

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

КАЛИНИНА АЛЕКСАНДРА АЛЕКСАНДРОВНА

**ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ
АЛКОКСИСИЛАНОВ – ОСНОВА БЕСХЛОРОЙ ПАРАДИГМЫ
ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКОНОВ**

1.4.7 – Высокомолекулярные соединения (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук, академик РАН
Музафаров Азиз Мансурович

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ	14
1 Парадигма «зеленой химии» в химии силиконов.....	14
1.1 Современное состояние исследований в области гидролитической поликонденсации функциональных силанов	14
1.2 Поликонденсация алкоксисиланов в присутствии карбоновых кислот	28
2 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как метод получения олигомеров и полимеров заданной структуры	33
2.1 Поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как селективный метод получения силоксанов линейной и циклической структуры	33
2.1.1 Влияние различных условий на селективность поликонденсации диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты	33
2.1.1.1 Влияние температуры и соотношения реагентов.....	37
2.1.1.2 Влияние порядка введения реагентов	40
2.1.1.3 Влияние добавок воды и спирта	41
2.1.1.4 Влияние добавок катализаторов	43
2.1.1.5 Влияние катализатора и обрывателя цепи	54
2.1.2 Методы селективного получения диорганосилоксанов линейного и циклического строения в гомофазных условиях активной среды	65
2.1.3 Методы регулирования молекулярной массы линейных α,ω -дигидроксиолигодиорганосилоксанов.....	70

2.2 Поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как контролируемый метод получения силоксановых связующих, сополимеров сложного состава и наногелей	77
2.2.1 Методы синтеза полиметилсилсесквиоксановых связующих	78
2.2.2 Методы синтеза полимеров сложного состава.....	89
2.2.3 Методы синтеза MQ-наногелей	94
3 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в неорганических средах. Возможности для управления структурой образующихся продуктов	103
3.1 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в угольной кислоте и под давлением	103
3.1.1 Методы получения линейных олигомеров	103
3.1.2 Методы получения гидрофункциональных метилсилоксановых олигомеров.....	117
3.1.3 Методы получения высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп	123
3.2 Гидролитическая поликонденсация метилтриметоксисилана под воздействием УЗ- и СВЧ-воздействий в качестве некаталитических методов активации процесса как метод получения высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп	130
4 Практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры	137
4.1 Антиструктурирующая добавка и гидрофункциональная гидрофобизирующая жидкость	138
4.2 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов.....	140
4.2.1 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве гидрофобизаторов	141

4.2.2	Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве пеногасителей.....	143
4.2.3	Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве связующих для древесно-стружечных плит.....	146
5	Экспериментальная часть.....	149
5.1	Материалы и оборудование.....	149
5.2	Методы исследования.....	150
5.3	Экспериментальные методики.....	151
5.3.1	Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как селективный метод получения силоксанов линейной и циклической структуры.....	151
5.3.2	Поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как контролируемый метод получения силоксановых связующих, сополимеров сложного состава и MQ-наногелей.....	163
5.3.3	Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в неорганических средах.....	170
5.3.4	Практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры.	178
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	182
	ВЫВОДЫ.....	184
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	187
	СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	188
	БЛАГОДАРНОСТИ.....	196
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	197
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	243

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Представленные в данной работе исследования проведены в рамках основного направления Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН - создания новых подходов к синтезу полиорганосилоксанов заданной структуры, основанных на принципах бесхлорной химии или третьего технологического уклада силиконов, в основе которого лежит прямой синтез алкоксисиланов и их переработка в кремнийорганические олигомеры и полимеры. Эта идеология нашла отражение в «Стратегии развития производства силиконов в России», утвержденного на XVI Андриановской конференции 2024 года. Данная стратегия подразумевает переход на новые бесхлорные методы получения силиконов и новые подходы к управления структурой кремнийорганических олигомеров и полимеров.

В рамках второго технологического уклада, основанного на использовании органохлорсиланов в качестве исходных реагентов, разработана вся номенклатура промышленных кремнийорганических продуктов – от широко известных герметиков и силиконовых резин до связующих, жидкостей, масел, основ смазок. На этом этапе регулирование свойств проводилось эмпирическими методами, что подразумевало использование каталитической перегруппировки, усреднения и оптимизации свойств по выходным характеристикам, в то время как современная тенденция заключается в целенаправленном управлении свойствами через контроль молекулярной структуры. В этом плане использование моно(натрийокси)органосилоксанов [1, 2¹, 3], 1,5-ди(натрийокси)-гексаорганотрисилоксанов [4, 5], активной среды [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13], новых методов гидролитической поликонденсации (ГПК) [14, 15, 16, 17, 18,

¹ Здесь и далее ссылки на основные работы автора по теме диссертации будут выделены полужирным начертанием

19] приводят к открытию этих материалов фактически заново [20]. Новые подходы открывают широкие перспективы практического применения, реализация которых требует системных исследований как в координатах структура-свойства для известных видов силиконов, так и при разработке принципиально новых систем для нетрадиционных областей применения.

Степень разработанности темы.

ГПК органохлорсиланов лежит в основе второго технологического уклада и является основным способом получения полиорганосилоксанов в промышленности, который характеризуется сложностью контроля за процессом, наличием солянокислых отходов и необходимостью использования дорогих коррозионностойких материалов и оборудования. Кроме того, разная реакционная способность органохлорсиланов в зависимости от функциональности и природы и строения органических заместителей у атома кремния приводит к сложности контроля образующейся структуры и в реакциях совместной ГПК требует каталитической перегруппировки продуктов гидролиза и усреднения параллельных партий [21]. Фактически контроль сводится к управлению брутто-параметрами процесса, обеспечивающих получение продуктов с определенными характеристиками согласно ТУ (вязкость, содержание летучих, содержание кремния и т.д.). Уровень контроля структуры, практически ограничен выбором состава мономеров. Переход от хлорсиланов на алкоксисиланы в качестве мономеров позволяет решить проблемы солянокислых отходов и делает процесс получения продукта более контролируемым, но не избавляет от стадии уравнивания состава и требует использования катализаторов для интенсификации процессов гидролиза и конденсации образующихся силанолов.

К началу данного исследования в литературе отсутствовали данные о ГПК алкоксисиланов в угольной кислоте, в нейтральных условиях под воздействием УЗ и СВЧ излучений. УЗИ находит свое применение в каталитических процессах ГПК алкоксисиланов, чаще всего тетра- и

трифункциональных в качестве диспергирующего устройства для формирования кремнеземных или силсесквиоксанных частиц определенного размера [22, 23], СВЧ – в каталитическом гидролизе алкоксисиланов для ускорения процессов и получения метилсилсесквиоксанов кубического строения [24].

К началу данного исследования было известно, что использование уксусной кислоты или ее солей в процессах ГПК органохлор- и алкоксисиланов позволяет более контролируемо проводить синтез полимеров и, в частности, нашло свое применение в промышленности при получении алкил(арил)силсесквиоксанов лестничной структуры [21]. Было выдвинуто предположение о возможности протекания поликонденсации алкоксисиланов с ацилсодержащими реагентами с промежуточным выделением воды в системе, но были предложены различные, противоречащие друг другу, механизмы ее образования [25, 26, 27, 28, 29, 30]. В 2009 году в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПИМ РАН был описан и доказан механизм взаимодействия избытка безводной уксусной кислоты с алкоксисиланами [6]. Именно этот метод был положен нами в основу третьего технологического уклада - бесхлорной химии силиконов.

Цель работы: разработка методов получения основных классов полиорганосилоксанов гидролитической поликонденсацией органоалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды и в неорганических средах, в том числе с некаталитическими методами активации процессов, в качестве научной основы производства силиконов на платформе третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов.

Задачи работы:

- направленный поиск эффективных инструментов управления структурой образующихся продуктов в условиях гомофазной поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, оценка возможностей метода для направленного синтеза циклических, линейных и разветвленных силоксанов различного состава;

- исследование ГПК алкоксисиланов в неорганических средах и разработка подходов к интенсификации ГПК алкоксисиланов в нейтральных условиях, оценка возможностей регулирования характеристик образующихся функциональных кремнийорганических олигомеров;

- демонстрация перспектив практического применения разработанных методов синтеза и синтезированных функциональных кремнийорганических олигомеров: жидкостей, каучуков, связующих и функциональных кремнийорганических олигомеров, а также MQ-сополимеров с различными молекулярными параметрами.

Научная новизна полученных результатов.

Впервые в рамках концепции активной среды разработаны селективные «one-pot» методы получения циклосилоксанов, разветвленных и линейных полисилоксанов, кремнийорганических связующих, жидких каучуков, функциональных жидкостей, позволяющие добиться количественных выходов, высокой воспроизводимости и управления свойствами продуктов путем регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки).

Впервые в рамках реализации подходов с некаталитическими методами интенсификации ГПК алкоксисиланов разработаны методы получения полиметилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении и продемонстрированы перспективы их практического применения.

Впервые установлено, что ГПК метилдиэтоксисилана под давлением в воде без каталитических добавок, а также в угольной кислоте являются перспективными методами для получения олигометилгидросилоксанов без потерь лабильных гидросилильных групп и, соответственно, без образования «дефектных» звеньев, при этом варьирование условий ГПК позволяет направить процесс в сторону преимущественного формирования линейных олигомеров.

Впервые продемонстрированы перспективы использования высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров в качестве гидрофобизаторов, пеногасителей, экологически безопасных связующих для древесно-стружечных плит.

Теоретическая значимость работы.

Разработаны научные основы для создания методов направленного синтеза силиконов в рамках третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов.

Доказана перспективность концепции поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды и раскрыты границы их применимости для направленного получения основных типов кремнийорганических олигомеров: циклосилоксанов, линейных и разветвленных функциональных олигомеров, в том числе сложного сополимерного состава, методом ГПК алкоксисиланов с количественным выходом целевых продуктов (80-99 %), не требующего дополнительной стадии уравнивания состава, что принципиально отличает их от аналогов, полученных на основе ГПК органохлорсиланов.

В рамках реализации подходов к интенсификации взаимодействия алкоксисиланов с водой предложено теоретическое обоснование ускорения процесса, за счет стабилизации переходного состояния и повышения его эффективности. С учетом результатов теоретического анализа разработаны методы получения метилсилоксановых функциональных олигомеров разветвленной и линейной структуры с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении.

Практическая значимость работы.

Разработаны методы селективного получения силоксанов циклического, линейного, наногелевого строения, сложного сополимерного состава в режиме one-pot синтеза в гомофазных условиях активной среды. На основе разработанных подходов возможно создание технологий получения

связующих, жидкостей и низкомолекулярных каучуков с заданными молекулярными параметрами.

Разработаны методы получения метилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров линейного и разветвленного строения с высоким содержанием функциональных групп, стабильных при хранении, и имеющих перспективу создания одностадийных и безотходных технологических процессов получения водно-дисперсионных составов с широким спектром практических применений и экологичных связующих для древесно-стружечных плит и других материалов.

Продемонстрированы перспективы практического использования синтезированных кремнийорганических олигомеров в качестве гидрофобизаторов, антиструктурирующих добавок, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит.

Методология и методы исследования.

Методология работы заключалась в поиске методов проведения ГПК алкоксисиланов в различных условиях, обеспечивающих высокий уровень управления свойствами целевых продуктов путем управления составом и структурой полученных соединений. Для идентификации состава и строения полученных продуктов использовались ГЖХ, ГПХ, ЯМР, ИК-спектроскопии, что позволило установить корреляции структуры полученных продуктов и условий проведения процесса.

Для стабилизации продуктов и предотвращения побочных процессов во время анализа проводили не нарушающие структуру исследуемых образцов варианты блокирования, что дополнительно позволило также оценить содержание гидроксильных групп. Эффективность блокирования подтверждали методом ИК-спектроскопии по отсутствию полос поглощения гидроксильных групп, отсутствие побочных процессов – по идентичности кривых ГПХ или ГЖХ до и после блокирования. Полученные продукты подвергали разгонке, состав летучих фракций определяли с помощью методов

ГЖХ, ГХ-МС и ЯМР -спектроскопии, нелетучих – методами ГПХ и ЯМР-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту.

Комплекс методов ГПК органоалкоксисиланов в качестве необходимой составной части третьего технологического уклада производства силиконов – бесхлорной химии силиконов

Селективные «one-pot» методы получения функциональных кремнийорганических олигомеров различного состава и строения на основе гомофазной ГПК алкоксисиланов в активной среде, позволяющие добиться количественных выходов, высокой воспроизводимости и управления свойствами продуктов путем регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки).

Метод получения линейных олигометилгидросилоксанов без потерь лабильных гидросилильных групп и, соответственно, без образования «дефектных» звеньев на основе ГПК метилдиэтоксисилана под давлением в воде без каталитических добавок, а также в угольной кислоте.

Новые методы получения диметилсилоксановых и метилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении.

Примеры эффективного использования полученных функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров в качестве гидрофобизаторов, антиструктурирующих добавок, пеногасителей и связующих для древесно-стружечных плит.

Личный вклад автора.

Постановка задач, анализ литературных данных, планирование экспериментов, разработка методологии анализа состава и строения образующихся продуктов, обобщение и интерпретация научных результатов, формулировка выводов, выносимых на защиту, принадлежат лично автору настоящей работы. Работы, связанные с проведением экспериментов

выполнены либо лично автором, либо совместно с коллегами, аспирантами и дипломниками Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН, ИНЭОС РАН.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность полученных данных базируется на применении комплекса современных физико-химических методов анализа. Сформулированные в диссертации научные положения и выводы подтверждаются высокой степенью соответствия данных, полученных в ходе теоретического анализа и экспериментальных исследований. Основные результаты работы были представлены на профильных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах (Web of Science, Scopus, RSCI), соответствующих требованиям ВАК, и включенных в «Белый список» научных журналов.

Апробация результатов работы.

Результаты работы были представлены на восьми международных и российских научных конференциях: 17th International Symposium on Silicon Chemistry, (3-8 August, 2014, Berlin, Germany); The 5th Asian Silicon Symposium (18–21 October, 2015, Jeju, South Korea); XIII Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (28 июня — 1 июля 2015 г., Москва), XV Андриановская конференция. 2ая школа-конференция для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (31 октября - 2 ноября 2022, Москва), International Symposium on Silsesquioxanes-Based Functional Materials, (11 - 13 August, 2017, Jinan, China); Third International Symposium on Silsesquioxane-based Functional Materials (25-26 July, 2019, Kiryu, Japan), XVI Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение» (2-6 июня 2024, Москва), Девятая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры — 2024» (1-3 июля 2024, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет).

