

На правах рукописи

Быстрова Александра Валерьевна

**СЕТКИ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ: СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Специальность: 02.00.06 - высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2006

Работа выполнена в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН и на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

доктор химических наук
профессор, чл.-корр. РАН Музафаров Азиз Мансурович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук Баженов Сергей Леонидович,

доктор химических наук Чвалун Сергей Николаевич

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится 1 ноября 2006 года в 15-00 на заседании Диссертационного Совета Д.501.002.01 в Московском государственном университете по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, ауд. ЮФА .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 29.09.2006 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.501.002.01
в Московском государственном университете
кандидат физико-математических наук

Т.В. Лаптинская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Дендримеры (или каскадные полимеры) представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, сочетающих в себе свойства макромолекул и частиц. Молекулы дендримеров – сильно разветвленные, высокоупорядоченные, ациклические образования, построенные по закону ветвящегося дерева. Такие свойства, как наличие определенной формы и размеров, монодисперсность, управляемая функциональность и целый ряд других, делают их не только интересными объектами исследования, но и перспективными реагентами для получения новых полимерных систем.

Среди разнообразных дендримеров, синтезированных за последнее время, можно выделить карбосилановые дендримеры, которые обладают уникальным сочетанием свойств: высокой реакционной способностью функциональных групп и химической инертностью молекулярного скелета, что делает их подходящими объектами для широкого круга научных и прикладных исследований, создания на их основе новых материалов, обладающих структурной организацией на нанометровом уровне.

Как высокоорганизованные молекулярные системы, дендримеры перспективны в качестве исходных структурных элементов для построения регулярных сеток, которые могут найти применение в качестве подложек для катализаторов, ионообменных материалов, матриц для формирования металлических наночастиц.

Благодаря определенной форме и размерам дендримеры представляют интерес в качестве шаблонов. Дендример может быть зашит в сетку совместно с полимерной матрицей другой химической природы и затем удален химически или термически, что открывает перспективы получения материалов с монодисперсной нанопористой структурой, а также диэлектриков с низкой диэлектрической проницаемостью.

Другое перспективное направление использования сшитых систем на основе дендримеров – это получение тонких слоев. Важной особенностью монослоев на основе дендримеров является их калиброванная толщина, определяемая размером исходных дендримеров. Высокая функциональность и плотная глобулярная структура дендримеров позволяют предположить возможность использования таких слоев как покрытий, обладающих уникальными барьерными свойствами, модификаторов химической природы поверхности, химических сенсоров. Кроме того, изучение поведения дендримеров на поверхности обеспечивает получение новых данных об их физических и химических свойствах и особенностях взаимодействия с поверхностями различной природы.

Цель работы.

Целью данной диссертационной работы являлась разработка методов получения сеток на основе глобулярных объектов на примере функциональных производных карбосилановых дендримеров, включая:

- исследование свойств полученных сеток;
- использование гибридных сеток для получения нанопористых диэлектрических материалов с монодисперсной организацией пор;
- исследование упорядочения функциональных дендримеров на поверхностях различной природы.

Научная новизна результатов.

1. Разработаны два новых метода получения сеток из глобулярных высокофункциональных молекулярных объектов на примере дендримеров высоких генераций и сверхразветвленных полимеров. Получены два представительных ряда сеток на основе дендримеров с различными молекулярными параметрами, отличающихся по своей химической природе.
2. Впервые получены сетки на основе комбинации дендримеров различного размера и функциональности. Показано, что такой подход позволяет получить ненапряженные сетки, построенные из дендримерных субъединиц. Соотношение

дендримеров в этом случае является эффективным средством регулирования плотности формируемой сетки.

3. Получены новые модификации дендримеров с увеличенной неорганической составляющей перспективные для формирования нанопористых диэлектрических пленок.

4. Впервые показано, что при нанесении на поверхность функциональные карбосилановые дендримеры высоких генераций могут формировать слоистые структуры с фиксированной толщиной слоя, определяемой генерацией используемого дендримера.

Практическая значимость.

Полученные гибридные сетки, представляющие собой силсесквиоксановую матрицу в которой равномерно распределена дисперсная фаза карбосиланового дендримера, являются перспективными материалами для покрытий с низкой диэлектрической проницаемостью.

Тонкие пленки на основе дендримеров представляют интерес в качестве покрытий, обладающий высокими барьерными свойствами, модификаторов природы поверхности, химических сенсоров.

Апробация работы.

Результаты работы были доложены на 1-ом Европейском химическом конгрессе (Будапешт, Венгрия, 2006), на Европейской полимерной конференции EUROS-2006 (Гарньяно, Италия, 2006), на Европейском полимерном конгрессе (Москва, 2005), на 10-ой Всероссийской конференции “Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение” (Москва, 2005), на Всемирном полимерном конгрессе «Макро-2004» (Париж, Франция, 2004), на 3-ей Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2004» (Москва, 2004), на Международной конференции «Нанохимия: Новые подходы к созданию полимерных систем со специфическими свойствами» (Ташкент, Узбекистан,

2003), на 10-ой Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2003), на конференциях студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Дубна, 2002; Тверь, 2003; Солнечногорск, 2004).

Публикации.

По результатам данной диссертационной работы опубликованы 3 статьи и 9 тезисов докладов.

Структура и объем работы.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (152 наименования). Диссертация содержит 136 страниц текста, включая 59 рисунков и 23 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации обоснована актуальность темы исследований, отражены ее научная новизна и практическая значимость, сформулированы цели и задачи работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по тематике работы и состоит из четырех частей. Первая часть посвящена изложению основных сведений о дендримерах и сверхразветвленных полимерах. Во второй части рассматриваются сетки на основе дендримеров и их ближайшие аналоги – «сверхсшитый» полистирол и цеолиты. В третьей части обсуждаются результаты работ по использованию дендримеров в качестве шаблонов. Четвертая часть посвящена описанию работ по получению монослоев и тонких пленок на основе дендримеров и областей их возможного применения.

