-гель синтезу гибридных композитов, методам исследования их свойств и перспективам практического использования.

Во второй главе изложено обсуждение результатов исследования золь-гель процесса и получение гибридных композитов на основе кремнийорганических мономеров и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений. В первом разделе этой главы представлены результаты по синтезу высокомолекулярных соединений на основе производных азотсодержащих гетероциклических соединений. Исследована радикальная сополимеризация 1-винилпиразола с 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом и винилацетатом, 2-метил-5-винил-пиридина с винилхлоридом и винилацетатом, вычислены константы реакционной способности сомономеров. Во втором разделе главы описан процесс формирования гибридных композитов с участием тетраэтоксисилана, хлорметилтриэтоксисилана, 3-аминопропилтриэтоксисилана и азотистых полиоснований. В третьем разделе обсуждается формирование композитов в системах метилтрихлорсилан – азотистое полиоснование. В четвертом разделе показано формирование композитов в золь-гель процессах с участием фенилтрихлорсилана и полимерных азотистых оснований.

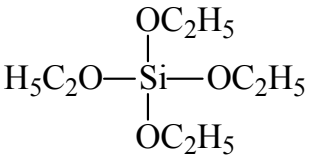
В третьей главе приведены результаты исследования возможности применения полученных (со)полимеров и композитов на их основе.

В четвертой главе представлены методики эксперимента.

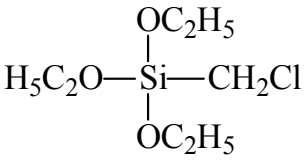
Диссертация завершается выводами и списком цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

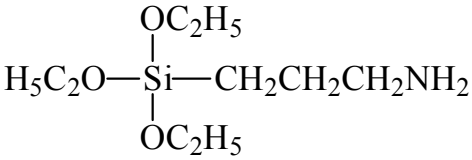
Прекурсорами кремниевого блока гибридных композитов послужили кремнийорганические мономеры – тетраэтоксисилан (ТЭОС), хлорметилтриэтоксисилан (ХМТЭС), 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС), метилтрихлорсилан (МТХС) и фенилтрихлорсилан (ФТХС).



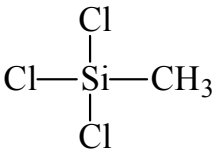
ТЭОС



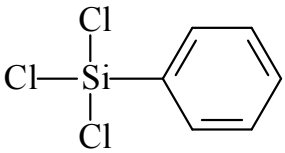
ХМТЭС



АПТЭС

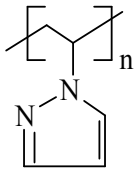


МТХС

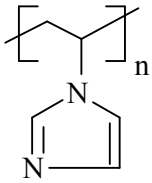


ФТХС

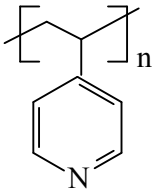
В качестве органических блоков в золь-гель синтез вовлечены поливинильные производные азотсодержащих гетероциклических соединений – поли-1-винилпиразол (ПВП), поли-1-винилимидазол (ПВИ), поли-4-винилпиридин (ПВСП), поли-2-метил-5-винилпиридин (ПМВП), а также сополимеры 2-метил-5-винилпиридина с винилхлоридом (МВП-ВХ), 2-метил-5-винилпиридина с винилацетатом (МВП-ВА), 1-винилпиразола с винилацетатом (ВП-ВА), 1-винилпиразола с 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом (ВП-ВТГИ).



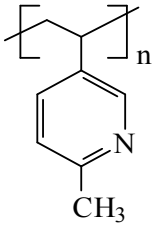
ПВП



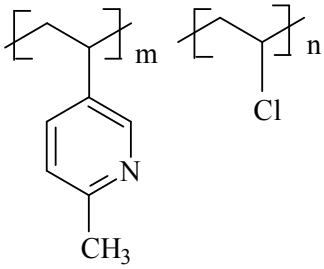
ПВИ



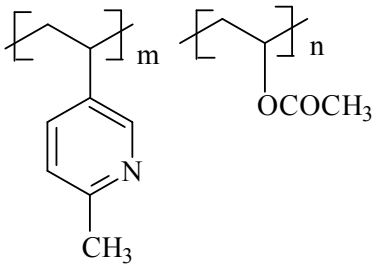
ПВСП



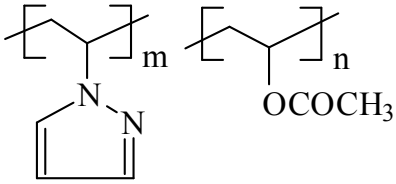
ПМВП



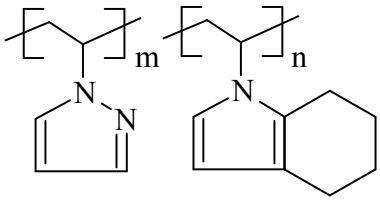
МВП-ВХ



МВП-ВА



ВП-ВА



ВП-ВТГИ

ПВП, ПВИ, ПВСП, ПМВП, а также сополимеры МВП-ВХ, МВП-ВА, ВП-ВА, ВП-ВТГИ вовлекались в процесс гелеобразования в виде готовых (со)полимеров, синтезированных путем радикальной полимеризации.

1. Синтез и свойства сополимеров на основе азотсодержащих гетероциклических соединений

1.1. *Сополимеризация 1-винилпиразола с 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом и винилацетатом*

Сополимеризацию систем ВП-ВТГИ, ВП-ВА проводили в условиях радикального инициирования в растворе бензола или диметилформамида (ДМФА) в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (ДАК) при температуре 60°С.

В результате сополимеризации получены порошкообразные продукты, растворимые в спирте, диметилсульфоксиде, ДМФА, бензоле.

Таблица 1

Сополимеризация ВП (M_1) с ВТГИ или ВА (M_2)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли		Выход, %	[η], дл/г
M_1	M_2	m_1	m_2		
ВП-ВТГИ (бензол, ДАК – 1 % масс, 60 °С, 6 ч.)					
0.90	0.10	0.88	0.12	82.50	0.03
0.80	0.20	0.80	0.20	60.80	0.04
0.50	0.50	0.57	0.43	60.70	0.05
0.30	0.70	0.42	0.58	42.44	0.25
0.10	0.90	0.19	0.81	25.79	0.27
ВП-ВА (ДМФА, ДАК – 1 % масс, 60 °С, 6 ч.)					
0.90	0.10	0.80	0.20	72.20	0.25
0.75	0.25	0.78	0.22	69.55	0.31
0.50	0.50	0.75	0.25	57.67	0.78
0.25	0.75	0.68	0.32	52.33	0.89
0.10	0.90	0.33	0.67	44.34	0.94

Сополимеры ВП-ВТГИ, ВП-ВА образуются при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси. Увеличение содержания ВП в исходной смеси обеих систем приводит к увеличению выхода сополимера и уменьшению его вязкости (табл. 1).

Для систем ВП-ВА и ВП-ВТГИ отмечено существование точки «азеотропа» (рис. 1). На основании зависимости составов исходной смеси и сополимеров при низких степенях конверсии рассчитаны значения относительной реакционной способности мономеров (табл. 2).