По теме диссертации опубликовано 36 статей в рецензируемых российских и международных научных журналах, рекомендованных ВАК и

входящих в WoS/Scopus, RSCI, «Белый список» научных журналов, перечень ВАК, а также 1 монография, получено 12 патентов РФ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, результатов и их обсуждения, выводов, экспериментальной части, синтеза и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 246 страницах печатного текста, включает 63 рисунка, 45 таблиц и список цитируемой литературы из 373 наименований, содержит 1 приложение на 3 листах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Парадигма «зеленой химии» в химии силиконов

1.1 Современное состояние исследований в области гидролитической поликонденсации функциональных силанов

В последние 30 лет основной парадигмой развития фундаментальных и практических химических исследований стало соответствие химических процессов принципам «зеленой химии» [31, 32], которые включают в себя следующие требования: безотходность или утилизация отходов при их наличии, безвредность реагентов, растворителей и вспомогательных материалов, отсутствие процессов, приводящих к образованию токсичных веществ, энергоэффективность и атом-экономичность процессов, минимизация стадий и предпочтительность каталитических реакций над стехиометрическими, возобновляемость сырья, постоянный мониторинг процесса и снижение вероятности несчастных случаев [33]. Исследования в рамках данных принципов привели к бурному развитию каталитических систем и процессов с их участием [34, 35], one-pot [36, 37, 38] и каскадных процессов [39, 40, 41], «зеленых» растворителей [42, 43, 44], сверхкритических сред [45, 46, 47, 48] и окислителей [49, 50], электрохимических [51, 52], УЗ- [53, 54], СВЧ- [55, 56, 57] и УФ-активируемых [58, 59, 60] процессов, твердофазных процессов в органической и полимерной химии.

В области химии кремнийорганических соединений в контексте концепции «зеленой» химии приоритетное развитие получили методы направленного макромолекулярного дизайна [61]. Основной акцент сделан на синтез полиорганосилоксанов с прогнозируемой архитектурой и комплексом свойств, а также на установление фундаментальных взаимосвязей «структура – свойство». Наиболее значимые направления исследований в этой области можно разделить на две группы: уникальные реагенты и методы для

макромолекулярного дизайна. В качестве примера первой группы стоит выделить использование моно(натрийокси)органосилоксанов – солей Реброва [62] – для получения полимеров сложной архитектуры: гребнеобразных [2] и сверхразветвленных полиорганосилоксанов [63, 64], силоксановых дендримеров [65, 66], а также полифункциональных металлоалкоксисилоксанов [3, 67]. Другая форма металлосилоксанов - каркасные металлосилоксаны [68] – является основой для синтеза функциональных макроциклов [69, 70] и их звездообразных и других производных [71, 72]. Если говорить о развитии методов, то нужно отметить:

- безводные процессы синтеза полиорганосилоксанов различной архитектуры путем конденсации гидро- и алкоксисилоксанов (реакция Пирса-Рубинштейна) [73, 74],

- превращения в среде жидкого аммиака как метода получения высокомолекулярных лестничных полифенилсилсесквиоксанов [75], линейных полимеров [76], в том числе с низким содержанием циклов [77],

- методы клик-химии и полиприсоединения как для модификации силоксанов, так и в качестве метода получения материалов на их основе, в частности процессы гидротииолирования [78, 79], присоединения по Михаэлю [80], азид-алкиновое циклоприсоединение [81].

- развитие каталитических систем для процессов полимеризации с раскрытием цикла [82, 83, 84], гидросилилирования [85, 86, 87] и гидроаминирования [88], окисления гидросилильных групп и другие [89].

Центральное место в данном исследовании отведено методу гидролитической поликонденсации, который служит основой промышленного получения всего спектра кремнийорганических полимеров.

Как уже было отмечено ранее, развитие производства силиконов может быть разбито на 4 технологических уклада, или поколения силиконов (Рисунок 1) [20, 90].

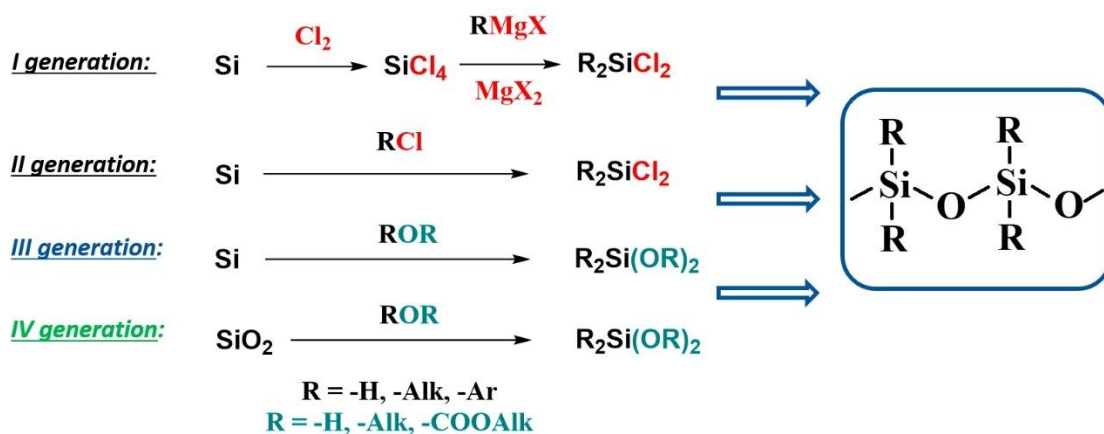


Рисунок 1 – Схема технологических укладов (поколений) производства силиконов [90]

В основе разделения находятся технологические цепочки по переработке исходного сырья в конечный продукт, включающие стадию синтеза мономеров, которая вносит определяющую роль в отнесение к тому или иному поколению, и стадию их переработки в конечные продукты.

В соответствии с рисунком 1 первое поколение силиконов основано на синтезе тетрахлорсилана из металлического кремния с последующим получением на его основе органохлорсиланов с помощью металлорганического синтеза; второе основано на прямом синтезе метилхлорсиланов из металлического кремния, полученного восстановлением кремнезема (прежде всего речь идет о диметилдихлорсилане – ключевом мономере силиконового производства, являющегося исходным прекурсором 85-90% продуктов); третье поколение основано на бесхлорном прямом синтезе органоалкоксисиланов из металлического кремния, а в основе будущего четвертого поколения - уже синтез мономеров непосредственно из кремнезема, а возможно, и синтез полиорганосилоксанов, минуя стадию получения и переработки мономеров.

Открытие Мюллером и Роховым в 40-х гг. 20 века прямого синтеза органохлорсиланов [91] предопределила последующее развитие химии силиконов в рамках второго технологического уклада по хлорному пути, который лежит в основе и современного производства силиконов. В

Советском союзе изобретателями этого метода были Андрианов К.А. – основоположник кремнийорганической химии – и Голубцов С.А. [92].

В настоящее время уже созданы научные основы для перехода на третий технологический уклад, основанный на прямом синтезе органоалкоксисиланов, и выдающийся вклад в эти исследования внес коллектив российских ученых во главе с Музафаровым А.М. и Темниковым М.Н. [93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101]. Возможность реализации четвертого уклада подтверждается появляющимися исследованиями о переработке кремнезема в тетраалкоксисиланы [102], в том числе сразу в силиконы посредством электрохимических процессов [103]. Последний вариант позволяет перейти сразу от природного сырья непосредственно в продукты, минуя стадию получения мономера и его превращений в конечные продукты.

В первых трех поколениях силиконов в основе переработки всех мономеров в полиорганосилоксаны лежит гидролитическая поликонденсация (ГПК) функциональных органосиланов, соответствующих укладу. Основным промышленным методом получения полиорганосилоксанов различного строения в рамках первого и второго технологических укладов является гидролитическая гомо- или сополиконденсация соответствующих органохлорсиланов.

Это хорошо изученный [104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116] и сложный гетерофазный многостадийный массообменный процесс, состоящий из ряда параллельно-последовательных стадий гидролиза, гомо- и гетерофункциональной конденсацией органохлорсиланов и силоксанов и их гидроксисодержащих производных [117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124] (Рисунок 2).

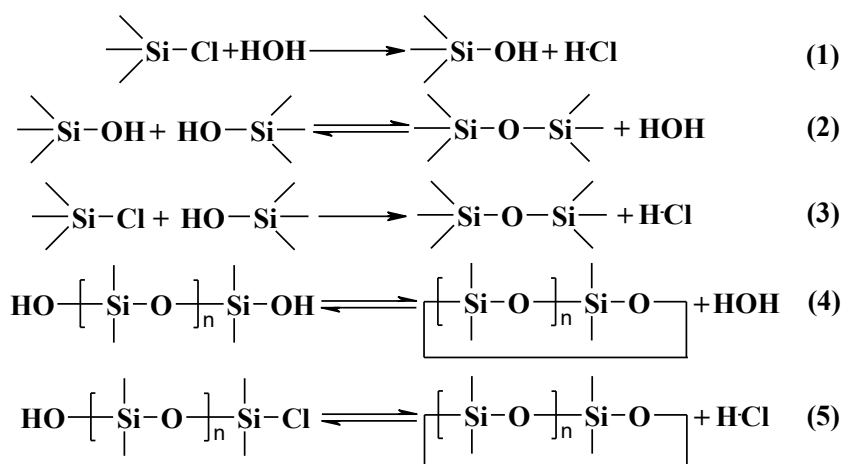


Рисунок 2 – Схемы реакций, протекающих при ГПК органохлорсиланов

Силоксановая цепь формируется в водной фазе за счет гомофункциональной конденсации силанольных групп (Рисунок 2, 2), а в органической фазе – за счет гетерофункциональной конденсации образующихся силанолов с хлорсилильными группами (Рисунок 2, 3), при этом определяющий вклад в образование полиорганосилоксанов вносит гетерофункциональная конденсация. Средние значения констант скоростей протекающих реакций располагаются в следующем порядке (Таблица 1): гидролиз (Рисунок 2, 2) > гетерофункциональная конденсация (Рисунок 2, 1) > гомофункциональная конденсация (Рисунок 2, 3) [124].

Таблица 1 – Значения констант скоростей стадий ГПК органохлорсиланов

Тип взаимодействия	Константа скорости, л/(моль*с)	Источник
Гидролиз	$10^3 - 10^3$	125, 126
Гомофункциональная конденсация	$10^{-1} - 10^{-5}$	127, 128, 129, 130
Гидролиз/гетерофункциональная конденсация	$(10 - 100)/ 1$	131

Реакционная способность органохлорсиланов падает с уменьшением функциональности мономеров (числа атомов хлора) в ряду $\text{SiCl}_4 > \text{RSiCl}_3 > \text{R}_2\text{SiCl}_2 > \text{R}_3\text{SiCl}$ [132, 125], при этом быстрее всего гидролизуется первый атом хлора. Совокупность этих факторов зачастую приводит к получению неоднородных по составу и строению продуктов и требует дополнительной стадии каталитического уравнивания состава посредством передачи цепи с активного центра на неактивные молекулы, называемой каталитической перегруппировкой, для получения однородного по составу целевого продукта.

Такой подход широко применяется в промышленности для получения низкомолекулярных нефункциональных полиорганосилоксанов, или кремнийорганических жидкостей, и связующих [21, 132, 133, 134, 135].

Помимо этого, ГПК органохлорсиланов характеризуется сложностью контроля за течением процесса ввиду высоких скоростей гидролиза и экзотермического эффекта растворения выделяющегося хлороводорода в водной фазе, требует использования дорогостоящего коррозионностойкого оборудования, промежуточных стадий нейтрализации силоксанового продукта и утилизации больших количеств солянокислых отходов. Эти недостатки, а также возрастающие требования к экологической безопасности производств обусловили необходимость перехода на бесхлорные процессы получения силиконов (под бесхлорными процессами стоит понимать отказ именно от хлорсилильных функциональных групп) в пользу орстаноалкоксисиланов в качестве исходных реагентов.

Очевидно, что основным отличием алкоксисиланов от хлорсиланов является то, что при их гидролизе не образуется хлористый водород, который, во-первых, катализирует гомофункциональную гидролитическую поликонденсацию образующихся силанолов, что повышает скорость процесса, но очень сильно снижает возможность регулирования структуры образующихся веществ, и чья химическая агрессивность, во-вторых, требует использования специальных дорогостоящих сплавов и других материалов при создании оборудования для работы с хлорсиланами. Важно также отметить,

что гидратация хлористого водорода сопровождается выделением больших количеств тепла, что требует организации эффективного теплоотвода при гидролизе хлорсиланов. Все эти недостатки отсутствуют в случае использования алкоксисиланов. Благодаря снижению скорости гидролиза при переходе к алкоксисиланам обеспечивается более спокойное протекание процесса гидролитической поликонденсации, а выделяющийся в результате гидролиза алкоксисиланов спирт не является агрессивным реагентом и приводит лишь к разбавлению реагентов и продуктов реакции. Это обуславливает тот факт, что поликонденсация органоалкоксисиланов намного легче поддается управлению, что особенно важно при получении силоксановых смол и лаков заданного строения, получение которых на основе хлорсиланов в какой-то степени является искусством и всегда имеется риск получения брака - нерастворимого полимера. Кроме того, алкоксисиланы имеют более высокие температуры кипения и из-за меньшей реакционной способности алкоксигрупп в реакциях гидролиза более стабильны на воздухе, чем хлорсиланы.

В целом, превращение органоалкоксисиланов в полимерные продукты различных типов, с одной стороны, подчиняется общим закономерностям поликонденсационных процессов, аналогично процессам на основе органохлорсиланов, а с другой, обладает рядом существенных особенностей. Благодаря меньшей реакционной способности алкоксисиланов по сравнению с хлорсиланами реакции их гидролиза и поликонденсации имеют другие кинетические параметры.

Схема гидролитической поликонденсации алкоксисиланов представлена на рисунке 3[136].