Во второй главе описаны методики синтеза и приготовления образцов и физические методы, используемые в работе.

В третьей главе представлены оригинальные результаты исследований по теме диссертации. Она состоит из пяти разделов, краткое содержание которых представлено ниже.

В первом разделе описано получение функциональных производных карбосилановых дендримеров, на основе которых в дальнейшем были получены исследуемые сетки.

Во втором разделе описаны два подхода к синтезу сеток на основе дендримеров: гомофункциональный и гетерофункциональный.

В первом случае сетки получали реакцией гидролитической конденсации в уксусной кислоте из дендримеров 7^{ой} генерации с различным количеством функциональных этоксигрупп.

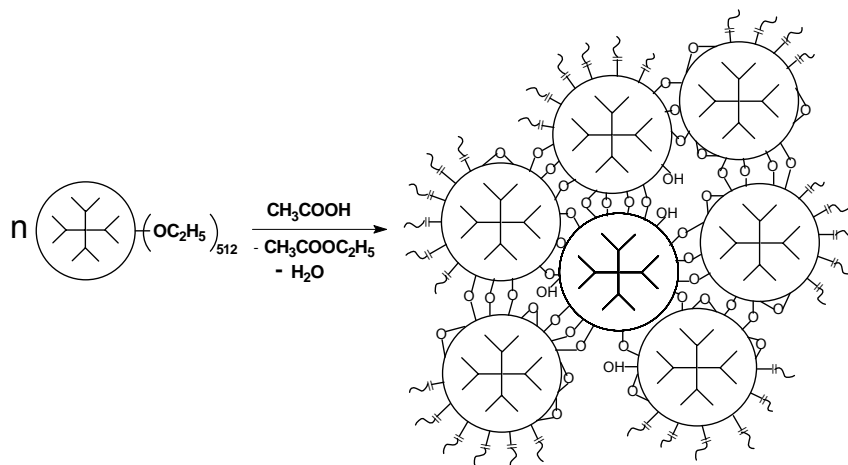


Рис. 1. Схема получения сетки на основе дендримера $Si_{509}^{512}(OC_2H_5)$

В этом случае уксусная кислота играет роль активной среды, то есть она является одновременно и реагентом, и растворителем. Результатом взаимодействия уксусной кислоты с алкоксигруппами является формирование силоксановых связей, которое сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов: этилацетата, этанола и воды. Конверсия исходных этоксигрупп была рассчитана из содержания этанола и этилацетата в реакционной смеси, которое определялось по данным ЯМР-спектров низкомолекулярной части. Для всех полученных сеток конверсия функциональных групп составила около 70%

(Таблица 1). Высокий процент гель-фракции во всех случаях свидетельствует о том, что практически все дендримеры оказались вовлечены в образование сетки. Полученные сетки представляли собой белые хрупкие порошки, хорошо смачиваемые органическими растворителями.

Таблица 1. Условия получения и характеристики сеток гибридного типа

исходное соединение	образец сетки	условия получения	конверсия функциональных групп, %	доля нерастворимой части, %	$\alpha = m_{\text{набух.}}/m_{\text{сух.}}$	
					о-ксилол	метанол
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 ⁵¹² -3	укс. к-та, 3%	70.6	94.6	1.90	1.67
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 ⁵¹² -10	укс. к-та, 10%	75.9	94.2	1.98	1.62
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 ⁵¹² -25	укс. к-та, 25%	81.1	95.1	1.70	1.59
$\text{Si}_{509}^{256}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 ²⁵⁶ -25	укс. к-та, 25%	69.7	92.3	2.83	1.86
$\text{Si}_{509}^{256}(\text{OC}_2\text{H}_5)$	G7 ²⁵⁶ -50	укс. к-та, 50%	>70*	94.2	1.59	1.09
$\text{Si}_{381}^{128}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{128}(\text{All})$	-	укс. к-та – толуол (1:1), 25%	>90*	-	-	-
$\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$	-	укс. к-та – толуол (1:1), 25%	>90*	-	-	-
$\text{Si}_{279}^{26}(\text{OC}_2\text{H}_5)^{230}(\text{All})$	G7 ²⁶ -50	укс. к-та – толуол (1:1), 50%	72.4	86.5	-	-
$\text{Si}_{509}^{512}(\text{Cl})$	G7 ⁵¹² (Cl)	в блоке	>90*	-	1.12	1.03

* Конверсию качественно определяли по данным спектроскопии ЯМР и ИК.

Таким образом, метод контролируемой гидролитической поликонденсации позволил провести реакцию сшивания с высокой и контролируемой конверсией функциональных групп, однако, соотношение внутри и межмолекулярных реакций оставалось в этом случае за рамками возможностей метода.

В связи с тем, что соотношение внутри- и межмолекулярных реакций играет важную роль в процессах формирования сетки, была поставлена задача – получить ряд сеток, исключив возможность внутримолекулярной циклизации, связанной с высокой функциональностью дендримеров и неизбежной при формировании сетки из дендримеров с одноименными функциональными группами. Для решения этой задачи был предложен новый способ получения сеток из двух дендримеров

различных генераций с различными функциональными группами. При этом, меняя соотношение между дендримерами можно легко регулировать степень сшивки и соответственно количество остаточных функциональных групп. Сетки $n(G2)/(G6)$ (где n – молярное соотношение между $G2$ и $G6$), исключая процессы внутримолекулярного циклообразования, были синтезированы по реакции гидросилилирования между дендримерами шестой генерации с аллильными функциональными группами $G6(All)$ и дендримерами второй генерации с гидридными функциональностями $G2(H)$ в толуоле или в блоке при различных соотношениях дендримеров (рис. 2).