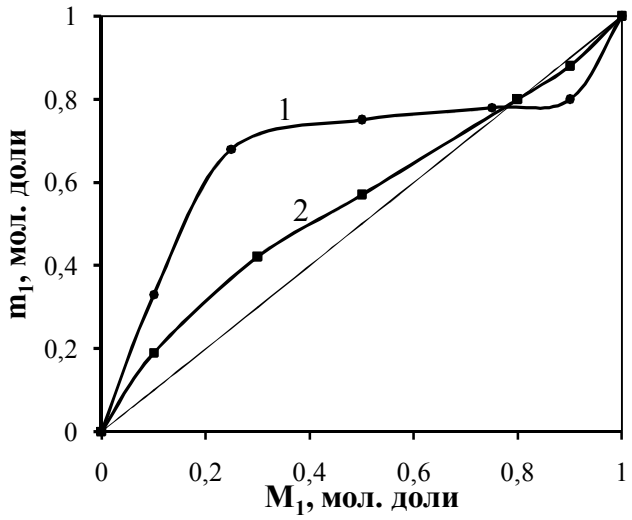


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (m_1) от исходного соотношения мономеров в смеси (M_1):
1 – ВП (M_1)-ВА,
2 – ВП (M_1)-ВТГИ

Таблица 2

Константы сополимеризации ВП (M_1) с ВТГИ и ВА (M_2)

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ВТГИ	0.83 ±0.10	0.41±0.13	0.3403
ВА	0.42±0.14	0.046±0.018	0.019

Значения констант сополимеризации свидетельствуют, что в обеих системах наиболее активным сополимером является ВП. Произведение констант сополимеризации для системы ВП-ВА близко к нулю, что указывает на возможность чередования блоков в сополимере.

Состав и строение сополимеров подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектроскопии.

1.2. *Сополимеризация 2-метил-5-винилпиридина с винилхлоридом и винилацетатом*

Радикальной сополимеризацией в ДМФА получены высокомолекулярные соединения на основе МВП-ВХ и МВП-ВА, хорошо растворимые в спирте, ДМФА, ДМСО. Сополимеры МВП-ВХ и МВП-ВА образуются при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси. Увеличение содержания МВП в исходной смеси приводит к возрастанию выхода и вязкости сополимера (табл. 3).

Продукты сополимеризации МВП с ВХ обогащены звеньям МВП во всем диапазоне исходных соотношений сомономеров. Для системы МВП-ВА отмечено существование точки «азеотропа» (рис. 2).

На основании зависимости состава сополимера от состава исходной смеси для систем МВП-ВХ и МВП-ВА рассчитаны константы сополимеризации при низких степенях превращений (табл. 4).

Вычисленные значения констант сополимеризации указывают на большую активность МВП. Произведение констант реакционной способности для

системы МВП-ВА равно 0.0276, что указывает на возможность чередования блоков в сополимере.

Таблица 3

Сополимеризация МВП (M_1) с ВХ или ВА (M_2)
(ДМФА, ДАК – 0.5 % масс, 60 °С)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли		Выход, %	[η], дл/г
M_1	M_2	m_1	m_2		
МВП-ВХ (время – 0.5 час.)					
0.20	0.80	0.80	0.20	25.04	0.08
0.40	0.60	0.90	0.10	35.90	0.10
0.50	0.50	0.94	0.06	37.88	0.11
0.60	0.40	0.96	0.04	45.02	0.12
0.80	0.20	0.98	0.02	50.25	0.19
МВП-ВА (время – 6 час.)					
0.10	0.90	0.46	0.54	5	0.02
0.30	0.70	0.57	0.43	20	0.12
0.50	0.50	0.58	0.42	41	0.45
0.70	0.30	0.61	0.39	77	0.76
0.90	0.10	0.67	0.33	81	0.95

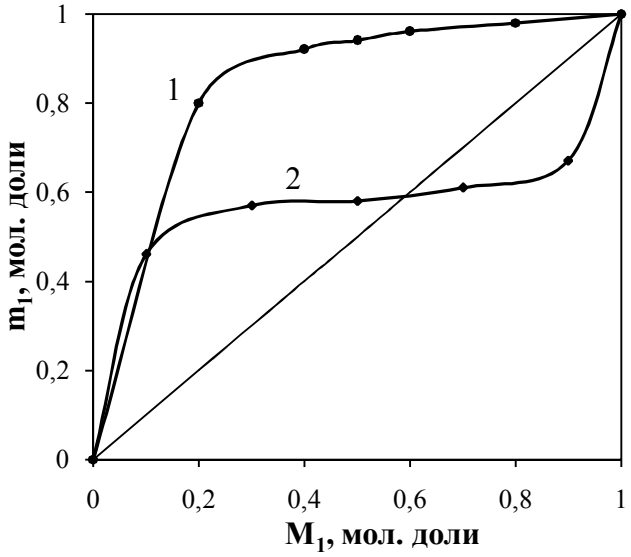


Рис. 2. Зависимость состава сополимера (m_1) от исходного соотношения мономеров в смеси (M_1):
1 – МВП (M_1)-ВХ,
2 – МВП (M_1)-ВА

Таблица 4

Константы сополимеризации МВП (M_1) с ВХ и ВА

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
ВХ	14.13±0.014	0.04±0.02	0.5652
ВА	0.46±0.22	0.06±0.001	0.0276

Состав и строение сополимеров в обеих системах подтверждено данными элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопии.

Для сополимеров на основе МВП и ВХ, полученных при высоких степенях превращения, методом лазерного светорассеяния были определены молекулярные массы, которые находятся в пределах от 129000 до 316000.