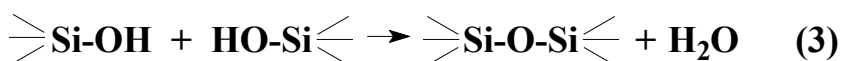
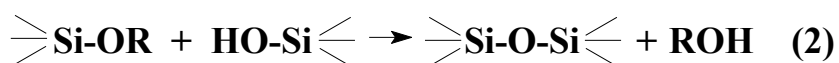


Рисунок 3 – Схемы реакций, протекающих при ГПК органоалкоксисиланов

Из схемы видно, образование силоксановой связи при этом протекает ступенчато по механизму гомофункциональной конденсации силанолов с выделением воды (3) и гетерофункциональной конденсации гидрокси- и алкоксипроизводных с выделением спирта (2). Кроме того, как и в случае гидролиза органохлорсиланов, при проведении гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов одновременно с межмолекулярной конденсацией может протекать и внутримолекулярная конденсация, соотношение скоростей протекания которых и будет определять структуру и молекулярно-массовые характеристики образующихся продуктов.

Уже в ранних работах [137, 138] было показано, что при проведении гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов реакционная система на начальных стадиях гетерогенна, гомогенизируется со временем в процессе образования спирта, увеличение температуры при этом приводит к росту скорости гидролиза и увеличению скорости процессов конденсации гидроксильных групп, то есть к увеличению доли более высокомолекулярного продукта.

Позднее в серии работ П. В. Иванова [139, 140] было показано, что гидролиз органоалкоксисиланов, как и органохлорсиланов [117, 118, 119, 120, 121, 122] следует классифицировать как гетерофазный реакционно-массообменный процесс, в котором массопередача и фазовое квазиравновесие играют определяющую роль в управлении полем концентраций реагентов и составом продуктов. Для наиболее распространенной системы «функциональный органосилан – ацетон – вода» установлено, что область

расслоения меньше в случае применения органоалкоксисиланов по сравнению с органохлорсиланами, содержащими аналогичные углеводородные заместители при кремнии. Если при замене ацетона использовать смесь этанола с уксусной кислотой, наблюдается еще более существенное снижение зоны гетерогенности составов. Причем в ходе гидролиза эта область продолжает сокращаться благодаря выделяющемуся спирту и накоплению органосиланолов – первичных продуктов реакции [124]. Однако сравнение результатов поликонденсации хлор- и алкоксифункциональных органосиланов показало, что селективность процессов по олигомерам для органоалкоксисиланов существенно ниже, чем в случае органохлорсиланов. Причиной невысокой селективности ГПК органоалкоксисиланов являются низкие коэффициенты распределения воды, сравнимые значения констант скоростей гидролиза мономера и конденсации его продуктов гидролиза. В общем, сопоставление данных по ГПК органохлорсиланов и органоалкоксисиланов показывает, что при общей гетерофазности двух систем имеет место лучшая взаимная растворимость органоалкоксисиланов с водой в присутствии общего растворителя, что приводит к уменьшению гетерогенной области и коэффициента распределения воды при гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов, еще и за счет выделения низших спиртов. Очевидна и более низкая реакционная способность органоалкоксисиланов, при этом при гидролизе органоалкоксисиланов вклад гетерофункциональной конденсации в образование полиорганосилоксанов меньше, чем при гидролизе органохлорсиланов по причине уменьшения области расслаивания в ходе реакции и сравнимых скоростей гидролиза со скоростями конденсации продуктов гидролиза [124].

В целом, эти данные позволяют утверждать, что переход на алкоксисиланы в синтезе силиконов предпочтителен не только с точки зрения экологии, но и возможностей более четкого контроля протекания процесса, что соответствует требованиям «зеленой» химии.

По мере накопления знаний в области ГПК алкоксисиланов было установлено влияние на процесс гидролитической поликонденсации таких параметров, как строение и количество органических заместителей и алкокси- групп у атома кремния в алкоксисилане, количество воды, концентрация мономера, наличие катализатора и растворителя в реакционной системе, температура реакции. При этом изменение одного из этих параметров может приводить к существенному изменению результирующего влияния на кинетику процессов гидролиза и конденсации, и, соответственно, изменять состав и структуру образующихся продуктов. Анализ этих данных нашел отражение в ряде обзоров [141, 142, 143, 144, 145] и монографии [20]. Здесь же кратко отразим основные из них.

Так, в нейтральных условиях некоторые органоралкоксисиланы остаются стабильными в течение нескольких недель и даже месяцев [146]. Поэтому для интенсификации процессов гидролиза и конденсации используют кислотные и щелочные катализаторы. Катализаторами гидролитической поликонденсации могут служить как нуклеофильные реагенты: амины, гидроксиды и силаноляты или силоксаноляты щелочных металлов; так и электрофильные – кислоты Льюиса, неорганические и органические кислоты.

При изучении механизма взаимодействия алкоксисиланов с водой в нейтральных условиях возникают два основных вопроса [142, 143]: за счет чего происходит 1) атака водой кремниевого центра и 2) отрыв протона и замещение алкокси- на силанольную группу. Авторами работы [147] была предложена модель образования кластеров из воды, которые затем вступали в реакцию гидролиза и конденсации, образуя промежуточные комплексы (Рисунок 4). Проведенные теоретические исследования показали высокую вероятность реализации предложенного механизма.

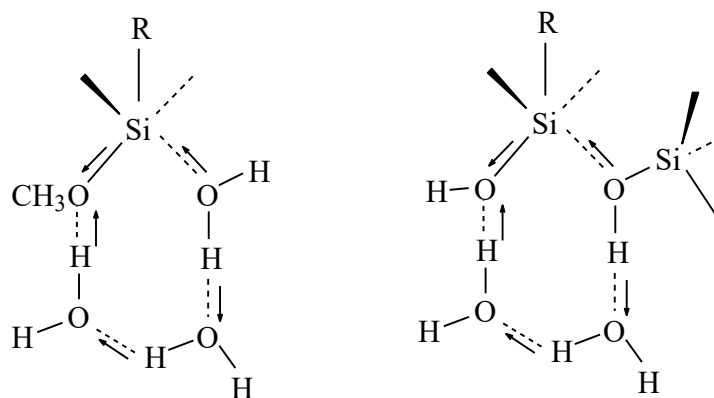


Рисунок 4 – Промежуточные соединения, образующиеся при ГПК в нейтральных условиях: слева - гидролиз, справа – конденсация [147]

В щелочных условиях наблюдается атака OH-иона по механизму S_N2^{**} -Si или S_N2^* -Si, а в кислых и нейтральных условиях происходит быстрое протонирование уходящей алкокси-группы с последующей атакой воды по S_N2 -Si [142, 143].

Сравнительное изучение кинетики гидролиза тетраэтокси-, этилтриэтокси- и диэтилдиэтоксисилана в этаноле в кислых условиях показало [148] противоположную оргонохлорсиланам зависимость увеличения скорости гидролиза с увеличением количества органических заместителей $Si(OC_2H_5)_4 < C_2H_5Si(OC_2H_5)_3 < (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$. При этом скорость конденсационных процессов в этом ряду снижается. Авторы пришли к выводу, что индукционные эффекты заместителей у мономера влияют главным образом на скорость гидролиза, а с увеличением степени конденсации доминируют стерические эффекты.

Влияние органических заместителей на поведение диорганодиалкоксисиланов в процессах ГПК проявляется в различии скоростей гидролиза и конденсации, и нивелируется в каталитическом варианте. Так, скорость гидролиза диорганодиалкоксисиланов в нейтральных условиях снижается при увеличении длины алкильных заместителей: C_2H_5 , n - C_3H_7 , n - C_4H_9 , C_6H_{11} приводит к снижению скорости гидролиза [149]. Гидролиз диметидиметоксисилана в течение часа приводит к образованию 96%

диметилсиландиола, в то время как метилгексилдиметоксисилан в аналогичных условиях не гидролизуется в течение 20 ч, дигексилдиметоксисилан в течение 200 ч, а метилфенилдиметоксисилан в течение 300 ч. Проведение процесса в кислых условиях нивелирует этот эффект в ряду диметил-, метилвинил- и метилфенилдиэтоксисиланов [150]: введение фенильного заместителя способствует незначительному увеличению доли непрореагировавшего мономера (16 %) по сравнению с диметил- и метилвинилдиэтоксисиланом (9 %). В то же время содержание циклосилоксанов в продуктах гидролиза диметил- и метилвинилдиэтоксисилана составило 22 %, а в случае метилфенилдиэтоксисилана 3 %. Эти данные свидетельствуют о большей стабильности в исследуемых условиях гидрокси-групп в случае фенильного заместителя у атома кремния, обладающего большим стерическим объемом и проявляющим отрицательный индукционный эффект, по сравнению с метильным и винильным заместителями.

Влияние типа алкокси-групп, исследованное на примере метилтриалкоксисиланов [151] показало, что триметокси- и триэтоксиметилсиланы гидролизуются легко и быстро, в то время как трипропокси-, три(*изо*-пропокси)- и трибутоксиметилсиланы с трудом подвергаются гидролизу даже в присутствии каталитических количеств кислоты. Позднее эти результаты были подтверждены [152, 153] при исследовании процесса гелеобразования тетраалкоксисиланов: время гелеобразования увеличивалось в ряду $\text{Si}(\text{OMe})_4 > \text{Si}(\text{OEt})_4 > \text{Si}(\text{OPr})_4$. Таким образом, увеличение объема алкоксильной группы снижает скорость гидролитической поликонденсации алкоксисиланов.

Различие в скоростях гидролиза алкоксисиланов в зависимости от количества функциональных групп, как и в случае органохлорсиланов, обуславливает невозможность получения сополимерных полиорганосилоксанов согидролизом соответствующих мономеров без дальнейшей стадии каталитической перегруппировки.

Температура проведения гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов оказывает закономерное интенсифицирующее влияние в случае ее увеличения на скорости гидролиза и конденсации и, как следствие, структуру и состав образующихся продуктов. В качестве примера на рисунке 5 приведены кинетические кривые щелочного гидролиза метилтриэтоксисилана при различных температурах [154].

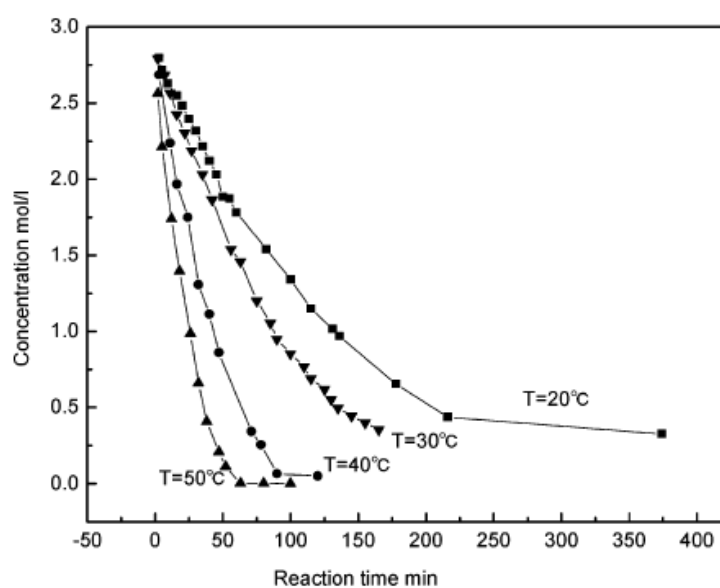


Рисунок 5 – Кинетика щелочного гидролиза метилтриэтоксисилана в зависимости от температуры [300]

Существенную роль в процессах ГПК алкоксисиланов играет также природа и количество растворителя. Как уже выше было сказано, большинство органоалкоксисиланов плохо растворяются в воде, поэтому гидролитическая поликонденсация в отсутствие подходящего растворителя протекает в гетерогенной среде. Гидролиз органоалкоксисиланов облегчается в присутствии полярного гомогенизирующего растворителя (диоксана, ацетона и др.). В зависимости от природы используемого гомогенизирующего растворителя он может как оказывать влияние на свойства продуктов конденсации (метанол, этанол [155]), так и не участвовать в этом процессе (альдегиды, ацетон [156]), а служить только для гомогенизации реакционной

среды. Например, в случае проведения гидролитической поликонденсации в метаноле скорость реакции и конверсия алкокси-групп уменьшаются.

В работах, посвященных исследованию механизма гидролиза диметилдиэтоксисилана в спирте (метанол или этанол) [157, 158], было показано, что кроме реакций гидролиза и конденсации при проведении гидролиза алкоксисилана имеет место реакция переэтерификации, которая протекает как в метаноле, так и в этаноле. В работах было отмечено, что в метаноле стадии обмена и конденсации протекают более интенсивно. Аналогичное влияние спиртов как растворителей наблюдалось и для органотриалкоксисиланов.

В целом, несмотря на то, что органоалкоксисиланы характеризуются меньшей реакционной способностью чем органохлорсиланы, а выделяющийся при гидролизе алкокси-групп спирт приводит к гомогенизации реакционной системы, просто переход на бесхлорную химию в традиционном варианте ГПК не в полной мере отвечает требованиям «зеленой» химии по уровню управления структурой образующихся продуктов, так как для интенсификации процесса требует использования катализаторов, чаще всего кислотных, что требует дополнительных стадий его нейтрализации или отмывки. Кроме того, при переходе на алкоксисиланы в качестве исходных реагентов добавляется новый фактор, влияющий на скорость химических процессов – длина алкильного заместителя в алкокси-группе ($\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$). В связи с этим переход на каталитические процессы ГПК алкоксисиланов фактически не решает проблему использования дополнительной стадии каталитической перегруппировки для усреднения состава и формирования продукта целевого состава и строения. Поэтому разработка методов синтеза полиорганосилоксанов с контролируемой структурой и молекулярно-массовыми параметрами на основе ГПК алкоксисиланов в рамках бесхлорной химии силиконов представлялась актуальной задачей.

1.2 Поликонденсация алкоксисиланов в присутствии карбоновых кислот

Появившиеся в 2009 г. исследования [6, 159] по поликонденсации алкоксисиланов в активной среде, представляющей собой избыток безводной уксусной кислоты, показали возможность решения проблемы гетерофазности системы и влияния типа алкокси-групп на реакционную способность интермедиатов сборки полиорганосилоксанов, что потенциально создало предпосылки для углубленного изучения закономерностей этого метода и его использования для направленного синтеза полиорганосилоксанов различного состава и строения.