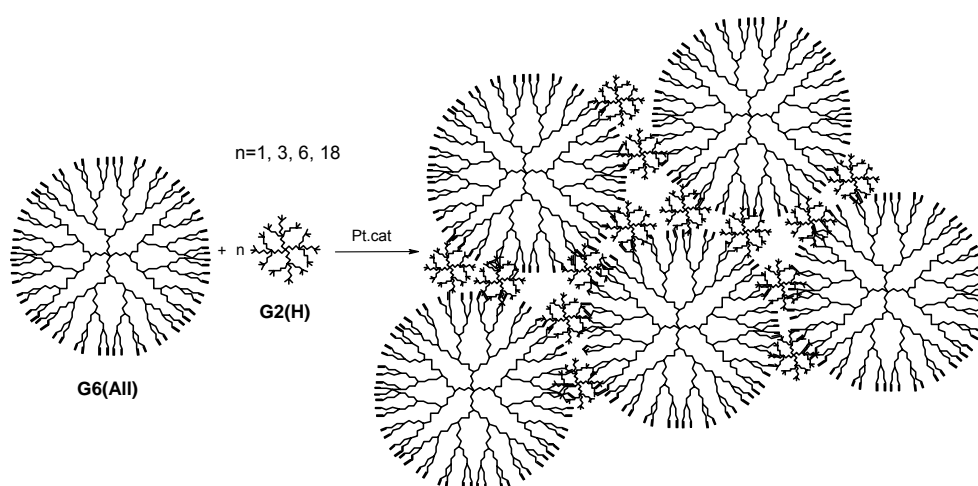


Рис. 2. Синтез сеток $n(G2)/(G6)$

Для сравнения с вышеописанными сетками аналогичным образом были синтезированы образцы из дендримера $G6(All)$ и линейного дифункционального сшивающего агента тетраметилдисилоксана.

Условия синтеза и характеристики полученных образцов представлены в таблице 2. Все образцы представляли собой прозрачные гели за исключением $(G2)/(G6)$. В последнем случае был получен полностью растворимый продукт с широким молекулярно-массовым распределением, что свидетельствует о том, что дендример $G2(H)$ работает как дифункциональный реагент по отношению к дендримерам 6^{ой} генерации, в противном случае при таких условиях получился бы сшитый продукт, так как количество функциональных групп вполне достаточно

для образования сетки. Благодаря малому размеру и дендритной структуре дендимер G2(H) с одной стороны не может быть разветвляющим центром для дендимеров G6(All) (что подтверждается отсутствием гелеобразования), с другой стороны не может использовать все функции на одном аллильном дендимере (в таком случае не был бы получен высокомолекулярный продукт) и, таким образом, в данном случае является идеальным «дифункциональным» сшивающим агентом, позволяющим избежать циклизации в системе.

Таблица 2. Условия синтеза и характеристики сеток, полученных гетерофункциональной конденсацией

образец	условия синтеза	нерастворимая часть, %	$\alpha = m_{\text{наб.}}/m_{\text{сух.}}$	
			толуол	метанол
18(G2)/(G6)	толуол, 30%	98	1.40	1.12
6(G2)/(G6)	толуол, 30%	99	1.77	1.01
6(G2)/(G6)	в блоке	96	1.38	–
3(G2)/(G6)	толуол, 30%	100	1.99	–
(G2)/(G6)	толуол, 30%	0	–	–
36(TMDS)/(G6)	толуол, 30%	95	3.03	1.01
36(TMDS)/(G6)	в блоке	98	1.62	1.01

Третий раздел посвящен исследованию свойств полученных сеток.

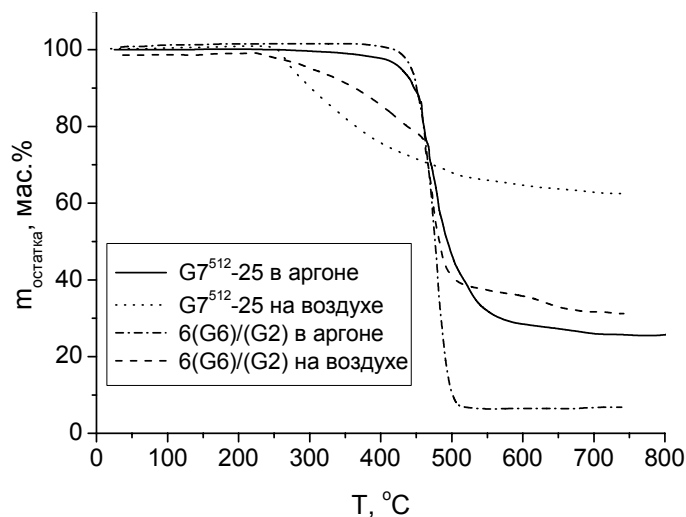


Рис. 3. Термогравиметрические кривые полученных сеток на воздухе и в аргоне

На рисунке 3 представлены термогравиметрические кривые сеток на воздухе и в аргоне. Из приведенных данных видно, что сетки стабильны в широком интервале температур (до 250 °C на воздухе и до 470 °C в инертной атмосфере). Деструкция гибридных сеток на воздухе протекает в 2 этапа. Первая резкая