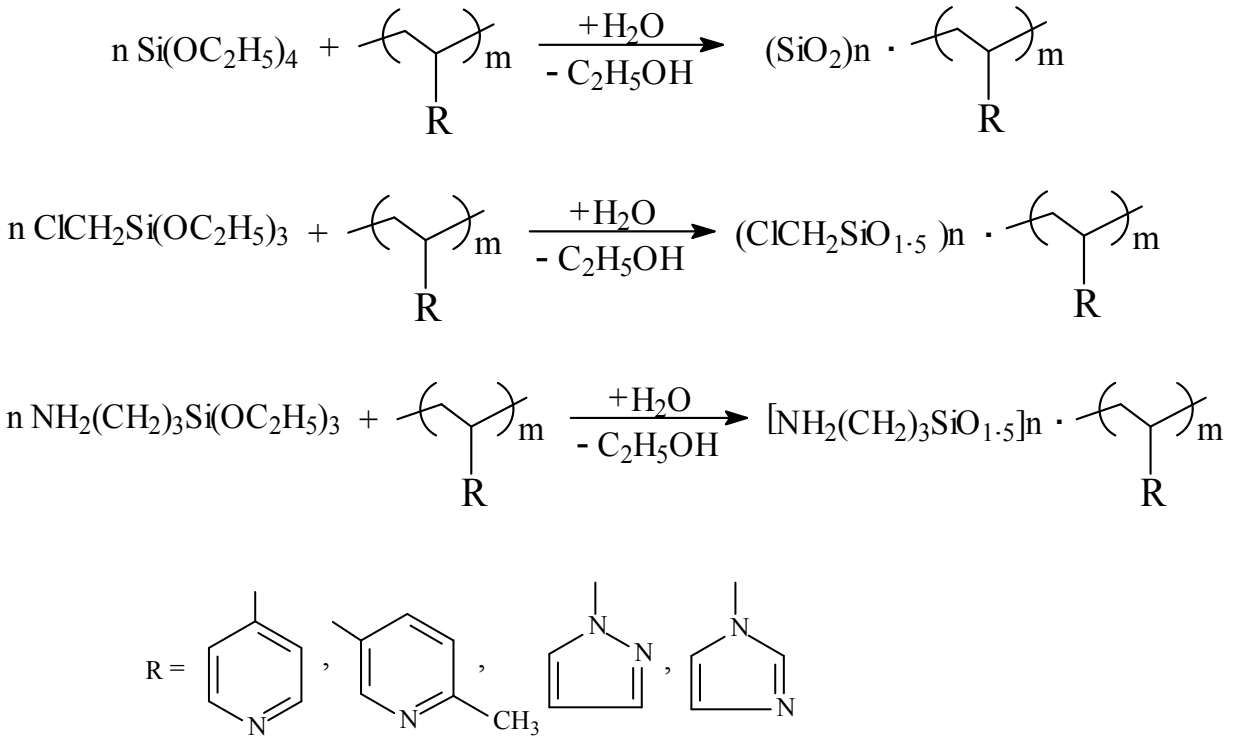
2. Синтез и свойства гибридных композитов на основе азотсодержащих гетероциклических соединений

2.1. Формирование композитов в золь-гель процессах с участием ТЭОС, ХМТЭС, АПТЭС

Использованные нами кремнийорганические мономеры ТЭОС, ХМТЭС, АПТЭС, МТХС и ФТХС в результате гидролитической поликонденсации способны образовывать нерастворимые в воде и органических растворителях полимеры за счет формирования трехмерной структуры.

Осуществление такого процесса в присутствии поливинильных производных азотсодержащих гетероциклов – ПВП, ПВИ, ПВСП, ПМВП, а также сополимеров МВП-ВХ и МВП-ВА приводит к получению гибридных материалов, обладающих комплексом интересных свойств.

Щелочной гидролиз ТЭОС, ХМТЭС и АПТЭС в сочетании с эквимольными количествами ПВП, ПВИ, ПВСП и ПМВП в течение нескольких минут приводит к образованию с высоким выходом твердых продуктов – термически устойчивых гибридных взаимопроникающих полимеров, нерастворимых в кислотах и органических растворителях. Это бесцветные продукты, сформированные из атомов Si, N, C, O, C1 и H (схема 1).



(1)

Состав и некоторые характеристики полученных композитов приведены в табл. 5. На основе данных элементного анализа композитов рассчитано соотношение элементарных звеньев: кремниевый полимер – азотистое полиоснование (табл. 5). Практически во всех синтезированных композитах кремниевая составляющая присутствует в преобладающем количестве.

Продукты гелеобразования в щелочной среде обладают высокой термостойкостью, которая связана с присутствием в их составе кремниевого блока (SiO_2, $C1CH_2SiO_{1.5}$, $NH_2(CH_2)_3SiO_{1,5}$), имеющего трехмерную структуру.

Таблица 5

Химический состав и некоторые характеристики композитов на основе ТЭОС, ХМТЭС, АПТЭС

Композит	Элементный состав, %				n:m*	Выход, %	$S_{уд.}$ $м^2/г$	$T_{разл}$ ^0C
	C	H	Si	N				
SiO_2 : ПВП	24.69	3.37	25.04	10.96	2.3 : 1	50.7	20.3	250
SiO_2 : ПВИ	22.84	2.85	27.13	10.96	2.5 : 1	49.6	10.3	270
SiO_2 : ПВСП	36.62	3.45	17.29	6.64	1.3 : 1	69.5	4.9	330
SiO_2 : ПМВП	55.49	6.00	12.81	8.45	0.8 : 1	68.3	33.7	314
$C1CH_2SiO_{1.5}$: ПВП	22.55	3.52	28.84	6.64	4.2 : 1	67.7	11.3	280
$C1CH_2SiO_{1.5}$: ПВИ	24.86	5.12	26.16	6.48	4.0 : 1	72.4	16.8	325
$C1CH_2SiO_{1.5}$: ПВСП	27.11	3.81	20.99	3.60	2.9 : 1	91.8	0.98	235
$C1CH_2SiO_{1.5}$: ПМВП	35.25	4.60	18.04	4.80	1.9 : 1	78.2	1.98	270
$NH_2(CH_2)_3SiO_{1.5}$: ПВП	21.61	6.62	27.70	7.96	3.5 : 1	84.6	19.8	330
$NH_2(CH_2)_3SiO_{1.5}$: ПВИ	31.59	6.55	20.80	8.70	2.4 : 1	87.5	15.4	290
$NH_2(CH_2)_3SiO_{1.5}$: ПВСП	45.79	7.11	18.42	12.89	1.9 : 1	65.4	7.8	260
$NH_2(CH_2)_3SiO_{1.5}$: ПМВП	51.47	7.38	15.56	12.35	1.7 : 1	69.8	8.3	285

* n:m – соотношение кремниевого (SiO_2, $C1CH_2SiO_{1.5}$, $NH_2(CH_2)_3SiO_{1,5}$) и органического (ПВП, ПВИ, ПВСП, ПМВП) блоков композита

В ИК спектрах синтезированных соединений проявляются интенсивные полосы поглощения в области 1100-1250 $см^{-1}$, характерные для валентных колебаний связи Si-O-Si. Это подтверждает образование сшитой трехмерной структуры кремниевого каркаса в процессе гелеобразования. В ИК спектрах композитов, сформированных с участием ПВСП и ПМВП, наблюдается характерное смещение полосы поглощения пиридинового атома азота в высокочастотную область с 1600 до 1630 $см^{-1}$, в сравнении с их положением в ИК спектрах исходных поливинилпиридинов. В случае систем на основе ПВП и ПВИ происходит смещение полос поглощения азольных циклов (в сравнении с аналогичными сигналами в ИК спектрах индивидуальных поливинилазолов) от 1480 к 1520 $см^{-1}$.

Эти изменения в ИК спектрах нерастворимых продуктов реакции гидролиза ТЭОС, ХМТЭС и АПТЭС в присутствии азотистых полиоснований указывают на участие "пиридинового" атома азота полимеров в образовании связи с неорганической компонентой. Образование такой связи может быть результатом возникновения водородных связей между пиридиновыми атомами азота

органического блока и остаточными силанольными группами кремниевого блока композитов. Однако приведенный тип взаимодействия нельзя считать основным фактором стабилизации структуры композитов в силу того, что, продукты гидролиза кремнийорганических мономеров характеризуются низким содержанием силанольных групп.

По данным электронной микроскопии структура композитов описывается агрегированными глобулами правильной формы с преобладающим размером частиц 210-300 нм (рис. 3).