Само по себе взаимодействие уксусной кислоты с алкоксисиланами впервые было описано в 1868 г. [160]. Эта реакция рассматривалась как метод получения ацилоксисиланов из алкоксисиланов. Первые упоминания об использовании уксусной кислоты для получения силоксановых полимеров появились в литературе в 1928 г. [161]. В результате реакций тетраэтоксисилана и избытка уксусной кислоты авторами был получен нерастворимый в органических растворителях гидрофобный силикагель. В дальнейших работах исследователи стали уделять внимание исследованию механизма взаимодействия алкоксисиланов с уксусной кислотой, общим для которых являлось образование кроме полимерных продуктов этанола и этилацетата. В литературе были высказаны совершенно разные предположения о способе формирования силоксановой связи и этилацетатата. Н.С. Лезновым было высказано предположение, что образование сложного эфира происходит при взаимодействии ацетоксипроизводного силана и спирта, выделившихся при ацидолизе алкоксисилана, а образование силоксановой связи происходит за счет гомофункциональной конденсации силанолов [25]. В 1957 году Б.Н. Долговым и М.Г. Воронковым при исследовании взаимодействия ацетоксисиланов со спиртами было предположено, что сложный эфир образуется за счет реакции этерификации

спирта уксусной кислотой, причем ацетоксисилан играет роль водоотнимающего агента [26]. Однако, эта схема у авторов не нашла своего подтверждения.

И только подробное изучение механизма взаимодействия алкоксисилана и избытка безводной уксусной кислоты, прежде всего уксусной, проведенное в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН под руководством академика А.М. Музафарова, позволило доказать, что вода и сложный эфир образуются в результате этерификации спирта, выделившегося при ацидолизе алкоксисилана, с уксусной кислотой и описать суммарный механизм процесса. Было установлено, что несмотря на то, что вода как реагент не вводится в реакционную массу, процесс представляет собой ГПК с участием воды, образующейся в ходе этерификации, и механизм представляет собой ряд взаимосвязанных реакций ацидолиза, этерификации, гидролиза и конденсации (Рисунок 6).

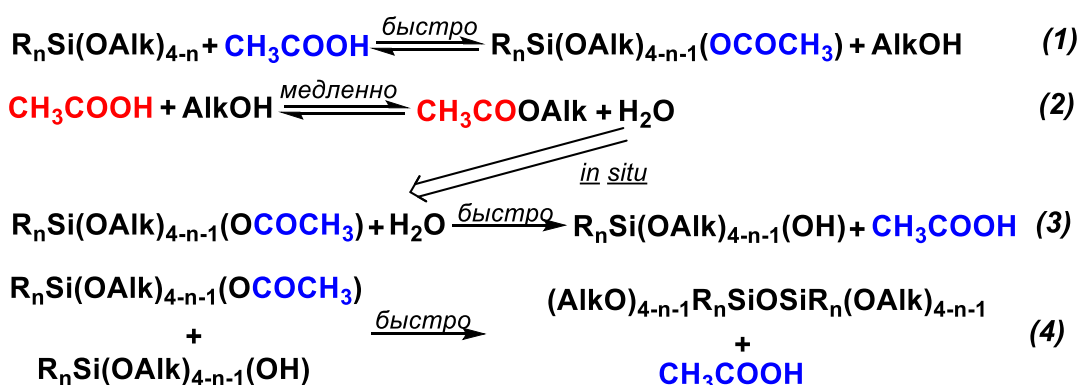


Рисунок 6 – Механизм поликонденсации алкоксисиланов в активной среде

Лимитирующей стадией такого процесса является взаимодействие уксусной кислоты и спирта, в свою очередь выделяющегося в результате ацидолиза алкоксисилана, с образованием воды, которая *in situ* расходуется на гидролиз ацетоксисиланов, не успевая при этом выделиться в отдельную фазу, что обеспечивает гомогенность реакционной массы на протяжении всего процесса.

При этом, уксусная кислота одновременно выполняет три функции:

- невозвратного реагента в реакции этерификации (Рисунок 6, 2),
- катализатора, который расходуется на первой стадии ацидолиза и приводит к образованию ацетокси-производного алкоксисилана (Рисунок 6, 1) и возвращается обратно в результате гидролиза ацетоксисилана (Рисунок 6, 3) или его конденсации с гидроксипроизводным силана (Рисунок 6, 4)

- и гомогенизирующего растворителя - избыток уксусной кислоты, способной растворять одновременно все реагенты, промежуточные и финальные продукты. Именно это совмещение функций положено в основу термина «активная среда».

Таким образом поликонденсация алкоксисиланов в активной среде — это каскадный гомофазный процесс получения полиорганосилоксанов взаимодействием алкоксисиланов с избытком уксусной кислоты, являющейся одновременно реагентом, катализатором и растворителем, протекающий по механизму ГПК.

При взаимодействии алкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты при комнатной температуре этерификация практически не идет, в реакционной системе устанавливается равновесие с образованием некоторого количества спирта и ацетоксисилильного производного [6]. Для инициирования дальнейших стадий необходимо повышение температуры до уровня, определяемого прохождением этого взаимодействия, которое приводит к образованию воды и, соответственно, запуску последующих стадий, завершающихся необратимым образованием силоксановой связи, или использование сильных неорганических кислот в качестве катализатора. В последнем случае возможно проведение поликонденсации как при комнатной температуре, так и при ее повышенном значении [6]. Последний вариант находит большой отклик из-за возможного сокращения в этом случае избытка кислоты в развиваемых в настоящее время прикладных работах, проводимых в АО ГНИИХТЭОС [162, 163, 164, 165, 166] и РХТУ им. Д.И. Менделеева [167,

168, 169]. Применительно к такому варианту проведения поликонденсации в активной среде используется термин ацидогидролитическая поликонденсация алкоксисиланов. Принципиальной разницы между этими методами нет, и каталитический вариант протекает по механизму активной среды (Рисунок 6), о чем написано в [6], однако сам процесс помимо основных стадий каскадного процесса включает стадии, присущие хлорному гидролизу, а именно вносит вклад гидролиза алкокси-групп и гомофункциональной поликонденсации силанольных производных (Рисунок 7), тем самым увеличивая возможность отдельной конденсации мономеров, различающихся по функциональности и типу органических заместителей. Доля гомофункциональной конденсации помимо всего прочего растет за счет быстрого расходования уксусной кислоты и выделения воды в отдельную фазу.

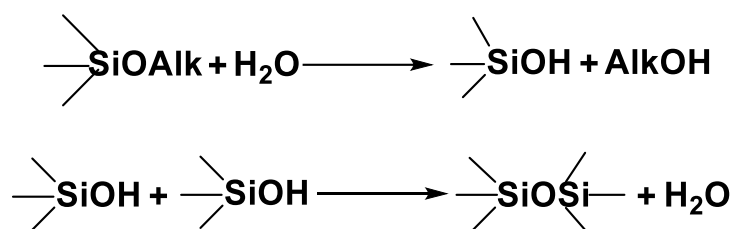


Рисунок 7 – Гидролиз алкокси-групп и гомофункциональная конденсация силанолов

Таким образом, основываясь на этих данных, а также на основе полученных нами результатах, процессы поликонденсации алкоксисиланов в активной среде можно разделить на два типа:

1) первый тип проводится в избытке безводной уксусной кислоты и может быть реализован как в некаталитическом варианте при повышенной температуре, так и при комнатной температуре, но только с использованием сильных кислот в качестве катализатора; он же стал модельной основой для определения основных параметров, позволяющих управлять структурой образующихся продуктов, и универсальным вариантом для получения основного набора продуктов;

2) второй тип проводится с использованием стехиометрии и меньших количеств уксусной кислоты в расчете на алкокси-группу и требует наличия сильных кислот в качестве катализатора и повышенных температур; находит ограниченное применение и требует отдельной оптимизации для каждого конкретного случая, особенно для ГПК сложных смесей алкоксисиланов.

2 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как метод получения олигомеров и полимеров заданной структуры

2.1 Поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как селективный метод получения силоксанов линейной и циклической структуры

2.1.1 Влияние различных условий на селективность поликонденсации диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты

Дифункциональные органосиланы – исходные реагенты для получения самой весомой группы кремнийорганической продукции, выпускающихся в промышленности, к которым относятся кремнийорганические жидкости, каучуки, герметики и резины [20, 106, 132, 135, 170, 171]. Учитывая высокую термодинамически predetermined склонность к циклообразованию короткоцепных диорганосилоксановых олигомеров [127, 172, 173], главной задачей исследования процессов поликонденсации таких мономеров является выявление условий направленного формирования продуктов или линейного, или циклического строения, так как первые являются основой для получения каучуков конденсационного типа [174, 175, 176], вторые – полимеризационного (Рисунок 8) [177].

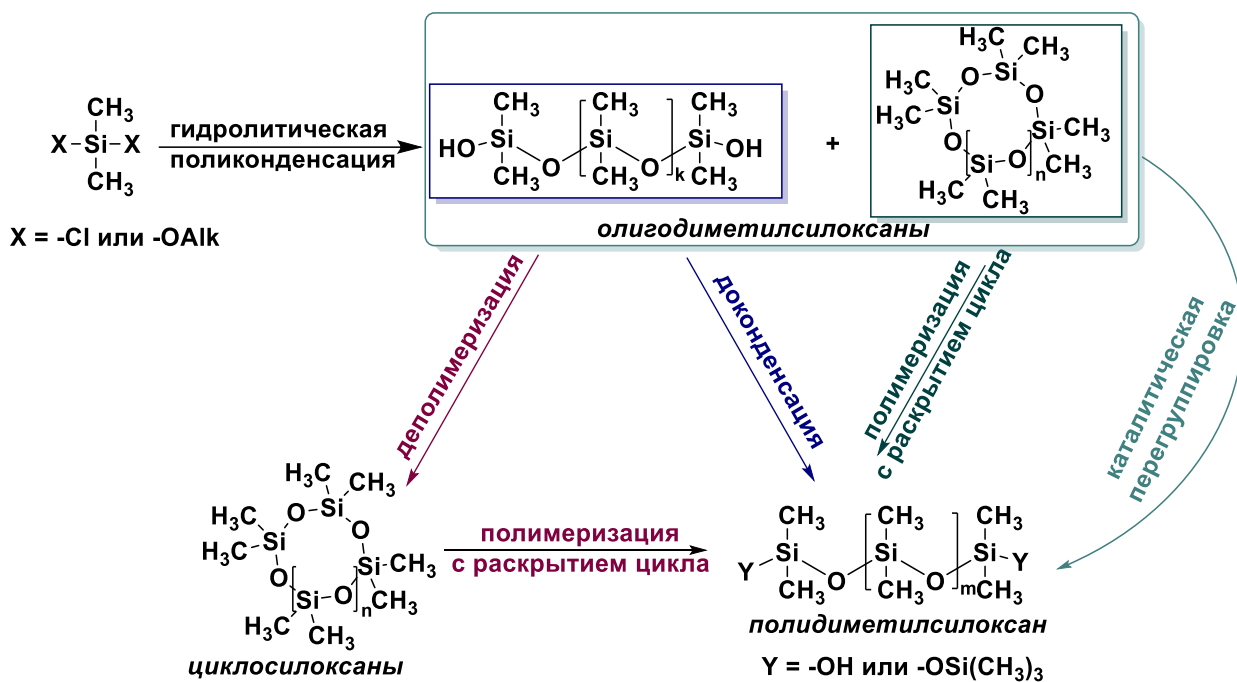


Рисунок 8 – Возможные пути получения полидиметилсилоксанового каучука

Такое исследование проводили в модельном варианте активной среды – в избытке безводной уксусной кислоты – на примере диметилдиэтоксисилана. Основные результаты проведенного исследования опубликованы в работах [9, 10, 178]. Суммарная схема процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде представлена на рисунке 9.

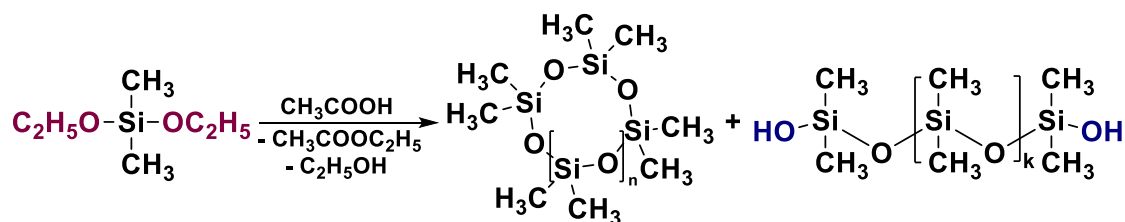


Рисунок 9 – Схема поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде

Уже первые эксперименты по изучению этого взаимодействия показали, что процесс протекает с полной конверсией этоксисилильных групп. Контроль за ходом процесса проводили методом спектроскопии ЯМР ¹H по

уменьшению интенсивности сигналов протонов метиленовых групп диметилдиэтоксисилана $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ (Рисунок 10).

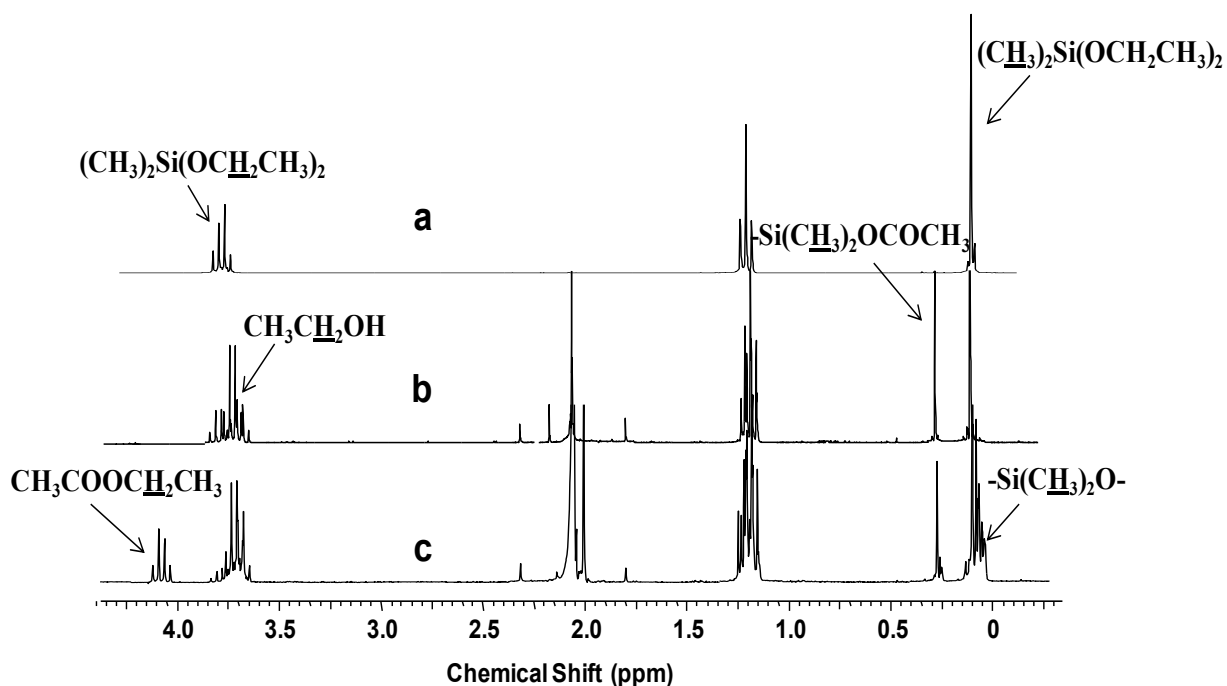


Рисунок 10 - Спектры ^1H ЯМР диметилдиэтоксисилана (а), реакционной смеси при комнатной температуре (b) и через 1 ч кипячения (c)

По окончании реакции продукт отмывали от уксусной кислоты и проводили блокирование диметилвинилхлорсиланом (Рисунок 11) в условиях, исключающих побочную реакцию гомофункциональной конденсации Si-OH групп и, соответственно, не нарушающих состав смеси олигомеров.