ступень наблюдается в области 250-300 °С, а вторая, менее четко выраженная, находится в области 470-500 °С. При дальнейшем увеличении температуры масса образцов остается практически неизменной. При испытаниях в инертной среде наблюдается иная картина, деструкция протекает преимущественно в один этап в области 470-500 °С, совпадающей с областью второй ступени потери массы на воздухе. Это позволяет отнести первый этап термодеструкции на воздухе исключительно к процессам окисления. Так же как и в случае гибридных сеток, деструкция чисто карбосилановых сеток на воздухе протекает в два этапа, на этот раз четко выраженных. Потери массы на первом этапе примерно одинаковы, однако в целом масса керамического остатка уменьшилась с 60 до 40%, что очевидно связано с отсутствием в данных сетках силоксановой составляющей, не разрушающейся при таких температурах. По той же причине наблюдается увеличение потери массы при термодеструкции в аргоне с 70 до 95%. Последнее обстоятельство особенно важно, поскольку демонстрирует роль именно силоксановых сшивок между дендримерами, которые не разрушаются в ходе деструкции в отличие от карбосилановых. Этот факт подтверждает возможность направленной термодеструкции карбосилановых ядер в метилсилсесквиоксановой матрице для получения нанопористых материалов.

Изучение поведения сетки в присутствии растворителей различного качества позволило получить важную информацию относительно специфики ее внутренней организации. В качестве термодинамически хорошего растворителя были выбраны о-ксилол и толуол, а в качестве термодинамически бедного метанол.

Как видно из приведенных результатов (таблица 1), степени набухания гибридных сеток в метаноле и о-ксилоле практически для всех образцов мало отличаются друг от друга, что говорит о необычном механизме набухания, не свойственном классическим полимерным сеткам. В процессе формирования сетки дендример находится в набухом состоянии. Образование сетки фиксирует эту конформацию, и после удаления растворителя дендример не может сколлапсировать. Таким образом, внутри дендримера формируется энергетически

неравновесная поверхность, на которой отсутствует адсорбционный слой и площадь которой не может уменьшиться в связи с тем, что конформация дендримера прочно закреплена сшивками по периферии. Для уменьшения избыточной энергии поверхности дендример взаимодействует не только с растворителем, к которому у него имеется сродство, но и с термодинамически невыгодным растворителем.

Результаты, полученные для второй серии сеток, выглядят более традиционно, что является следствием их гомогенной, ненапряженной структуры (таблица 2). Степень набухания увеличивается с уменьшением содержания дендримера G2(H) и значительно увеличивается при переходе от G2(H) к ТМДС. Как было показано выше, G2(H) сшивает только два дендримера G6(All), так же как и ТМДС, однако как следует из данных набухания сетки 36(TMDS)/(G6), она является гораздо менее плотно сшитой, чем 6(G2)/(G6), несмотря на то, что последняя формально имеет меньше сшивающих компонентов, что дает нам право предположить, что значительная часть ТМДС расходуется на реакцию циклизации на одном дендримере. Доля ТМДС, расходуемого на реакции циклизации, естественно снижается в случае реакции в блоке, и, как следствие, падает степень набухания получаемой сетки. Тенденция уменьшения степени набухания при переходе от реакции в растворе к реакции в блоке справедлива также и для полностью дендримерных сеток, однако выражена заметно слабее. То есть комбинация двух дендримеров при формировании сетки позволяет формировать сетку с более однородной структурой.

Как и следовало ожидать, данные сетки не набухают в термодинамически бедном растворителе для исходных дендримеров – метаноле – исключая наиболее густосшитый образец 18(G2)/(G6), проявляющий небольшое набухание, возможно объясняемое теми же причинами, что и для первой серии сеток.

На рисунке 4 приведены кривые малоуглового рассеяния исследованных образцов.

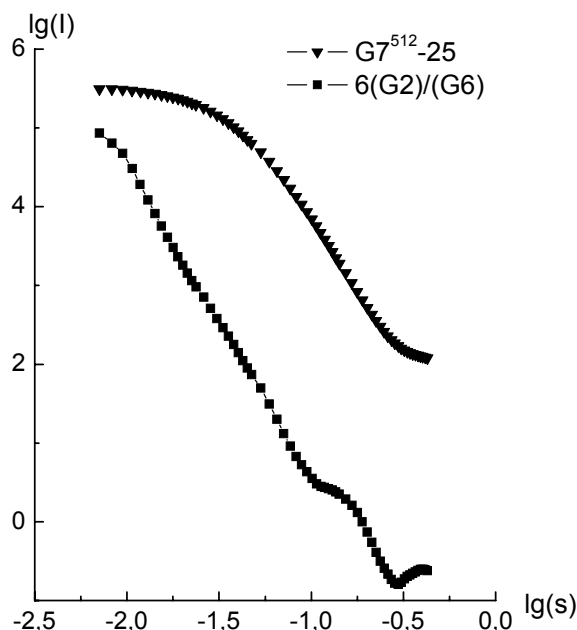


Рис. 4. Кривые малоуглового рассеяния образцов $G7^{512-25}$ и $6(G2)/(G6)$

Образец $G7^{512-25}$ обнаружил интенсивное малоугловое рассеяние, которое изменяется в широком динамическом диапазоне при изменении угла рассеяния. Было установлено, что пропитка (уменьшение фазового контраста) исследуемого образца такими жидкостями, как гексан и толуол, сохраняет общую форму кривой малоуглового рассеяния и сопровождается уменьшением интенсивности рассеяния более чем на два десятичных порядка. На основании проведенных исследований было сделано заключение о том, что исследуемый образец представляет собой гетерогенную пористую полимерную систему. Значение максимального радиуса инерции R_g рассеивающих областей, оцененное из начальных участков кривых рассеяния в приближении Гинье $I(s) = I(0)e^{-s^2 R_g^2/3}$, составило 53 \AA .