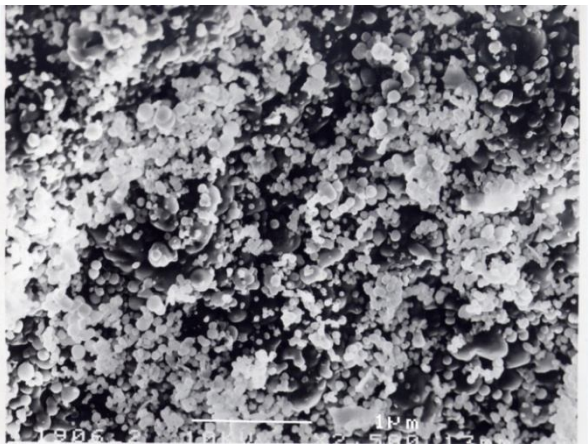


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности композита SiO_2 : ПВИ

На основании совокупности данных элементного анализа, ИК спектроскопии и электронной микроскопии, а также имеющихся литературных сведений, предложено строение рассматриваемых композитов. На примере композита SiO_2:ПВИ (рис. 4) показаны участки, соответствующие ядру глобулярной частицы (диоксид кремния), области агрегации глобул и матрице органического полимера.

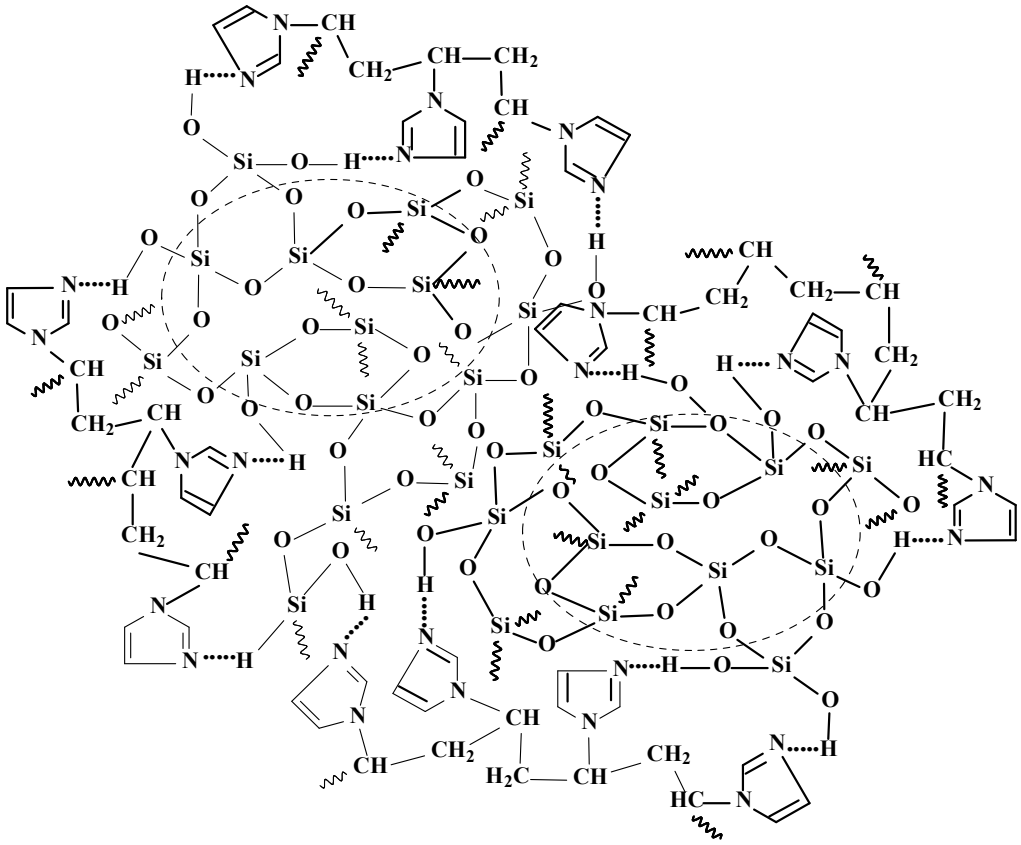


Рис. 4. Фрагмент строения композита SiO_2 : ПВИ

Такое представление о строении полученных гибридных композитов позволяет отнести их к полувзаимопроникающим полимерным сеткам, представляющим собой сложную сетку, состоящую из трехмерного кремниевого и линейного органического полимеров.

Приведенные выше результаты относятся к продуктам золь-гель процесса в щелочной среде. Однако, формирование аналогичных систем возможно и при более низких значениях pH. Скорость такого процесса и состав образующихся продуктов существенно изменяются.

Так, в системах ТЭОС (ХМТЭС, АПТЭС) – полимерное азотистое основание в отсутствие NaOH золь-гель процесс завершается лишь через 2 суток, а соотношение кремниевого и органического блоков в геле составляет 1:1. Это означает, что состав образующихся композитов существенно зависит от скорости процесса гидролиза алкоксисилана, обусловленного pH среды. В отсутствие NaOH роль катализатора процесса могут выполнять азотистые основания, входящие в состав органического блока. Очевидно, что при этом концентрация гидроксид-ионов в системе будет существенно ниже, в то время как скорость гидролиза алкоксисиланов значительно возрастает с увеличением pH среды.

Низкая скорость процесса гидролиза алкоксисиланов в отсутствие щелочного катализа позволяет прерывать процесс формирования композитов на промежуточных стадиях. Это было использовано нами при разработке методов получения полимерных пленок на основе рассматриваемых систем.

2.2. Формирование композитов в золь-гель системах МТХС – азотистое полиоснование

Известно, что гидролитическая поликонденсация метилтрихлорсилана в нейтральных водных растворах сопровождается образованием гидратированного полиметилсилсесквиоксана $[CH_3SiO_{1.5}]_n$ (схема 2). Процесс протекает с высокой скоростью и характеризуется количественным выходом полиметилсилсесквиоксана.

$$n\,CH_3SiCl_3 + 3n\,H_2O \rightarrow n\,CH_3Si(OH)_3 + 3n\,HCl$$

$$n\,CH_3Si(OH)_3 \rightarrow (CH_3SiO_{1.5})_n + 1.5n\,H_2O \qquad (2)$$

Гидролиз МТХС в присутствии азотистых полиоснований, в отличие от получения композитов на основе ТЭОС, ХМТЭС и АПТЭС, осуществляли в отсутствие щелочного катализа. В качестве оптимального растворителя для азотистых полиоснований использовали этиловый спирт.

Как и в случае композитов на основе алкоксисиланов, соотношение кремневый полимер : азотистое полиоснование для систем на основе поливинилпиридинов (ПВСП и ПМВП) меньше, чем для аналогичных систем на основе поливинилазолов (ПВП и ПВИ) (табл. 6). В целом, композиты на основе МТХС характеризуются более высокими выходами и более высокими значениями удельной поверхности. Их структура описывается глобулами правильной формы с преобладающим размером частиц 120-150 нм (рис. 5). Термичес-

кая стабильность таких композитов находится на том же уровне, что и для аналогичных систем на основе алкоксисиланов – ТЭОС, ХМТЭС, АПТЭС.

Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение поверхности композита $CH_3SiO_{1.5}$: ПВИ

Таблица 6

Химический состав и некоторые характеристики композитов на основе МТХС

Композит	Элементный состав, %				n:m*	Выход, %	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$T_{разл}$ °C
	C	H	Si	N				
$CH_3SiO_{1.5}$: ПВП	36.21	5.82	17.55	12.41	1.4 : 1	82.2	34.7	195
$CH_3SiO_{1.5}$: ПВИ	36.79	7.24	11.14	13.33	0.8 : 1	84.1	17.5	274
$CH_3SiO_{1.5}$: ПВСП	43.78	7.01	8.43	6.27	0.7 : 1	95.3	12.3	285
$CH_3SiO_{1.5}$: ПМВП	51.58	8.97	6.64	6.74	0.5 : 1	76.4	24.7	304

* n:m – соотношение структурных звеньев ($CH_3SiO_{1.5}$: органический полимер)

В процессе формирования композитов с участием поливинилпиридинов и поливинилазолов происходит протонирование пиридиновых атомов азота гетероциклических соединений. На это указывает анализ ИК спектров соединений. Так, в ИК спектрах композитов $CH_3SiO_{1.5}$:ПВИ и $CH_3SiO_{1.5}$:ПВП наблюдаются слабые полосы протонированного азольного кольца (имидазольного, пиразольного), смещенные от 1530 до 1570 $см^{-1}$. Изучение ИК спектров композитов $CH_3SiO_{1.5}$:ПВСП и $CH_3SiO_{1.5}$:ПМВП показало, что в результате протонирования пиридинового атома азота полосы его валентных колебаний смещены в высокочастотную область от 1600 до 1650 $см^{-1}$, по отношению к их положению в ИК спектрах поливинилпиридинов. Об образовании силоксановой связи свидетельствует интенсивная полоса в области 1010-1150 $см^{-1}$.

2.3. Формирование композитов в золь-гель процессах с участием ФТХС и полимерных азотистых оснований

Получение пространственно-сшитых трехмерных полимерных продуктов на основе фенилтрихлорсилана осложняется стерическими препятствиями, вызываемыми объемной фенильной группой. В результате этого образуются полимеры, в которых сетчатая структура реализуется недостаточно отчетливо за счет присутствия значительного количества свободных силанольных групп. Как

правило, полифенилсилсесквиоксаны ($[C_6H_5SiO_{1.5-n}(OH)_n]_m$) отличаются низкой теплостойкостью, растворимостью в воде и органических растворителях.

В отличие от синтеза композитов на основе ТЭОС, ХМТЭС и АПТЭС, осуществляемого в условиях щелочного катализа, золь-гель синтез композитов на основе фенилтрихлорсилана проводили в отсутствие катализатора, так как этот процесс катализируется, выделяющимся на первой стадии, хлороводородом (схема 3):

$$n\,C_6H_5SiCl_3 + 3n\,H_2O \rightarrow n\,C_6H_5Si(OH)_3 + 3n\,HCl$$
$$n\,C_6H_5Si(OH)_3 \rightarrow (C_6H_5SiO_{1.5})_n + 1.5n\,H_2O \qquad (3)$$

Для композитов ФТХС – азотистое полиоснование прослеживается зависимость между основностью азотистого полиоснования (значения pK_{BH^+} для 1-винилпиразола, 1-винилимидазола, 4-винилпиридина и 2-метил-5-винилпиридина составляют 1.7, 7.52, 5.62 и 5.67, соответственно) и его содержанием в составе композита. Увеличение основности полиоснования отвечает уменьшению его доли (табл. 7). Выход композитов составляет 60-70 %.

Таблица 7

Состав и некоторые свойства композитов на основе ФТХС и азотистых оснований

Композит	Элементный состав, %				n:m*	Выход, %	$T_{плавл.}$, °C
	C	H	Si	N			
$C_6H_5SiO_{1.5}$: ПВП	50.84	5.27	10.04	9.83	1 : 1	71.4	93
$C_6H_5SiO_{1.5}$: ПВИ	43.59	5.25	17.45	4.67	3.7 : 1	69.7	73
$C_6H_5SiO_{1.5}$: ПВСП	39.76	5.18	20.88	6.08	1.7 : 1	60.6	115
$C_6H_5SiO_{1.5}$: ПМВП	51.71	6.59	8.90	3.73	2.5 : 1	65.4	125

*n : m - соотношение структурных звеньев ($C_6H_5SiO_{1.5}$: органический полимер)

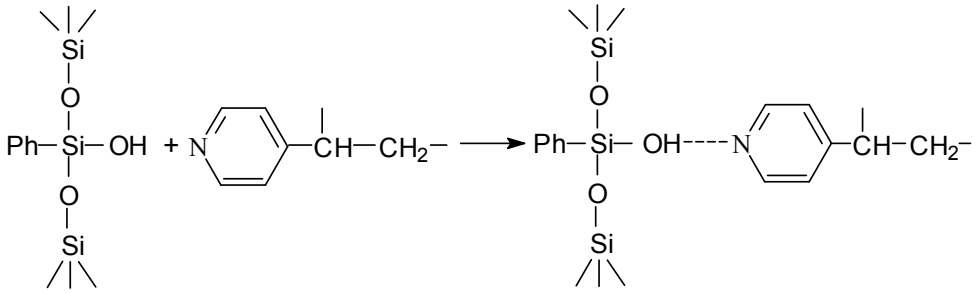
Как и следовало ожидать, по аналогии с полифенилсилсесквиоксаном, синтезированные композиты характеризуются невысокой теплостойкостью. Температуры их плавления лежат в интервале 73-125 °C. Но, в отличие от полифенилсилсесквиоксана, полученные нами соединения мало растворимы в воде и в органических растворителях, что свидетельствует о более сшитой структуре кремнийорганического каркаса композита в сравнении с индивидуальным кремнийорганическим гомополимером.

В ИК спектрах рассматриваемых кремнекомпозитов наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний группировок Si-O-Si (1050 $см^{-1}$), смещенная в высокочастотную область, относительно аналогичной полосы в спектре полифенилсилсесквиоксана (1017 $см^{-1}$). Широкая полоса в области 2500-2600 $см^{-1}$ (для композитов ФТХС с ПВСП и ПВП) отвечает валентным колебаниям протонированного пиридинового атома азота. Для композитов $C_6H_5SiO_{1.5}$:ПМВП и $C_6H_5SiO_{1.5}$:ПВИ такие полосы не проявляются, что может быть связано с низким содержанием N-содержащего полимера в составе продукта (табл. 7). Эти же колебания протонированного атома азота в ИК спектрах

композитов $C_6H_5SiO_{1.5}$:ПМВП и $C_6H_5SiO_{1.5}$:ПВИ проявляются в виде полос в области 1550-1580 $см^{-1}$.

В ПМР спектре продукта на основе ФТХС и ПВСП имеется сигнал, отвечающий по химическому сдвигу (в области δ 7.2 – 8.2 м.д.) ароматическим протонам как фенильного радикала, так и протонам пиридинового кольца. Поэтому однозначно установить наличие в анализируемом образце звеньев 4-винилпиридина и полифенилсилсесквиоксана невозможно. Следует отметить, что некоторая «размытость» и форма сигналов позволяет отнести анализируемый образец к полимерным веществам.