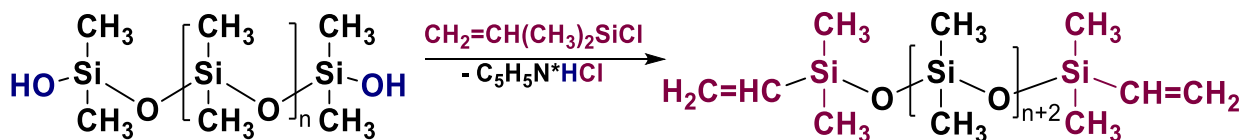


Рисунок 11 – Схема блокирования гидроксисилильных групп продукта поликонденсации

Полноту блокирования контролировали методом ИК-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения в области $3100\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, характерной для гидроксисилильных групп. По данным ГПХ (Рисунок 12) продукт

характеризуется бимодальным распределением, где низкомолекулярная часть представляет собой летучие соединения.

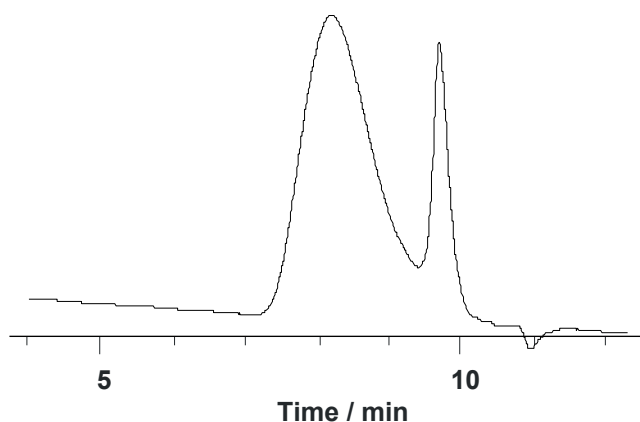


Рисунок 12 - Кривая ГПХ продукта поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде

Строение высокомолекулярной части определяли с использованием данных спектроскопии ^1H ЯМР, а летучей низкомолекулярной фракций - методом ГЖХ. Наличие гидроксисилильных групп в структуре высокомолекулярного продукта свидетельствовало о его линейной природе. Это подтверждалось соответствием длины цепи блокированного высокомолекулярного продукта, рассчитанной по соотношению интегральных интенсивностей сигналов протонов винильных и метилсилильных групп на спектрах ^1H ЯМР в области 6,0 м.д. и 0,16 м.д. соответственно, данным ГПХ.

Состав низкомолекулярной фракции олигомеров, проанализированный методом ГЖХ с использованием соответствующих стандартов, соответствовал смеси диметилциклосилоксанов с преобладанием октаметилциклотетрасилоксана. Содержание фракции низкомолекулярных циклических соединений в продуктах полконденсации диметилдиэтоксисилана в 10-кратном мольном избытке уксусной кислоты в неоптимизированных условиях было достаточно высоко, ~55 %, что является типичным результатом для процесса поликонденсации

дифункциональных мономеров, особенно характерным для систем с гибкой силоксановой цепью.

Для оценки применимости концепции поликонденсации органоалкоксисиланов в активной среде в качестве регулируемого метода получения полидиметилсилоксанового каучука с концевыми гидроксисилильными группами необходимо было выявить условия проведения поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде, способствующие образованию избирательно или циклических диметилсилоксанов, или линейных диметилсилоксановых олигомеров с концевыми гидроксисилильными группами.

Как уже было ранее сказано, в условиях избытка безводной уксусной кислоты формирование силоксанового скелета осуществляется за счет гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидроксисилильных групп, образующихся в результате ацидолиза исходного алкоксисилана и гидролиза ацетокси-производных кремния водой, выделившейся в результате этерификации, и продолжается до практически полного исчерпания алкокси- и ацетокси-групп соответственно. Очевидно, что на скорость процесса до полной конверсии алкокси-групп и состав продукта будут оказывать влияние:

- температура [9],
- соотношение исходных реагентов и порядок их введения [9],
- добавки компонентов, которые образуются в ходе каскадного процесса, а именно воды и спирта [9], регулирующих количество воды в реакционной системе, и катализаторов [10].

2.1.1.1 Влияние температуры и соотношения реагентов

Исследование влияния температуры и соотношения реагентов на строение и состав продуктов проводили при 50, 80 и 110 °С и мольных соотношениях $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, равных 1/3, 1/5 и 1/10 (Таблица 2).

Таблица 2 - Влияние температуры и соотношения реагентов $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}$ на состав продуктов поликонденсации

№ п/ п	Условия поликонденсации			Состав и характеристика продукта					D_n/L_n , %
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ / CH_3COOH , моль	Т, °С	t*, ч	M_n для L_n	Состав продукта, %				
					L_n	D_3	D_4	$\geq D_5$	
1	1/3	50	200	1100	60	6	28	6	40/60
2	1/3	80	50	1200	90	-	8	2	10/90
3	1/3	110	15	1200	75	2	20	3	25/75
4	1/5	50	110	1000	70	11	17	2	30/70
5	1/5	80	65	1600	62	-	38	-	38/62
6	1/5	110	10	1600	65	-	31	4	35/65
7	1/10	50	120	1600	50	4	40	6	50/50
8	1/10	80	15	1100	85	9	6	-	15/85
9	1/10	110	4	1700	45	-	45	10	55/45
* время полной конверсии Si-OC ₂ H ₅ -групп									

Оказалось, что и увеличение температуры, и разбавление реакционной массы уксусной кислотой закономерно приводит к снижению времени поликонденсации до полной конверсии алкоксисили-групп: повышение температуры увеличивает скорость всех стадий процесса, а увеличение количества уксусной кислоты приводит к смещению равновесия стадии ацидолиза (Рисунок 13, 1) в сторону образования ацетокси-групп и спирта и, как следствие, смещению равновесия этерификации (Рисунок 13, 2) в сторону образования воды и интенсификации последующих стадий.

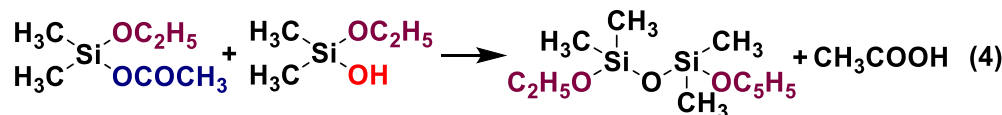
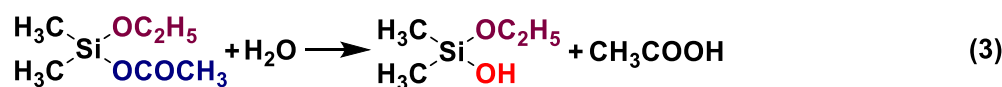
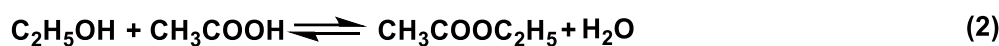
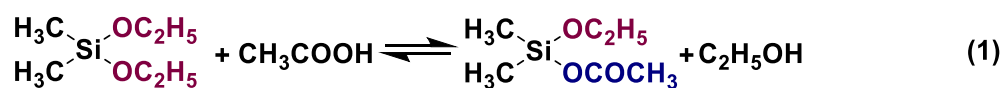


Рисунок 13 – Механизм поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде

Влияние же этих параметров на строение образующихся продуктов носит неоднозначный характер, и для каждого соотношения реагентов изменение температуры процесса приводит к различным результатам, из-за их различного влияния на стадии гидролиза и гетерофункциональной конденсации. Температура в основном сказывается на скорости образования воды в системе. Так, увеличение температуры процесса от 80 до 110 °С при соотношениях $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}$, равном 1/5 и 1/10 (Таблица 2, № 5 и 6, 8 и 9 соответственно), приводит к снижению выхода линейных олигомеров, следовательно, увеличение скорости образования воды в системе способствует протеканию циклообразования. Кроме того, снижается время реакции до полной конверсии алкокси-групп. Разбавление реакционной системы уксусной кислотой в целом оказывает аналогичное действие. Во всех случаях, независимо от времени реакции до полной конверсии алкокси-групп, молекулярная масса образующихся линейных олигомеров практически одинакова и составляет 1000-1700 Да (Таблица 2).

Тем не менее, проведенная оптимизация параметров процесса позволила выявить условия, при которых образуется продукт с ~90 % содержанием линейных олигодиметилсилоксанов и длиной цепи ~15 звеньев (Таблица 2, №2 и 8). Однако максимальное значение содержания циклосилоксанов в исследованных условиях не превышало 55 %.

2.1.1.2 Влияние порядка введения реагентов

Порядок введения реагентов оказался эффективным инструментом для регулирования скорости образования воды в реакционной массе, и способствовал увеличению селективности процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в гомофазных условиях избытка безводной уксусной кислоты в сторону формирования линейных олигомеров. При медленном введении мономера, растворенного в половине расчетного количества уксусной кислоты, к оставшемуся количеству уксусной кислоты при кипячении образовывались линейные олигодиметилсилоксаны с выходом до ~ 90 %, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением (Таблица 3, Рисунок 14).

Таблица 3 – Влияние порядка введения реагентов на состав продукта

№ п/п	Скорость добавления раствора мономера, мл/мин	Состав продукта, %			D _n /L _n , %	M _п (ГПХ) L _n
		D ₄	D ₅	L _n		
1	0,05	18	2	80	20/80	1500
2	0,1	12	-	88	12/88	1700
3	0,2	15	-	85	15/85	1500
4	смешение	45	10	45	55/45	1700

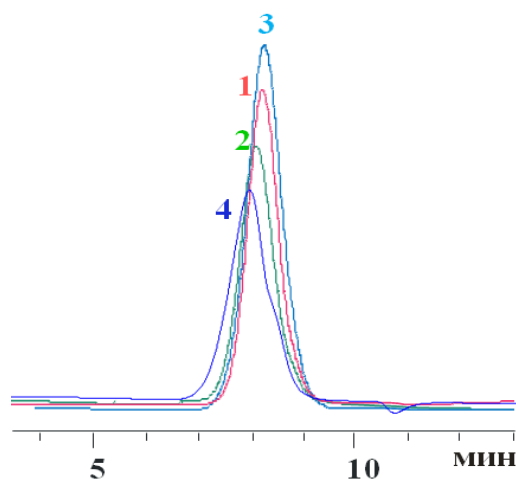


Рисунок 14 – ГПХ образцов олигодиметилсилоксанов №1–4 (Таблица 3)

Такой порядок введения реагентов обеспечивает снижение концентрации воды в реакционной системе, постоянный приток ацетокси-силильных групп в зоне реакции. В результате ацетокси-группы расходуются преимущественно по реакции гетерофункциональной конденсации (Рисунок 13, 4). Это приводит к росту цепи на самых «опасных» коротких длинах цепи (для диметилсилоксанов – от 4 до 6 звеньев), а не гидролизу (Рисунок 13, 3), способствующему образованию гидроксильных групп [9]. Таким образом, управление структурой образующихся продуктов достигается за счет регулирования скорости образования воды в системе и направления преимущественного расходования ацетокси-групп в процессе гетерофункциональной конденсации.

2.1.1.3 Влияние добавок воды и спирта

Противоположным вариантом является увеличение скорости образования воды и вклада гидролиза в расходование ацетокси-групп, приводящего к формированию α , ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов уже на ранних стадиях процесса в области длин цепи, склонных к циклообразованию, которое достигается введением непосредственно воды или спирта в реакционную массу (Таблицы 4–5).

Таблица 4 - Влияние добавок воды на состав продуктов поликонденсации

№ п/п	Соотношение (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ / CH ₃ COOH/H ₂ O, моль	Время полной конверсии C ₂ H ₅ O- групп, ч	Состав продукта, %					D _n /L _n , %
			D ₃	D ₄	D ₅	≥D ₆	L _n	
1	1/5/1	>500	<1	29	12	5	54	46/54
2	1/10/1	>500	-	35	9	-	56	44/56
3	1/5/5	5	1	37	11	1	50	50/50
4	1/10/5	5	-	37	8	1	54	46/54

Таблица 5 - Влияние добавок этанола на состав продуктов

№ п/п	Соотношение (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ / CH ₃ COOH/C ₂ H ₅ OH, моль	Время полной конверсии C ₂ H ₅ O-групп, ч	Состав продукта, %					D _n /L _n , %
			D ₃	D ₄	D ₅	≥D ₆	L _n	
1	1/3/0	15	2	20	3	-	75	25/75
2	1/3/0,5	14	19	40	9	-	32	68/32
3	1/3/5	14	4	39	24	-	33	67/33
4	1/10/0	4	-	45	9	-	55	55/45
5	1/10/0,5	7	-	42	18	18	22	78/22
6	1/10/2,5	7	-	52	15	6	27	73/27
7	1/10/5	7	-	52	14	5	71	71/29

Исследование показало, что непосредственное введение воды в реакционную массу неэффективно, так как в ходе реакции образуется смесь продуктов, содержащая циклические и линейные диметилсилоксаны в равных количествах. Введение же спирта в реакционную массу позволяет увеличить выход циклических продуктов до 80 %.