На кривой рассеяния образца $6(G2)/(G6)$ наблюдаются два интерференционных максимума, соответствующих периодическим рассеивающим системам с периодами 16 и 47 \AA . При пропитке образца гексаном характер и интенсивность рассеяния практически не меняются, однако максимумы на кривой сдвигаются в сторону больших значений периода рассеивающей системы, что говорит о равномерном объемном расширении системы при набухании без

искажения исходной структуры и разрыва структурных элементов, а также об отсутствии у образца выраженной пористой структуры.

В четвертом разделе рассматривается возможность использования дендримеров в качестве шаблонов для получения наноструктурированных материалов.

В работе были исследованы два подхода к получению материалов, в которых дендримеры-шаблоны равномерно распределены в полимерной матрице.

В рамках первого подхода был получен карбосилановый дендример со «стирильными» функциональными группировками, присоединенными к дендримеру через нестойкую связь Si-O-C, который был зашит в сетку радикальной сополимеризацией совместно с дивинилбензолом. Данный подход можно рассматривать как вариант реакционного введения молекулярных наночастиц в полимерную матрицу.

Для получения нанопористых материалов в работе представлен подход, предполагающий термическое разрушение дендримера-шаблона. Благодаря тому, что силоксановая связь гораздо более термостабильна, чем карбосилановое ядро дендримера, гибридные карбосилан-силоксановые сетки представляются очень перспективными в этом аспекте. Путем термического разложения карбосилановой части можно получить силоксановую сетку с однородно распределенными монодисперсными порами.

Для решения поставленной задачи был получен гибридный дендример с силсесквиоксанным внешним слоем (рис. 5), на основе которого гидролитической конденсацией в парах соляной кислоты были получены прозрачные пленки толщиной около 400 мкм.

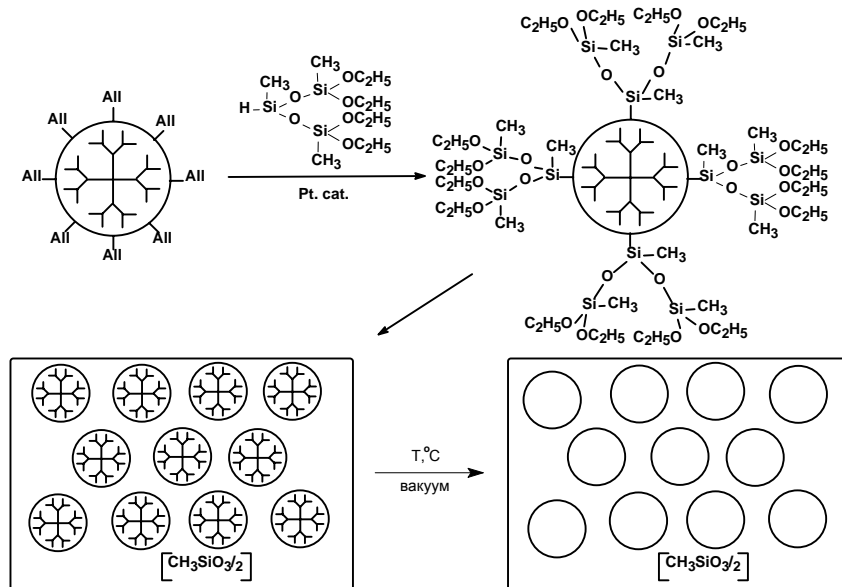


Рис. 5. Схема синтеза гибридного дендримера и сетки на его основе

На рисунке 6 представлены результаты термогравиметрического анализа образца полученной пленки, а также отдельно карбосиланового дендримера и полиметилсилсесквиоксана.

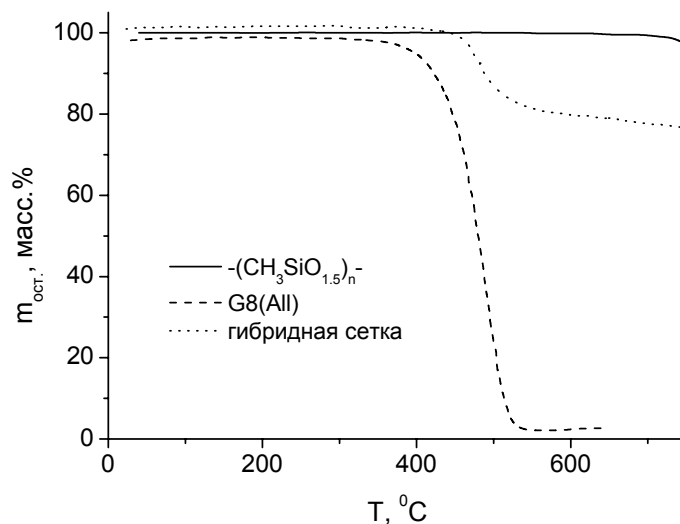


Рис. 6. Кривые ТГА метилсилсесквиоксана, карбосиланового дендримера и гибридной сетки в атмосфере аргона

Как видно из приведенных графиков, температуры начала потери массы для карбосиланового дендримера и метилсилсесквиоксана отличаются в достаточной

степени, чтобы иметь возможность выборочно деструктировать карбосилановую часть без разрушения метилсилсесквиоксанового скелета.

Образцы, полученные в результате медленного отжига исходных пленок при температуре до 500 °С, сохранили прозрачность, как видно из таблицы 3 содержание химических элементов в отожженном образце практически совпадает с рассчитанным для метилсилсесквиоксана, что подтверждает работоспособность предложенной схемы.