Взаимодействие между полисилсесквиоксановым ядром и азотистым полиоснованием, вероятно, может являться результатом возникновения водородной связи между пиридиновым атомом азота ароматического кольца и атомами водорода остаточных силанольных групп (вследствие неполного гидролиза ФТХС) полисилсесквиоксана. Принципиальный путь такого процесса на примере ПВСП отображает схема 4:



(4)

Подтверждением возможности такого взаимодействия служит отсутствие в ИК спектрах сополимеров ФТХС с ПВИ и ПМВП полос поглощения, характеризующих валентные колебания протонированного пиридинового атома азота.

3. Возможности практического использования полученных композитов

3.1. Электропроводность материалов на основе синтезированных полимерных систем

Перспективность использования продуктов золь-гель синтеза с участием алкоксисиланов и ионогенных органических полимеров для получения протонообменных мембран побудили нас к исследованию транспортных свойств продуктов, на основе полученных композитов.

Исследование преследовало целью выявление влияния кремниевого блока композитов на протонообменные свойства формируемых мембран. Для более корректной оценки такого влияния первоначально осуществлено определение удельной электрической проводимости исследованных нами полимерных систем, не содержащих кремниевого блока.

Формирование мембран проводили из растворов полимеров и сополимеров в ДМФА. Для повышения эластичности мембран к исходному раствору (со)полимера добавляли пленкообразователь – поливинилбутираль. Активацию

поверхности, после высушивания и термической обработки пленок при 110 °С, осуществляли допированием сформированных мембран растворами ортофосфорной кислоты. Электропроводность пленок измеряли методом комплексного импеданса в изотермическом режиме.

Таблица 8

Протонная проводимость полимерных мембран на основе гомополимеров и сополимеров

№ п/п	Основа мембраны (полимер, состав сополимера)	Удельная проводимость*, См·см$^{-1}$
1.	ПВП	$2.8 \cdot 10^{-5}$
2.	ПМВП	$6.7 \cdot 10^{-5}$
3.	МВП:ВХ (80:20 мол. %)	$9.1 \cdot 10^{-3}$
4.	МВП:ВХ (90:10 мол. %)	$6.7 \cdot 10^{-3}$
5.	МВП:ВА (67:33 мол. %)	$5.5 \cdot 10^{-5}$
6.	ВП:ВТГИ (91: 9 мол. %)	$2.2 \cdot 10^{-4}$
7.	ВП:ВТГИ (76:24 мол. %)	$3.5 \cdot 10^{-5}$
8.	ВП:ВТГИ (14:86 мол. %)	$3.0 \cdot 10^{-5}$
9.	ВП:ВА (80:20 мол. %)	$1.8 \cdot 10^{-5}$

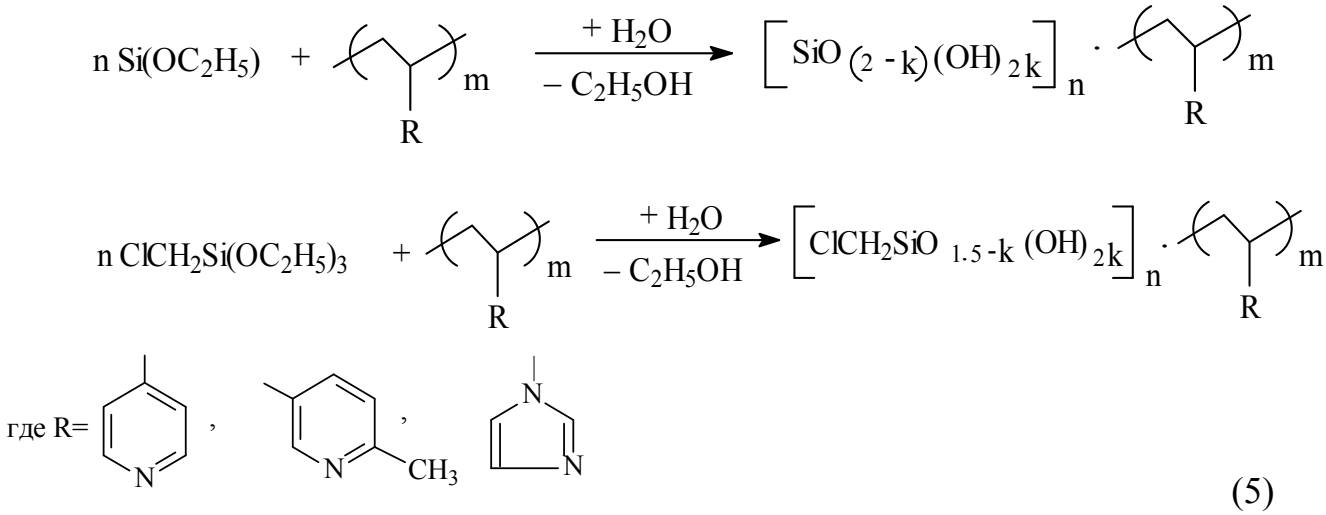
Результаты, полученные для сополимеров ВП с ВТГИ, свидетельствуют о повышении электропроводности при увеличении доли ВП в составе сополимера (табл.8).

Полученные результаты (табл. 8) свидетельствуют, что электрическая проводимость полимерных мембран на основе гомополимеров и сополимеров может быть оценена как недостаточно высокая.

Повышения электрической проводимости мембран предполагалось добиться при формировании пленок на основе изученных гибридных композитов.

Из числа исследованных полимерных систем для этого оказались пригодными только композиты на основе алкоксисиланов. Регулирование скорости автокаталитического процесса гидролитической поликонденсации трихлорсиланов представляет собой чрезвычайно сложную и, в некоторых случаях, неразрешимую задачу.

Получение исходных растворов композитов, предназначенных для формирования полимерных пленок, осуществляли путем гидролиза алкоксисиланов (ТЭОС, ХМТЭС, АПТЭС) в присутствии (со)полимеров из водно-спиртовых растворов в отсутствие катализатора (щелочного или кислотного). Продукты такого процесса представляли собой гидролизат, состоящий из полиорганилсилоксанов, содержащих значительное число свободных силанольных групп (схема 5):



(5)

Представленные в табл. 9 данные, убедительно иллюстрируют общее повышение электропроводности пленок на основе композитов в сравнении с пленками на основе гомополимеров и сополимеров.