То есть управление строением образующихся продуктов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде возможно только в условиях, когда сама реакционная система генерирует воду. Такой эффект, по-видимому, связан с тем, что непосредственно вводимая вода ассоциирована и вероятнее всего находится в гетерофазе, в то время как молекулы воды, образующиеся в ходе процесса поликонденсации в активной среде, не успевают выделиться в отдельную фазу из-за их расходования на гидролиз ацетокси-производных кремния [9]. Введение же спирта в отличие от воды оказывается более эффективным за счет того, что вода генерируется самой системой. Однако без катализатора скорость образования воды определяется ее расходованием на гидролиз ацетокси-групп. В то же время спирт конкурирует с водой за взаимодействие с ацетокси-производными, сдвигая равновесие ацидолиза в сторону образования алкокси-групп (Рисунок 13, 1), что приводит к увеличению продолжительности процесса до полной конверсии алкокси-групп по сравнению с условиями без выделения спирта (Таблица 5, № 5-7 и 4 соответственно).

2.1.1.4 Влияние добавок катализаторов

Одной из причин, побудившей исследовать процесс поликонденсации алкоксисиланов в активной среде в присутствии катализаторов, стала необходимость поддержания режима кипения реакционной массы до полной конверсии этокси-групп в течение длительного времени – от 4 ч и более, в то время как в промышленности гидролиз диметилдихлорсилана может быть осуществлен в непрерывном режиме без нагрева и с высокой селективностью в сторону образования циклосилоксанов (выход – 91 %), особенно октаметилциклотетрасилоксана, или D₄ (выход – 79 %) [179]. Этот факт определил необходимость исследования возможностей интенсификации поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при сохранении

высокой селективности в сторону образования циклосилоксанов, то есть условий проведения процесса, приводящих к получению циклосилоксанов с высоким выходом при комнатной температуре и за минимальное время, что нашло отражение в работе [10].

Из литературных данных известно, что введение каталитических количеств сильных кислот ускоряет процессы гидролиза органоалкоксисиланов в уксусной кислоте [180, 181]. Введение «сухого» хлористого водорода, образующегося при добавлении в реакционную массу хлористого ацетила, показало свою эффективность для интенсификации процесса в случае получения метилсилсесквиоксановых связующих [6, 10, 163]. При этом процесс представляет собой последовательность взаимозависимых реакций (Рисунок 15).

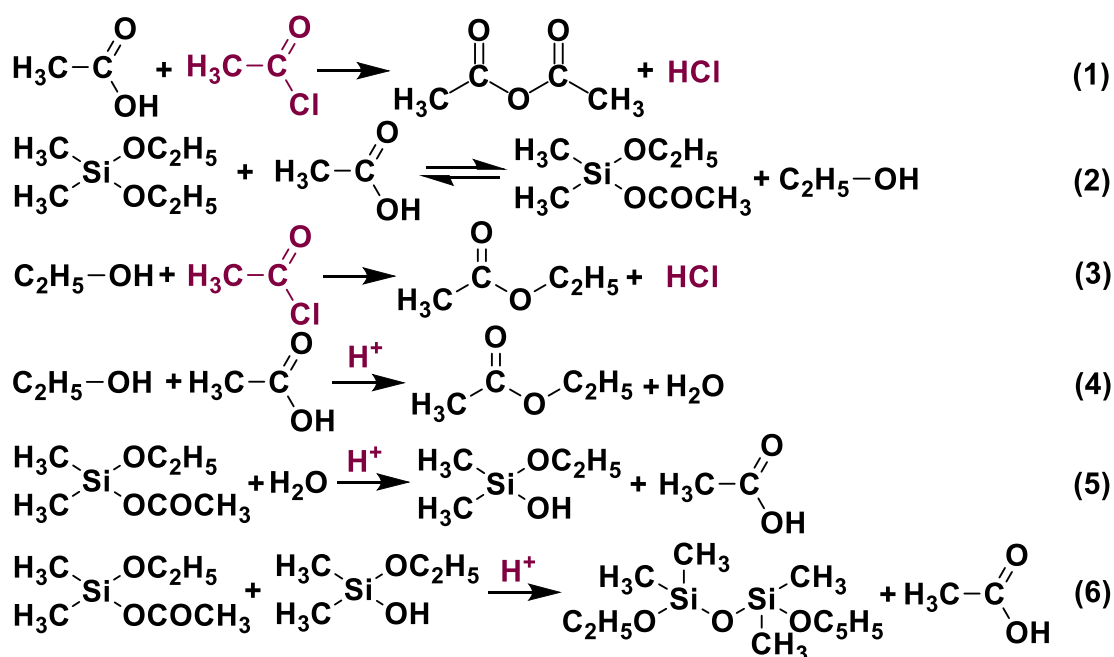


Рисунок 15 – Механизм поликонденсации диметилдиэтоксисилана в присутствии прекурсора «сухого» HCl – ацетилхлорида

Несмотря на то, что реакции гидролиза и образования силоксановой связи катализируются кислотой (Рисунок 15, 5 и 6), при комнатной температуре процесс до полной конверсии алкокси-групп продолжается

неприемлемо долго, более 50 ч, и для ускорения реакции необходима повышенная температура. Причем при комнатной температуре селективность отсутствует, в отличие от процесса, проводимого при кипячении реакционной массы (Таблица 6).

Таблица 6 – Влияние AcCl на время до полной конверсии алкокси-групп и на состав продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в избытке уксусной кислоты ((CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂/CH₃COOH=1/10)

№ п/п	Т, °С	Время полной конверсии C ₂ H ₅ O- групп, ч	Состав продуктов, %				D _n /L _n , %
			D ₄	D ₅	D ₆	L _n	
1	20	53	20	17	5	58	42/58
2	125	1	40	30	9	20	80/20

Таким образом, введение каталитических количеств хлористого ацетила позволяет значительно уменьшить продолжительность поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при сохранении достаточно высокой селективности, но требует проведения процесса при высокой температуре – в режиме кипячения.

Интенсификация процесса поликонденсации алкоксисиланов в избытке уксусной кислоты без повышения температуры реакции возможна при использовании более активного реагента – трифторуксусной кислоты (ТФУК), поскольку этерификация ТФУК спиртом протекает быстро даже при температурах, близких к комнатной (Рисунок 16) [182].

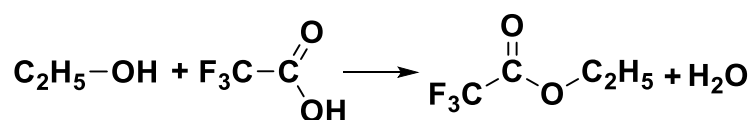


Рисунок 16 – Схема этерификации ТФУК спиртом

Для примера на рисунке 17 приведены данные спектроскопии ЯМР ^1H реакционной смеси ТФУК и этанола при $53\text{ }^\circ\text{C}$, демонстрирующие наличие сигналов протонов метиленовой группы этилтрифторацетата в области 5,0-5,1 м.д. уже через две минуты после начала нагрева и практически полную конверсию метиленовых групп спирта в метиленовые группы этилтрифторацетата через 10 мин (Рисунок 17).

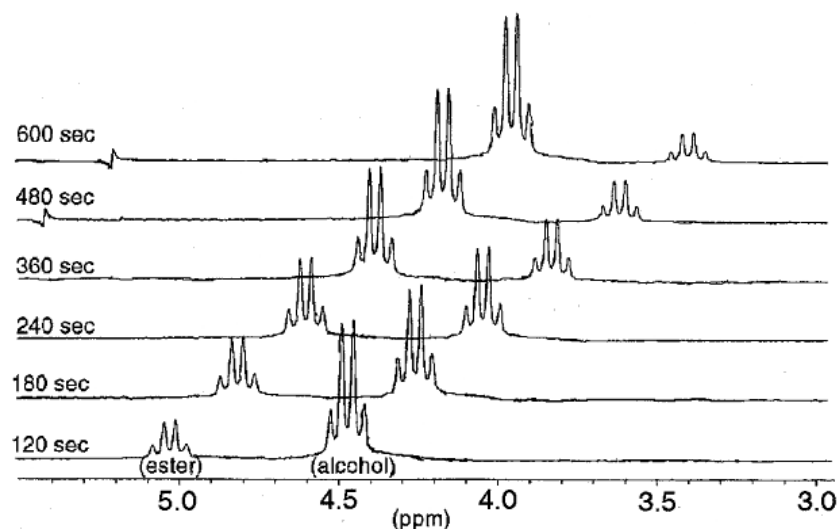


Рисунок 17 – Спектры ЯМР ^1H смеси трифторуксусной кислоты и этанола при $53\text{ }^\circ\text{C}$ после начала нагрева [182]

Поликонденсацию диметилдиэтоксисилана в ТФУК исследовали в двух вариантах: при использовании ТФУК в качестве активной среды для мольных соотношений $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CF}_3\text{COOH}$, равных 1/3 и 1/1,5, и при использовании ТФУК в смеси с уксусной кислотой в мольном соотношении $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOH}$, равном 1/0,5/2,5. Для более качественного анализа хода реакции методом спектроскопии ЯМР ^1H использовали дейтерированную уксусную кислоту.

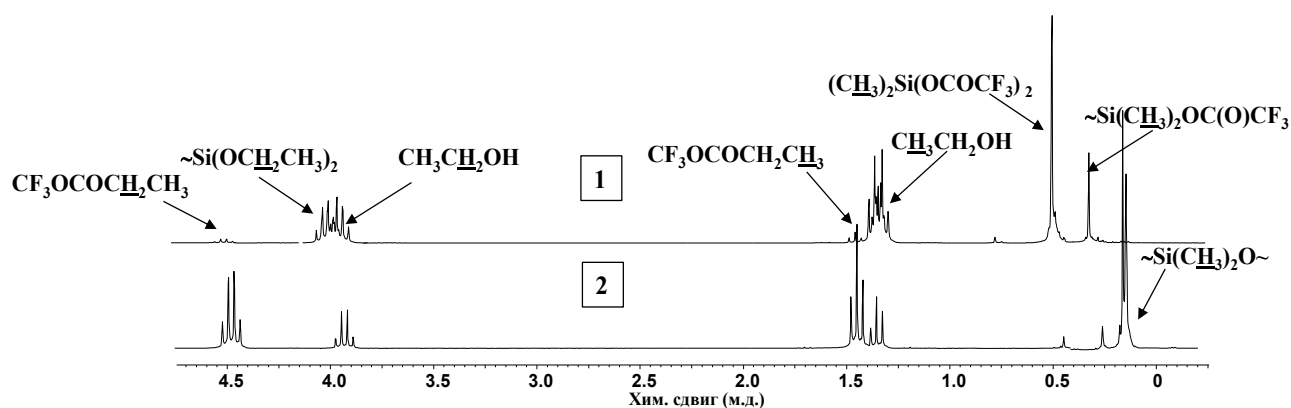


Рисунок 18 - Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси диметилдиэтоксисилана в ТФУК (1/3) через 30 мин (1) и через 2 ч (2)

На рисунке 18 приведены спектры ЯМР ^1H проб реакционных смесей через 30 мин и 2 ч после смешения реагентов. Результаты показывают, что в отличие от уксусной кислоты процесс протекает через образование дитрифторацетоксипроизводных кремния и может быть представлен последовательностью реакций – Рисунок 19.

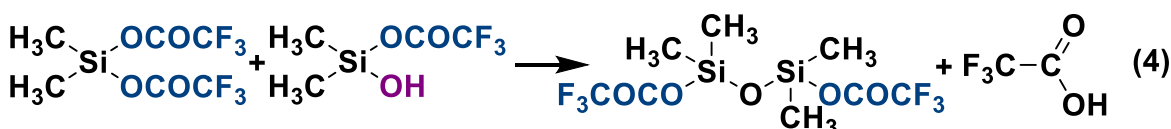
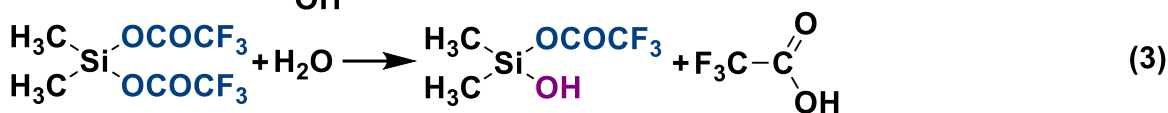
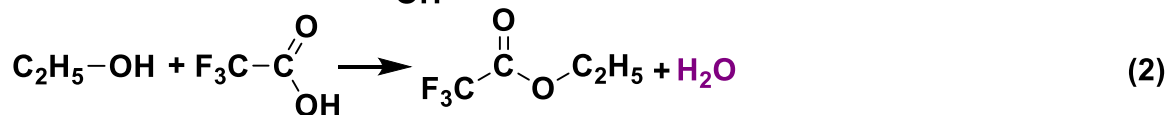
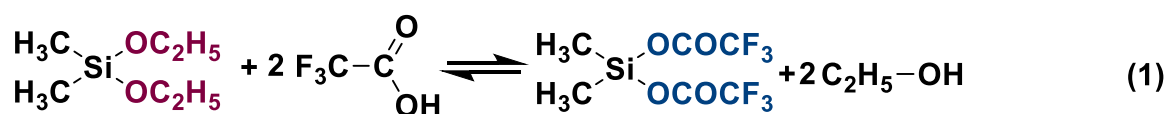


Рисунок 19 – Механизм поликонденсации диметилдиэтоксисилана в ТФУК

А учитывая, что этерификация ТФУК спиртом при комнатной температуре протекает гораздо быстрее, чем в случае уксусной кислоты, когда первые молекулы эфира и воды образуются только через 300 ч от начала смешивания, то уже через 4 ч после начала реакции достигается полная

конверсия алкокси-групп При снижении количества ТФУК в 2 раза время полной конверсии увеличивается до 48 ч (Таблица 7, 1 и 2 соответственно). Таким образом, замена уксусной кислоты на более сильную ТФУК делает возможным осуществление процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при комнатной температуре.

Таблица 7 – Влияние ТФУК на процесс поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде

№	Состав реакционной массы, моль			Т, °С	Время полной конверсии этокси-групп, ч
	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	CF_3COOH	CD_3COOH		
1	1	3	0	20	4
2	1	1,5	0	20	48
3	1	0,5	2,5	20	>100

Использование ТФУК в смеси с уксусной кислотой (Таблица 7, 3) способствует интенсификации процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана по сравнению со средой чистой уксусной кислоты, реакция протекает при комнатной температуре, однако время достижения полной конверсии алкокси-групп достаточно велико, что подтверждают спектры ЯМР ^1H через 2 и 30 ч после начала процесса (Рисунок 20).