Таблица 3. Результаты элементного анализа гибридной сетки до и после отжига

Содержание химических элементов		Si	C	H	O (рассчитано по остатку)
до отжига	Найдено	35.86	35.84	7.12	21.18
	Рассчитано	35.07	37.36	7.54	20.04
после отжига	Найдено	42.55	17.80	4.92	34.73
	Рассчитано для метилсилсесквиоксана (CH ₃ SiO _{1.5})	41.85	17.89	4.51	35.76

Исследование сшитых пленок, полученных на основе гибридных дендримеров, до и после отжига методом МУРР показало значительное увеличение интенсивности рассеяния от периодической структуры с характерным размером около 20 Å, что подтверждает формирование однородной нанопористой структуры.

Пятый раздел посвящен получению монослоев и тонких пленок на основе дендримеров. Сферическая форма и фиксированный размер дендримеров должны способствовать их организации в хорошо упорядоченные слои. Специфической особенностью получения монослоев из дендримеров является возможность задать их толщину выбором размера дендримера, а поверхностные свойства типом и плотностью его концевых групп.

Исследовалось упорядочение функциональных карбосилановых дендримеров на поверхности слюды и кремния. В качестве объектов для исследования были выбраны карбосилановые дендримеры 7^{ой} генерации с метоксисилильными функциональными группами. Рассмотрено три способа получения тонких пленок – адсорбция дендримеров из раствора, нанесение из

раствора на вращающуюся подложку и метод Ленгмюра-Блоджетт. Полученные пленки были исследованы с помощью АСМ, эллипсометрии и методом измерений краевого угла.

С помощью первого метода путем подбора концентрации был получен монослой с покрытием поверхности около 85% (рис. 7) – достаточно высоким в сравнении с литературными данными.

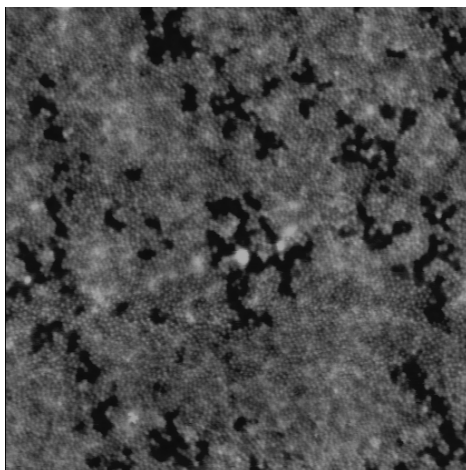


Рис. 7. Изображение АСМ монослоя, полученного адсорбцией из раствора; концентрация 1мг/мл, размер кадра 500 нм, контраст по вертикали 5 нм

Нанесением на вращающуюся подложку растворов различных концентраций был получен ряд образцов, изображения АСМ которых представлены на рисунке 8. Все образцы имеют ярко выраженную слоевую структуру. Обращает на себя внимание тот факт, что слои очень гладкие и имеют фиксированную толщину (около 4.7 нм), хорошо коррелирующую с размером дендримеров с учетом сжатия в вертикальной плоскости, которое наблюдается практически для всех дендримеров на поверхности, о чем широко упоминается в литературе. Исключением является первый слой, толщина которого по данным АСМ составляет всего 1.7 нм. Такая значительная разница может быть связана, во-первых, с существенным различием в жесткости подложки и дендримера, что провоцирует ошибку в измерениях, во-вторых, с более сильным взаимодействием дендримера с подложкой, ведущим к распластыванию дендримера на поверхности. Весьма вероятно, что имеют место оба перечисленных фактора.