Таблица 9

Протонная проводимость полимерных мембран на основе композитов

№ п/п	Состав композита (мольное соотношение компонентов)	Удельная проводимость, См/см
1.	SiO_2 : ПВП (1 : 19)	$5.6 \cdot 10^{-3}$
2.	SiO_2 : ПМВП (1 : 19)	$2.0 \cdot 10^{-2}$
3.	$C1CH_3SiO_{1.5}$: ПВП (1 : 19)	$7.6 \cdot 10^{-4}$
4.	$C1CH_3SiO_{1.5}$: ПМВП (1 : 19)	$3.0 \cdot 10^{-4}$
5.	SiO_2 : МВП-ВХ (1 : 19)	$1.2 \cdot 10^{-3}$
6.	SiO_2 : МВП-ВХ (1 : 13)	$8.5 \cdot 10^{-3}$
7.	SiO_2 : МВП-ВХ (1 : 9)	$4.0 \cdot 10^{-2}$
8.	SiO_2 : МВП-ВА (1 : 19)	$1.0 \cdot 10^{-2}$
9.	SiO_2 : ВП-ВТГИ (1 : 19)	$1.1 \cdot 10^{-3}$
10.	SiO_2 : ВП-ВТГИ (1 : 13)	$1.7 \cdot 10^{-3}$

Более высокие значения удельной проводимости обнаруживают полимерные пленки, включающие фрагменты МВП. Повышение содержания кремниевого блока в составе пленки, рассмотренное на примере системы SiO_2 : сополимер МВП:ВХ (№№ 5-7, табл. 9), свидетельствуют о повышении электропроводности при увеличении содержания SiO_2 в композите.

Косвенным подтверждением определяющей роли кремниевого блока в достижении высокой протонной проводимости являются данные, обнаруженные для мембран на основе ТЭОС и сополимеров ВП-ВТГИ. Достаточно высокая транспортная активность этих образцов (№№ 9,10, табл. 9) при отсутствии отчетливо выраженного основного центра может быть связана, главным образом, с присутствием в его составе кремниевого блока.

Таким образом, изученные сополимеры и композиты являются материалами, представляющими интерес при создании протонообменных мембран для водородно-воздушных топливных элементов.

3.2. Адсорбционная активность композитов по отношению к ионам благородных металлов

Сохранение функциональных свойств азотистых полиоснований в составе композитов подтверждается исследованием сорбционной активности композитов, которая изучена по отношению к ионам Ag^+ в растворах азотной кислоты и ионам Au (III), Pd (II), Pt (IV) в растворах соляной кислоты, где эти металлы присутствуют в виде ацидокомплексов состава $[AuCl_4]^-$, $[PdCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Рассчитанные на основании изотерм сорбции значения статических сорбционных емкостей (ССЕ) и коэффициентов межфазного распределения (D) свидетельствуют, что наибольшую сорбционную активность изученные композиты проявляют по отношению к ионам платины (IV). Так, например, ССЕ и D для композита SiO_2:ПВИ составили соответственно 760 мг/г и 20500 $см^3$/г; $C1CH_2SiO_{1.5}$: ПВП – 580 мг/г и 3750 $см^3$/г; $CH_3SiO_{1.5}$: ПВИ – 1280 мг/г и 1570 $см^3$/г. Это согласуется со способностью хлорид-ионов платины (IV) образовывать более устойчивые комплексы с N-лигандами в сравнении с ионами Ag^+ и хлорид-ионами Pd (II) и Au (III). Аналогичная зависимость наблюдается для большинства известных N-функциональных комплексообразующих сорбентов, в том числе, кремнийсодержащих.

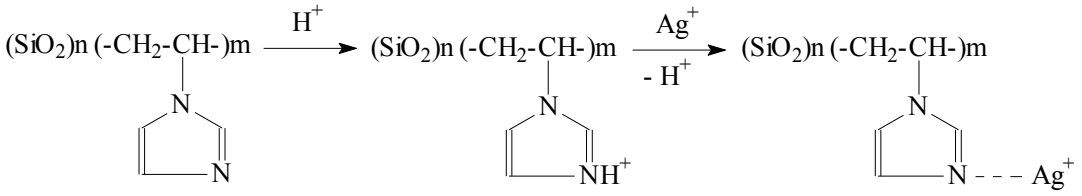
Заключение о природе взаимодействия ионов адсорбатов с химически-активными центрами исследуемых композитов делали на основании совокупности таких данных как pH потенциометрическое исследование равновесной системы композит – раствор до и после сорбции, характер влияния кислотности среды на степень извлечения металлов, элементный анализ и ИК спектральные исследования образцов композитов, насыщенных металлами, а также путем сопоставления полученных данных с литературными, касающимися органических и кремнийорганических полимеров с подобными функциональными группировками.

Полученные в результате потенциометрического титрования данные указывают на повышение кислотности среды в процессе извлечения металлов композитами, в состав которых входят полимерные основания (ПВИ, ПВСП, ПВМП). Это может быть связано с депротонированием пиридиновых атомов азота в результате образования координационной связи с атомами благородных металлов в соответствии со схемами 6-8. В результате обмена лигандов, координационное число Au, Pd и Pt при этом, очевидно, остается неизменным.

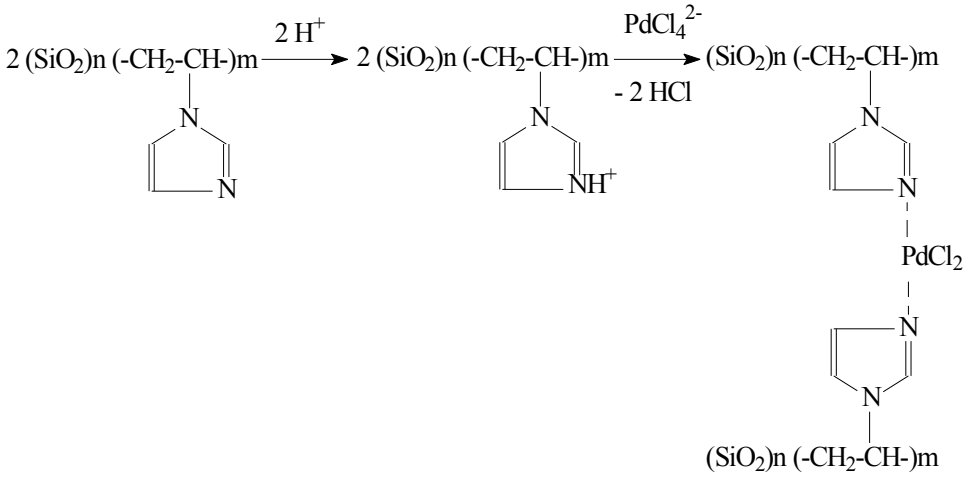
Возможность координации хлоридных комплексов металла одновременно с двумя гетероциклическими фрагментами подтверждается исследованием форм вхождения ионов благородных металлов в полимерную матрицу композита, осуществленным на основе результатов элементного анализа насыщенных металлами композитов. В процессе сорбции ацидокомплексов Au, Pd и Pt из

слабосолянокислых растворов (pH = 4) для всех металлов наблюдается замещение более одного атома хлора, что согласуется с рассмотренным изменением pH в процессе сорбции. Увеличение концентрации соляной кислоты в растворе способствует повышению устойчивости галогенидных комплексов Au, Pd и Pt и приводит к увеличению количества координированных атомов хлора в твердой фазе.

Подтверждением высказанных представлений служит появление в ИК спектрах композитов, насыщенных металлами, полос в области 400-300 см$^{-1}$, однозначно свидетельствующих об образование связи металл-азот в твердой фазе.