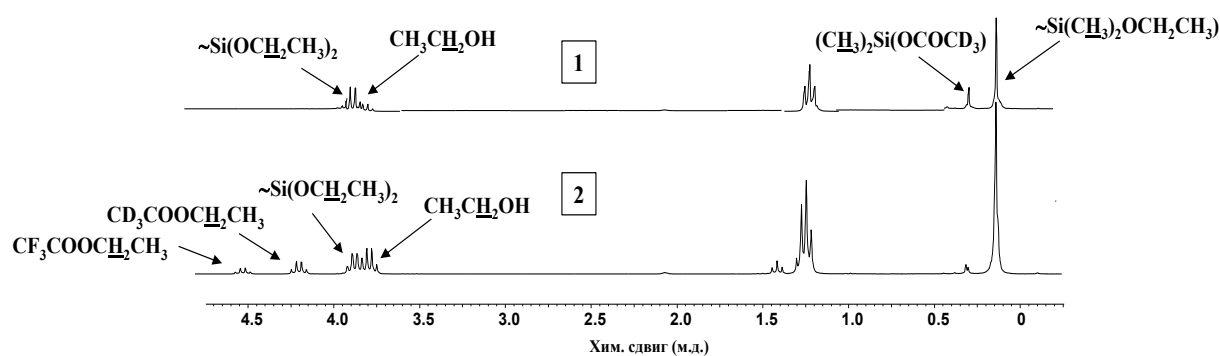


Рисунок 20 - Спектры ЯМР ^1H реакционной смеси поликонденсации диметилдиэтоксисилана в дейтерированной уксусной кислоте в присутствии ТФУК (1/2,5/0,5) через 2 (1) и 30 (2) ч после начала реакции

Эти результаты свидетельствуют о том, что ТФУК в малых количествах (меньше стехиометрического) работает только как реагент, и после ее исчерпания в реакции этерификации (Рисунок 16) на образование воды и этилтрифторацетата процесс поликонденсации протекает по стандартному механизму взаимодействия с уксусной кислотой (Рисунок 13).

С точки зрения селективности реакции в сторону образования циклосилоксанов процесс в ТФУК не привел к улучшению результатов, полученных при поликонденсации в чистой уксусной кислоте, выход циклических продуктов при полной конверсии алкокси-групп составлял $\sim 40\%$. Таким образом, использование ТФУК позволяет осуществлять поликонденсацию алкоксисиланов при комнатной температуре и при приемлемой продолжительности процесса, однако повышения селективности при этом не наблюдается.

Сульфокатиониты – гетерофазные катализаторы, которые активно применяются в промышленности в процессах гидролиза алкоксисиланов различной функциональности [183, 184, 185, 186] и перегруппировки продуктов гидролиза [187, 188]. В исследовании влияния каталитических добавок на скорость и селективность поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде были использованы сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола макропористой (КУ-

23 30/100[®], Purolite CT175[®]) и гелевой (КУ-2-8[®], Lewatite Mono Plus S108H[®]) структуры, различающиеся значениями обменной емкости и величиной удельной площади поверхности (Таблица 8).

Таблица 8 – Свойства катионитов

Катионит	Полная обменная емкость (г-экв/г)	Величина удельной поверхности (м ² /г)
КУ-23 30/100	4,6	55-70
КУ-2-8 Н-форма	4,6	-
Lewatite Mono Plus S108H	4,5	-
Purolite CT175	4.9	20-40

Использование всех типов сульфокатионитов независимо от марки и характеристик позволило провести поликонденсацию диметилдиэтоксисилана в безводной уксусной кислоте при комнатной температуре, что существенно улучшает технологичность по сравнению с процессом конденсации без катализатора (Таблица 9), при этом увеличение количества катионита закономерно снижает время реакции до полной конверсии алкокси-групп вплоть до 1 ч.

Однако в зависимости от типа катионита селективность процесса существенно различалась. При использовании гелевых сульфокатионитов (4-8, Таблица 9) с увеличением их количества выход циклических продуктов уменьшался, тогда как при использовании макропористых (1, 2, 9-13, Таблица 9), наоборот, увеличивался. Повышение температуры до 50 °С позволило немного повысить выход низкомолекулярного продукта, как для гелевых (Таблица 9, оп. 5, 7, 8), так и для макропористых сульфокатионитов (Таблица 9, оп. 2, 3, 12, 13).

Таблица 9 – Влияние различных сульфокатионитов на процесс поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде и на состав продуктов

№ п/п	Условия поликонденсации				Время полной конверсии этокси-групп, ч	Состав продуктов по ГЖХ, %					D _n /L _n , %
	Катио-нит	(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ /CH ₃ COOH, моль	T °C	Кол-во катионита, мас. %		D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	L _n	
1	КУ-23	1:10	20	10	30	-	53	29	10	8	92/8
2		1:10	50	10	1	1	40	20	9	30	70/30
3		1:3	50	10	1	-	41	20	9	30	70/30
4	КУ-2-8. Н-форма	1:10	20	10	726	-	41	19	8	32	68/32
5		1:10	50	10	2	2	46	6	18	27	73/27
6	Lewatite	1:10	20	1	173	-	61	17	-	21	79/21
7		1:10	20	10	30	1	39	14	4	41	59/41
8	Mono Plus S 108H	1:10	50	10	4	-	35	17	8	39	61/39
9		1:3	50	10	4	-	40	14	4	42	58/42
10	Puroli-te СТ 175	1:10	20	1	150	3	33	12	3	49	51/49
11		1:10	20	10	2	2	62	22	6	8	92/8
12		1:3	20	10	4	-	67	2	6	2	98/2
13		1:3	50	10	1	1	70	23	5	1	99/1
14		1:3	50	1	5	-	71	22	5	2	98/2

При этом, добавление сульфокатионитов позволяет сократить количества используемой уксусной кислоты без существенного влияния на селективность и продолжительность процесса. На рисунке 21 в качестве примера приведена кривая ГЖХ продукта 11 (Таблица 15).

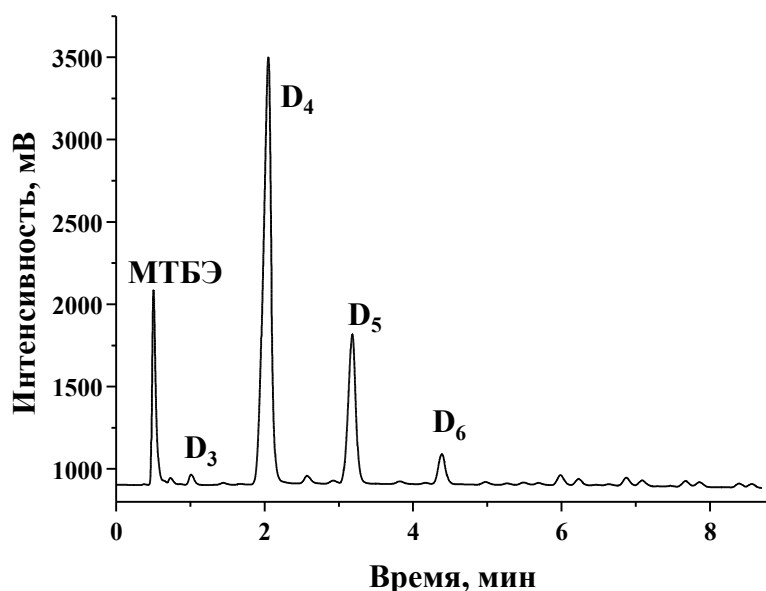


Рисунок 21 – Кривая ГЖХ продукта поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде в присутствии Purolite СТ175 (№ 11, Таблица 9)

Различное действие сульфокатионитов различной структуры при близких значениях обменной емкости можно объяснить большей доступностью каталитических центров в виде сульфогрупп у макропористых сульфокатионитов по сравнению с сульфокатионитами гелевой структуры. Каталитическая активность сульфокатионитов повышается при увеличении значения обменной емкости. Наибольшее значение обменной емкости из представленных смол – 4,9 – у Purolite СТ175, и закономерно, что наилучший выход циклических продуктов при комнатной температуре достигнут именно при его использовании – 98 % за один час. Причем изменение температуры, соотношения исходных реагентов, количества катионита для Purolite СТ175 не оказало существенного влияния на выход циклических продуктов – во всех случаях он составил 98–99 % при минимальной (1–5 ч) продолжительности процесса.

Следует отдельно отметить, высокую селективность процесса в этом случае и по размерам циклов – содержание октаметилциклотетрасилоксана в продукте достигает 70 %. Такой результат по снижению временных затрат и увеличению селективности в сторону образования

октаметилциклотетрасилоксана позволяет рассматривать процессы поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде в качестве реальной альтернативы гидролизу диметилдихлорсилана концентрированной соляной кислотой, реализованному в непрерывном режиме [179].

Таблица 10 – Возможности различных методов получения диметилциклосилоксанов поликонденсацией диметилдиэтоксисилана в активной среде

Реакционная смесь	Т, ° С	Время реакции до полной конверсии алкокси- групп, ч	Выход диметил- цикло- силоксанов %	Выход D ₄ , %
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	125	7	78	52
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COCl}$	20	53	42	20
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COCl}$	125	1	80	40
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}+\text{Purolite}$ СТ175	20	2	92	62
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/\text{CH}_3\text{COOH}+\text{Purolite}$ СТ175	50	1	99	70
Гидролизат $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ [179]			91	79

В таблице 10 приведено сопоставление различных вариантов интенсификации процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде с использованием различных добавок – спирта и различных катализаторов. Введение этих добавок позволяет ускорить протекание этерификации кислоты спиртом даже при комнатной температуре и, как следствие, увеличить количество образующейся воды, что способствует увеличению выхода диметилциклосилоксанов и позволяет снизить

температуру проведения поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде вплоть до комнатной (Таблица 10).

Использование в качестве катализатора сульфокатионита Purolite CT175 позволяет достигать высокой селективности в сторону образования диметилциклосилоксанов, в том числе и D₄, при проведении процесса при температуре 20-50 °С и сокращении избытка используемой кислоты и времени реакции до полной конверсии алкокси-групп.

2.1.1.5 Влияние катализатора и обрывателя цепи

Олигодиметилсилоксаны - низкомолекулярные олигомеры, состоящие из линейных диметилсилоксановых и концевых триметилсилильных звеньев, являются востребованными представителями кремнийорганических продуктов, используемыми в качестве теплоносителей [133, 189], основы масел и смазок [190, 191, 192], гидрофобизирующих [193, 194, 195, 196], антиадгезионных [197, 198], пеногасящих [199, 200], косметических [201, 202, 203] и прочих добавок. Основным методом синтеза олигодиметилсилоксанов является совместная или отдельная гидролитическая поликонденсация соответствующих хлорсиланов с последующей каталитической перегруппировкой продуктов гидролиза, а также непосредственная полимеризация коммерчески доступного октаметилциклотетрасилоксана в присутствии обрывателя цепи - гексаметилдисилоксана [133, 188].

Возможности применения метода поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде для селективного получения линейных олигодиметилсилоксанов проводили в двух вариантах:

- в «классическом» с использованием избытка безводной уксусной кислоты и триметилэтоксисилана в качестве обрывателя цепи и регулятора молекулярной массы [204],

- в каталитическом с использованием эквимольных количеств уксусной кислоты по отношению к алкокси-группам, гексаметилдисилоксана (ГМДС) в качестве обрывателя цепи и регулятора молекулярной массы, а также сильных кислот для интенсификации процесса этерификации и расщепления гексаметилдисилоксана [178].

Общая схема процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты может быть представлена следующим образом (Рисунок 22):

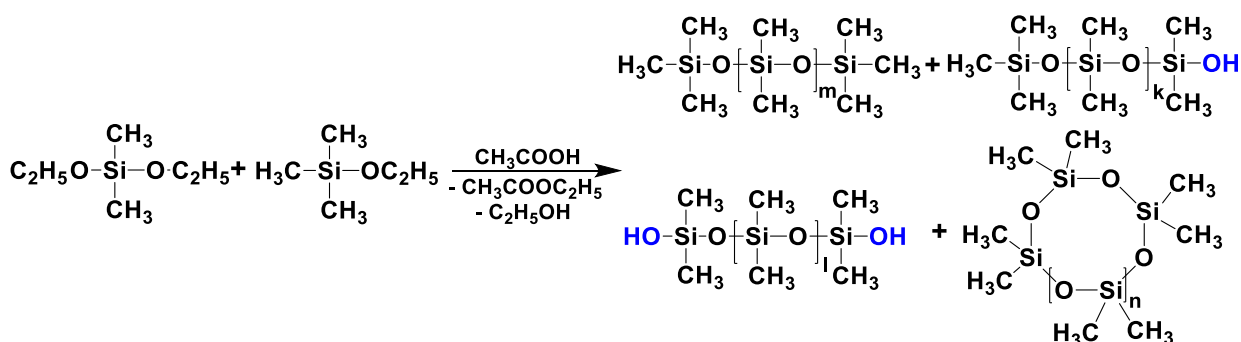


Рисунок 22 – Схема получения олигодиметилсилоксанов поликонденсацией диметилдиэтокси- и триметилэтоксисилана в избытке уксусной кислоты

Исходя из функциональности используемых мономеров продукты реакции могут содержать олигодиметилсилоксаны линейного и циклического строения, при этом линейные олигодиметилсилоксаны могут образовываться как в виде нефункциональных, так и в виде α- и ω-гидрокси-функциональных олигомеров.

Исследование процесса проводили варьированием соотношения (CH₃)₂Si(OC₂H₅)₂/(CH₃)₃SiOC₂H₅ и порядка введения реагентов. Анализ продуктов проводили аналогично описанному выше подходу путем блокирования гидроксильных групп винилдиметилхлорсиланом, разгонке продукта блокирования и анализу летучих компонентов с использованием ГЖХ, а нелетучего методом ГПХ и спектроскопии ЯМР ¹H.