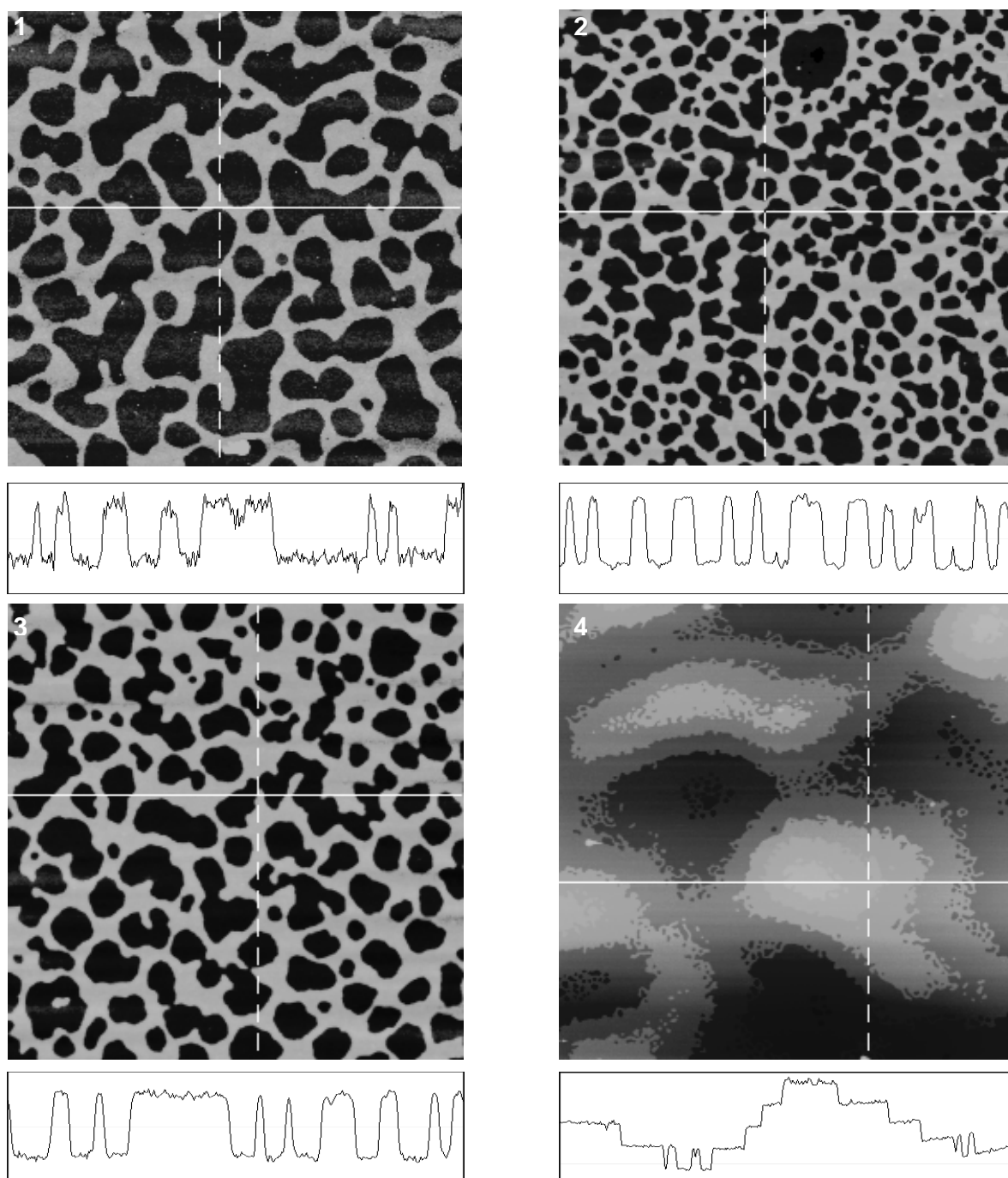


Рис. 8. АСМ изображения и профили высоты пленок, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку. Концентрация: 1 – 0.1 г/л, 2 – 0.5 г/л, 3 – 1 г/л, 4 – 2.5 г/л, размер кадра: 1, 2, 3 – 4 мкм, 4 – 32 мкм, контраст по вертикали: 1 – 3 нм, 2, 3 – 8 нм, 4 – 24 нм

В таблице 4 представлены измеренные характеристики полученных образцов, нужно отметить, что толщина пленки, измеренная с помощью эллипсометрии, линейно зависит от концентрации исходного раствора.

Таблица 4. Некоторые характеристики пленок, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку

концентрация раствора дендримера, мг/мл	толщина (эллипсометрия), нм	угол смачивания (H ₂ O), град.	толщина верхнего слоя (АСМ), нм
0.1	1.2	76.1±2.5	1.7±0.1
0.5	4.9	87.9±0.6	4.7±0.2
1	9.0	87.5±0.8	4.7±0.2
2.5	25.9	92.6±0.9	4.7±0.2
5	55.5	100.0±0.7	4.7±0.2

Метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), хотя и имеет определенные ограничения, связанные с размерами обрабатываемых поверхностей, по сравнению с вышеописанными методиками, но, во-первых, позволяет получать на поверхности практически идеальные монослои, которые могут использоваться в качестве эталонов для предыдущих подходов, а во-вторых, большинство ограничений, связанных с размерами обрабатываемых образцов, не имеют значения для большинства потенциальных применений. Благодаря низкой поверхностной энергии Si-O связей и частичному гидролизу метоксисилильных групп дендримеры с метоксисилильными функциональными группами G7(OMe) при нанесении их из раствора образуют на поверхности воды стабильные во времени монослои, характерная изотерма сжатия которых представлена на рисунке 9.

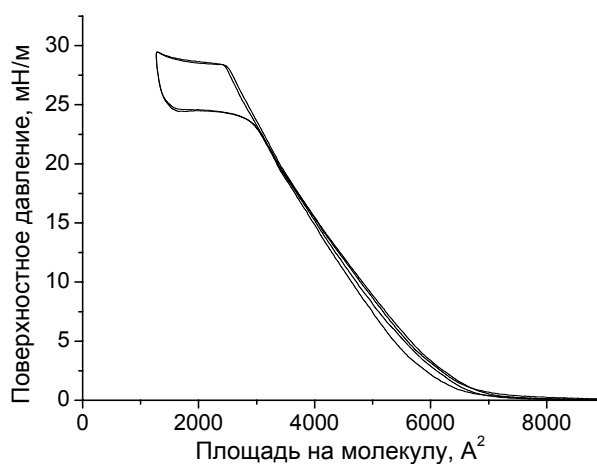


Рис. 9. Изотерма сжатия монослоя дендримера G7(OMe)

Полученные пленки, хотя и содержали некоторое количество дефектов, в целом, как это и следует из метода их получения, оказались наиболее совершенными. Покрытие поверхности составило около 90% (рис. 10).

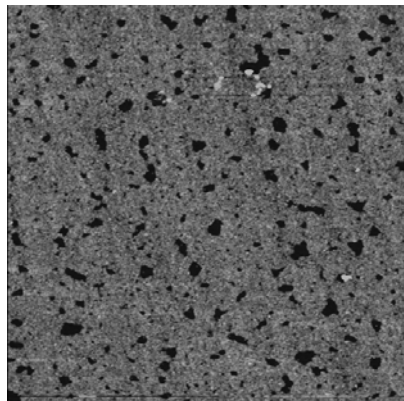


Рис. 10. Монослой дендримера G7(OH), полученный по методу ЛБ; размер кадра 4 мкм, контраст по вертикали 5 нм

Таким образом, сравнивая методы реакционного нанесения и нанесения на вращающуюся подложку с эталонным (ЛБ) можно отметить следующее: самые совершенные слои получены, как это видно из приведенных в разделе данных, при переносе предварительно организованных монослоев. Вместе с тем метод нанесения адсорбцией из раствора при очевидной простоте позволяет достигать за одну операцию практически аналогичного уровня покрытия поверхности. Формирование слоя путем нанесения на вращающуюся подложку, кроме того, что это простейший из методов, позволяет задавать толщину получаемых пленок концентрацией используемого раствора. То есть, для формирования пленок из дендримеров все использованные методы позволяют реализовать особенности функциональных дендримеров и имеют перспективы дальнейшего развития.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1. Получен ряд функциональных производных карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных полимеров, на основе которых можно осуществлять направленный дизайн густосшитых сеток, тонких слоев и гибридных наноматериалов.