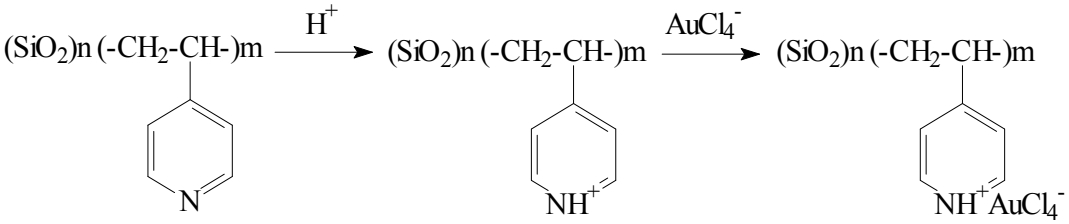


(6)



(7)

Представленные суждения не противоречат известной анионообменной активности сорбционных материалов, содержащих пиридиновые атомы азота (схема 8):



(8)

В соответствии со схемами 6-8, изученные нами гибридные композиты являются комплексообразующими амфолитами, что совпадает с результатами исследований сорбционных материалов, содержащих подобные функциональные группировки.

ВЫВОДЫ

1. Исследована радикальная сополимеризация 1-винилпиразола с 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом и винилацетатом, а также 2-метил-5-винилпиридина с винилхлоридом и винилацетатом. Установлено, что 1-винилпиразол и 2-метил-5-винилпиридин в радикальной сополимеризации проявляют более высокую реакционную способность, чем их сомономеры.
2. Золь-гель процесс с участием кремнийорганических мономеров (тетраэтокси-, хлорметилтриэтокси-, 3-аминопропилтриэтоксисилан, метилтрихлор- и фенилтрихлорсилан) и поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений (поли-1-винилпиразола, поли-1-винилимидазол, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин) приводит к образованию нерастворимых в воде и органических растворителях гибридных композитов.
3. Процесс синтеза гибридных композитов сопровождается гидролитической поликонденсацией кремнийорганических мономеров, результатом чего является формирование вторичных полимерных сеток сшитых полиорганилсилсесквиоксанов в матрице органического полимера.
4. Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в присутствии поливинильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений в щелочной среде приводит к образованию композитов, обогащенных кремниевым полимером, обладающих высокой термической и химической стабильностью. Осуществление золь-гель синтеза с участием алкоксисиланов в отсутствии щелочного катализа сопровождается понижением скорости процесса и уменьшением содержания кремниевого блока в составе образующихся композитов.
5. Исследование строения композитов методами ИК спектроскопии и электронной микроскопии позволило предположить, что процесс перехода золя в гель приводит к формированию полувзаимопроникающих полимерных сеток, дополнительным фактором стабилизации которых является образование водородных связей между пиридиновыми атомами азота органического блока и остаточными силанольными группами кремниевого блока композитов.
6. Синтезированные гибридные композиты проявляют высокую сорбционную активность по отношению к ионам Ag^+ и хлорокомплексам Au (III), Pd (II), Pt (IV) в кислых растворах. Значения статических сорбционных емкостей по этим металлам достигают 1280 мг/г. Показано, что сорбция благородных металлов является результатом образования в фазе композитов прочных ионно-координированных комплексов.
7. Полимерные пленки на основе полученных гибридных композитов обладают свойствами протонпроводящих материалов, значения удельной электропроводности которых достигает $4.0 \cdot 10^{-2}$ См/см. Установлено, что введение кремниевого блока в состав композита влечет за собой повышение протонной проводимости полимерных пленок.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С**., Сафронов А.П., Воронков М.Г. Сополимеры на основе продуктов гидролиза тетраэтоксисилана с поли-N-винилазолами и поливинилпиридинами // Журнал прикладной химии. – 2007. – Т.80, № 8. – С. 1346-1349.
2. Шаглаева Н.С., Пожидаев Ю.Н Лебедева О.В., Султангареев Р.Г., **Бочкарева С.С**., Еськова Л.А. Органо-неорганические композиты на основе тетраэтоксисилана и азотистых полиоснований // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 3. – С. 406-409.
3. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С**., Шаглаева Н.С., Морозова Л.В., Воронков М.Г. Гибридные нанокомпозиты: полихлорметил-, полиметил-, полифенилсилсесквиоксан – азотистое основание // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, Вып. 10. – С. 1716-1720.
4. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С.**, Шаглаева Н.С., Воронков М.Г. Полимерные системы на основе азотистых оснований и кремнийорганических соединений // Перспективные материалы. – 2008. – Ч. 2, № 6 (спецвыпуск). – С. 268-270.
5. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Султангареев Р.Г., Поздняков А.С., **Бочкарева С.С.**, Орхокова Е.А., Шаглаева Н.С. Полимерные электролиты на основе винилпиридинов // Журнал прикладной химии. – 2009. – Т. 82, № 11. – С. 1869-1873.
6. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., **Бочкарева С.С.** Полимерные электролиты на основе азотистых оснований // Химическая технология. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 20-25.
7. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., **Бочкарева С.С.**, Еськова Л.А. Сополимеры на основе N-винилпиразола // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 1. – С. 128-132.
8. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., **Бочкарева С.С.**, Поздняков А.С., Шаглаева Н.С., Воронков М.Г. Органо-неорганические сополимеры на основе продуктов гидролиза тетраэтоксисилана с поли-N-винилазолами и поли-4-винилпиридином // Материалы докл. Всерос. научно-практ. конф. “Химия и химическая технология”. – Иркутск, 2006. – С. 20.
9. Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С.**, Воронков М.Г. Нанокомпозиты на основе кремнийорганических мономеров и азотистых полиоснований. Синтез и свойства // Материалы Всерос. конф. “От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии”. Ижевск: ИПМ УрО РАН. 2007. – С. 83.
10. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С.**, Шаглаева Н.С. Новые органо-неорганические многофункциональные нанокомпозиты // Тезисы докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.

“Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии”. – Москва, 2007. – С. 457.
11. Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С.**, Поздняков А.С., Сафронов А.П., Воронков М.Г. Нанокомпозиты на основе продуктов гидролиза хлорметилтриэтоксисилана и метилтрихлорсилана в присутствии азотистых оснований // Материалы XI Всерос. симп. с участием иностранных ученых. “Проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. – Москва-Клязьма, 2007. – С. 116.
12. **Бочкарева С.С.**, Шаглаева Н.С., Пожидаев Ю.Н. Сорбция благородных металлов сополимерами на основе тетраэтоксисилана и азотистых полиоснований // Материалы докл. научно-практ. конф., посвященной 100-летию со дня рождения профессора И.К. Скобеева. “Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств”. – Иркутск, 2007. – С. 180-182.
13. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., **Бочкарева С.С.**, Шаглаева Н.С. Наноструктурированные органо-неорганические полимерные материалы // Тезисы докладов Третьей всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2009. – Екатеринбург, 2009. – С. 677-678.
14. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., **Бочкарева С.С.** Наноструктурированные органо-неорганические полимерные электролиты // Материалы XIII Всерос. симп. с участием иностранных ученых. “Проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. – Москва-Клязьма, 2009. – С. 90.
15. **Бочкарева С.С.**, Шевелева Н.Н., Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С. Основность и структура органо-неорганических композитов // Тезисы докл. XIV Всерос. симп. “Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности”. – Москва, 2010. – С. 160.