2. Разработан метод получения густосшитых гибридных карбосилан-силоксановых полимерных сеток, на основе гидролитической поликонденсации алкоксипроизводных дендримеров и сверхразветвленных полимеров позволяющий контролировать конверсию функциональных групп, по выходу низкомолекулярных продуктов реакции поликонденсации.

3. В условиях, исключающих протекание процессов внутримолекулярного циклообразования, получены карбосилановые сетки на основе комбинации дендримеров высоких и низких генераций. Показано, что соотношение дендримеров в этом случае является эффективным средством регулирования плотности получаемой сетки.

4. На основании анализа результатов исследования полученных сеток комплексом физических методов выявлены принципиальные различия в уровне внутренних напряжений сеток полученных различными методами. Показано, что наиболее эффективным вариантом управления структурой сетки является исключение процессов внутримолекулярной циклизации.

5. Путем контролируемой деструкции карбосилановых дендримерных шаблонов, гомогенно распределенных по структуре сетки в процессе ее формирования из гибридных дендримерных структур с карбосилановым ядром и метилсилсесквиоксановой оболочкой, получены прозрачные нанопористые метилсилсесквиоксанные пленки.

6. Получены различными методами и исследованы с помощью АСМ и эллипсометрии моно- и мультислои дендримеров на кремниевых пластинах и слюде. Показано, что в зависимости от условий нанесения функциональные

дендримеры позволяют формировать слои в диапазоне от 2 до нескольких десятков нанометров.

Список публикаций по теме диссертации.

1. А.В. Быстрова, Е.А. Татарина, М.И. Бузин, А.М. Музафаров “Синтез сетчатых полимеров на основе функциональных карбосилановых дендримеров” // Высокомолек. Соед., Сер. А., 2005, том 47, №8, с. 1452–1460.

2. Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, В.Д. Мякушев, И.Б. Мешков, Н.В. Демченко, А.В. Быстрова, О.В. Лебедева, А.М. Музафаров “Синтез и изучение свойств гомологического ряда полиаллилкарбосилановых дендримеров и их нефункциональных аналогов” // Известия АН, Сер. хим., 2004, том 53, №11, с. 2484-2493.

3. A.V. Bystrova, E.A. Tatarinova, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov “Carbosilane Dendrimers Based Networks Design” // Proceedings of IUPAC World Polymer Congress MACRO 2004, 40th International Symposium on Macromolecules, Paris – France, July 4 – 9, 2004 // E-polymers, www.e-polymers.org/paris.

4. А.В. Быстрова, Е.А. Татарина, М.И. Бузин, Н.Г. Василенко, А.М. Музафаров “Исследование процессов формирования сеток на основе различных функциональных производных карбосилановых дендримеров” // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Казань: Казанский гос. ун-т им. В.И. Ульянова-Ленина, 2003. Вып. X. ч. 1. с. 13-16.

5. A.V. Bystrova, E.A. Tatarinova, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov “Carbosilane Dendrimer-Based Networks: Heterofunctional Approach” // 1st European Chemistry Congress, Budapest, Hungary, August 27-31, 2006, M-OC-11 (book of abstracts, p. 258).

6. A. Bystrova, E. Tatarinova, M. Buzin, A. Muzafarov “Functional Carbosilane Dendrimers as Templates for Nanoporous Materials” // European Polymer Congress 2005, Moscow, Russia, June 27- July 1, P3.4-4 (book of abstracts, p. 150).

7. А.В. Быстрова, Е.А. Татарина, Е.А. Водопьянов, М.И. Бузин, А.М. Музафаров “Сетки на основе карбосилановых дендримеров” // Десятая Всероссийская конференция “Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение”, Москва, 26-30 мая 2005 (сборник тезисов докладов, 2С8).

8. А.В. Быстрова “Получение сеток на основе двух различных поколений карбосилановых дендримеров” // VIII Конференция студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Солнечногорск, 16–17 сентября 2004 (сборник тезисов докладов, с. 13).

9. А.В. Быстрова, Е.А. Татарина, Е.А. Ребров, А.М. Музафаров “Карбосилановые дендримеры в качестве молекулярных шаблонов для нанопористых материалов” // III Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2004», Москва, 27 января – 1 февраля 2004 (сборник тезисов докладов, т. 2, с. 210).

10. A.V. Bystrova, E.A. Tatarinova, M.I. Buzin, A.M. Muzafarov, A.E. Chalykh “Synthesis and Investigation of Properties of Dendrimer-Based Networks” // International Conference "Nanochemistry: New Approaches to Creation of Polymer Systems with the Specific Properties", Tashkent, Uzbekistan, October 7-9, 2003 (book of abstracts, p. 139).

11. А.В. Быстрова “Исследование сеток на основе карбосилановых дендримеров и сверхразветвленных полимеров методом термогравиметрического анализа” // VII Конференция студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Тверь, 28-30 мая 2003 (сборник тезисов докладов, с. 11)

12. А.В. Быстрова “Регулярные сетки на основе сверхразветвленных поликарбосиланов. Синтез и изучение свойств” // VI Конференция студентов и аспирантов Учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, Дубна, 1-3 апреля 2002 (сборник тезисов докладов, с. 17)