Исследование летучих компонентов методом ГЖХ позволяло определить содержание образовавшегося в ходе поликонденсации ГМДС и циклосилоксанов, ГПХ – длину цепи нелетучих олигодиметилсилоксанов, а спектроскопия ЯМР ^1H блокированных образцов – содержание гидроксильных групп из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов реперной винильной группы у конечного атома кремния и протонов метильных групп у цепных и распределенных атомов кремния. Условия поликонденсации и результаты анализа состава и характеристик полученных продуктов приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Влияние способа введения алкоксисиланов и количества триметилэтоксисилана на состав и характеристики продуктов поликонденсации

№ п/ п	Условия проведения поликонденсации		Состав и характеристика продукта				
	Соотношение $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5,$ моль	Способ введения алкоксисиланов	$D_n,$ вы- ход %	ГМДС, выход %	Линейные олигомеры		
					Вых од, %	n (ГПХ)	Si- ОН, мас. %
1	2/1	смешение	12	10	78	11	1,0
2	5/1	смешение	21	2	77	11	3,1
3	11/1	смешение	24	2	74	14	3,0
4	11/1	медленное введение	0	0	100	22	2,8
5	24/1	смешение	33	3	64	18	3,1
6	24/1	медленное введение	14	0	86	20	2,7
7	1/0	смешение	45	-	55	23	2,0

Анализ полученных результатов показал, что введение даже 4 мольн.% триметилэтоксисилана (соотношение $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ равно 21/1) при одновременном смешении всех реагентов способствует снижению содержания циклических продуктов с 45 % до 33 % по сравнению с поликонденсацией диметилдиэтоксисилана в аналогичных условиях (Таблица 11, № 5 и 7 соответственно).

Причем увеличением количества триметилэтоксисилана в таких условиях полностью подавить циклообразование в системе не удастся. При этом длина цепи полученных линейных олигомеров закономерно увеличивается с уменьшением количества введенного монофункционального реагента.

Более эффективное подавление циклообразования при использовании обрывателя цепи достигается изменением порядка введения реагентов с одновременного смешения на медленное введение мономера в реакционную массу, которое способствует снижению скорости образования воды и обеспечивает постоянный приток ацетоксисилильных групп и протекание гетерофункциональной поликонденсации. Так, для соотношения $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5=11/1$ был получен продукт, не содержащий циклических компонентов (Таблица 11, № 4).

Для получения качественных кремнийорганических жидкостей весьма существенным является минимальное количество остаточных концевых функциональных групп. В данном случае осуществления поликонденсации в активной среде – в избытке безводной уксусной кислоты без каталитических добавок – продукты соконденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана независимо от их соотношений и способа введения реагентов содержат некоторое количество остаточных ОН-групп, что в случае их целевого использования в качестве жидкостей требует дополнительной стадии триметилсилилирования гидроксильных групп. Количество ОН-групп

по данным спектроскопии ЯМР ^1H блокированных диметилвинилхлорсиланом образцов изменяется от 3,1 мас.% при малом количестве обрывающего агента (Таблица 17, №5) до 1 мас.% при увеличении его содержания (Таблица 17, № 1).

Таким образом, было обнаружено, что поликонденсация триметилэтоксисилана и диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты приводит к образованию с 75–80 % выходом линейных олигометилсилоксанов с регулируемой длиной цепи (10–25 звеньев), но содержащих 1,0–3,1 мас.% остаточных гидроксильных групп и как следствие требующих дополнительной стадии их триметилсилилирования.

Альтернативным триметилэтоксисилану прекурсором звеньев М-типа является ГМДС, использование которого сопряжено с необходимостью добавления в реакционную массу сильных кислот в качестве катализатора расщепления силоксановой связи. В свою очередь использование катализатора в условиях активной среды, как это было показано в предыдущем разделе, позволяет сократить количество используемой уксусной кислоты. Эти факты обусловили проведение исследования каталитического варианта поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде с использованием стехиометрических количеств уксусной кислоты по отношению к алкокси-группам и ГМДС в качестве обрывателя цепи и регулятора молекулярной массы (Рисунок 23) [178].

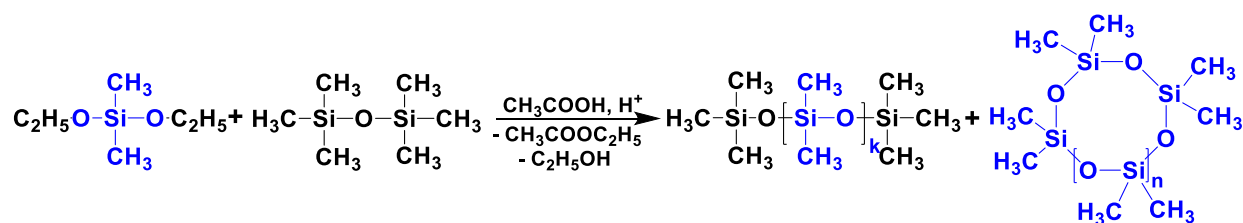


Рисунок 23 – Схема получения олигодиметилсилоксанов поликонденсацией диметилдиэтоксисилана и гексаметилдисилоксана в активной среде с использованием каталитических количеств сильных кислот

Поликонденсацию диметилдиэтоксисилана проводили, варьируя мольное соотношение $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ от 1/1 до 3/1, с использованием 0,5 мас.% катализатора и эквимольных алкокси-группам количеств уксусной кислоты. Процессы вели до полной конверсии алкокси-групп, определяемой методом спектроскопии ЯМР ^1H и установления равновесия в системе, то есть до постоянного состава. После чего продукты нейтрализовали и разгоняли. Летучие фракции анализировали методом ГЖХ, кубы, которые для этих соотношений были незначительными и представляли собой по факту рабочий объем жидкости, – методами ГПХ, ГЖХ, ИК-спектроскопии. Метод ГЖХ давал возможность количественно определить содержание каждого из летучих реагентов с использованием реперных образцов заданного строения, ГПХ – отсутствие высокомолекулярного продукта, ИК-спектроскопия – отсутствие гидроксильных групп в продуктах. В качестве примера на рисунке 24 приведены результаты ГЖХ летучей фракции и кубового остатка одного из полученных продуктов.

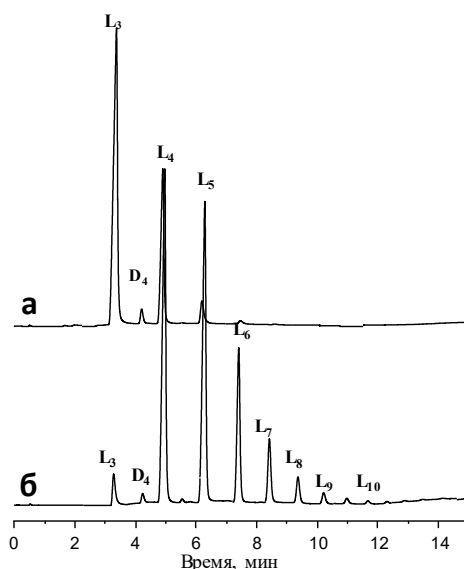


Рисунок 24 – Хроматограммы ГЖХ летучей фракции (а) и кубового остатка (б) одного из полученных продуктов

Условия реакции и состав продуктов приведены в таблице 12.

Таблица 12 – Влияние соотношения реагентов на состав продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в стехиометрическом количестве уксусной кислоты в присутствии гексаметилдисилоксана

№ п/ п за тор	Ка та ли за тор	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/$ $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3/$ CH_3COOH , моль	Время реакции, ч	Конверсия L_2 , %	L_n/D_n , %	Состав продуктов									
						L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8	L_9	L_{10-15}	D_n	
1	H_2SO_4	1/0/2	0,25	-	51/49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51
2		1/1/2	1	42	1/99	39	30	17	7	3	1	0	0	1	
3		2/1/4	1	69	10/90	21	18	13	13	9	7	5	4	10	
4		3/1/6	1	70	10/90	19	15	13	11	8	6	5	14	10	
5	HCl	1/1/2	4	22	99/1	40	28	18	8	3	1	1	0	1	
6		2/1/4	4,5	34	94/6	14	18	18	15	11	7	5	7	6	
7		3/1/6	4,5	47	87/13	13	14	16	14	10	7	5	8	13	

Наиболее эффективным катализатором по скорости до полной конверсии алкокси-групп оказалась серная кислота. Использование прекурсоров сухого хлороводорода (триметилхлорсилан или хлористый ацетил) на состав продуктов не оказывало влияния, но приводило к увеличению времени до полной конверсии алкокси-групп в 2–3 раза. В обоих вариантах каталитических добавок образуются короткоцепные нефункциональные олигодиметилсилоксаны линейного строения с выходом не менее 90 %. При этом изменение мольного соотношения $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ позволяет регулировать длину образующихся продуктов. Основные фракции этих продуктов составляют основу коммерческих полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-1 и ПМС-1,5. Изменение соотношений в сторону больших длин цепей олигодиметилсилоксанов, достигаемое увеличением количества диметилдиэтоксисилана по отношению к ГМДС, закономерно привело к увеличению времени достижения полимеризационно-поликонденсационного равновесия до 1 ч (Таблица 13) и до 10 %-ного содержания циклосилоксанов в продуктах реакции.

Такое высокое содержание циклосилоксанов (32 %) по сравнению с процессом полимеризации октаметилциклотетрасилоксана в присутствии гексаметилдисилоксана (8 %) в расчете на аналогичную степень полимеризации продукта (Таблица 13, №5 и 7 соответственно), вероятно, связано с концентрационными эффектами в случае поликонденсации в активной среде с разбавлением реакционной массы. Однако проведение процесса поликонденсации в режиме отгонки образовавшихся этилацетата, спирта и остатков уксусной кислоты нивелирует этот эффект в результате поликонденсационно-полимеризационных превращение приводит к сопоставимому с полимеризационным подходом равновесному содержанию циклов – 9 % (Таблица 13, №6).

Таблица 13 – Влияние соотношения реагентов на состав продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана и ГМДС в стехиометрическом количестве уксусной кислоты в сопоставлении с полимеризацией D₄ и ГМДС и Purolite CT175 в качестве катализатора

№	(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ / (CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ / CH ₃ COOH, моль	Теор. длина цепи	Время полной конверсии этоксигрупп, мин	Время р- и, мин	Кон- вер- сия L ₂ , %	L _n /D _n , %	Состав продуктов			
							L ₃₋₅	L ₆₋₈	L _{9- 20≥}	D _n
1	8/1/16	10	15	15	100	73/27	14	20	39	27
2	8/1/16	10	15	60	100	77/23	11	24	42	27
3	98/1/196	100	15	15	100	54/46	0	0	54	46
4	98/1/196	100	15	60	100	67/33	0	0	67	33
5	98/1/196	100	15	90	100	68/32	0	0	68	32
6*	98/1/196	100	15	-	100	91/9	0	0	91	9
7**	Полимеризация D ₄ и ГМДС, Purolite CT175	100	-	120	100	92/8	0	0	92	8

* - ГПК проводили в режиме отгонки летучих (спирта, уксусной кислоты и этилацетата по достижении полной конверсии алкокси-групп через 15 мин после смешения)

Молекулярно-массовые характеристики олигодиметилсилоксанов с расчетной степенью полимеризации, равным 100, полученные при достижении равновесия методами каталитической поликонденсации D₄ и ГМДС в активной среде в условиях отгонки летучих и без и полимеризацией D₄ и ГМДС, Purolite CT175 приведены в таблице 14 и коррелируют с расчетным значением.

Таблица 14 – Молекулярно-массовые характеристики олигодиметилсилоксанов с заданной степенью полимеризации, равной 100, полученные разными методами

Метод	Теор. ММ	ММ характеристики			L _n / D _n , %
		M _N	M _w	M _w /M _N	
ГПК (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ /(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ в активной среде	7414	4900	9600	1,9	68/32
ГПК (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ /(CH ₃) ₃ SiOSi(CH ₃) ₃ в активной среде с отгонкой летучих	7414	7800	15000	1,9	91/9
Полимеризация D ₄ и ГМДС	7414	6600	12400	1,9	92/8

Следует отметить, что во всех случаях независимо от соотношения реагентов образуется продукт, не содержащий остаточных гидроксильных групп, что подтверждается данными ГЖХ по отсутствию пиков с временем выхода, соответствующим гидроксилсодержащим олигодиметилсилоксанам, данными ИК-спектроскопии неблокированных винилдиметилхлорсиланом продуктов по отсутствию полосы поглощения гидроксильной группы в области 3200–3500 см⁻¹ (Рисунок 25) и данными спектроскопии ЯМР продуктов блокирования по отсутствию сигналов протонов винильных групп в области 5,8–6,1 м.д..

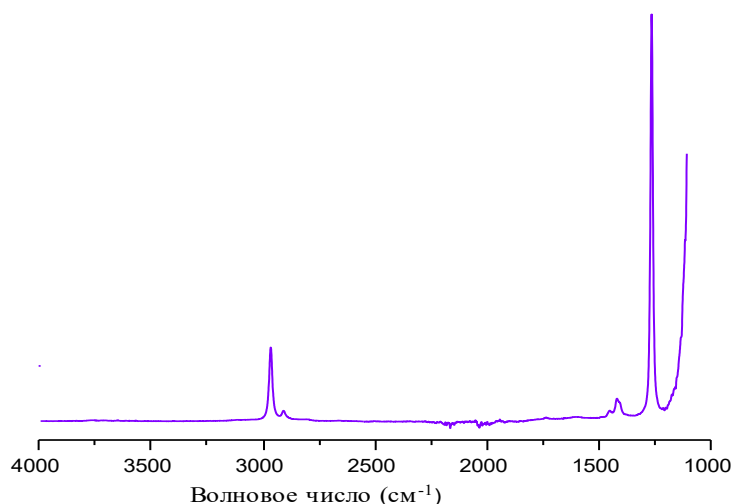


Рисунок 25 – ИК-спектр неблокированного продукта поликонденсации №4 (Таблица 13)

Таким образом, было показано, что поликонденсация диметилдиэтоксисилана в активной среде – эффективный метод получения нефункциональных линейных олигодиметилсилоксанов, позволяющий в одну стадию без использования каталитической перегруппировки с сопоставимым выходом переработать исходный мономер в продукт с заданными молекулярно-массовыми характеристиками.

Таким образом, подводя итоги раздела 2.1.1 следует подчеркнуть, что на примере диметилдиэтоксисилана были выявлены эффективные инструменты управления селективностью гомофазного процесса поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде и разработаны методы получения циклосилоксанов и линейных олигомеров с количественными выходами. Ключевым фактором, влияющим на соотношение циклических и линейных продуктов, является скорость образования воды в процессе поликонденсации. Снижение скорости образования воды в реакционной системе достигается изменением порядка ввода реагента, а именно медленным введением мономера в реакционную массу. Увеличение скорости образования воды в реакционной системе достигается добавлением спирта и проведением реакции при кипячении, а также использованием катализаторов, при этом возможно

проведение процесса как при кипячении, так и при комнатной температуре. Использование сильных кислот в качестве катализатора является эффективным способом увеличения скорости процессов до полной конверсии алкокси-групп, с высоким уровнем селективности как в сторону образования циклосилоксанов, так и линейных нефункциональных олигодиметилсилоксанов.

2.1.2 Методы селективного получения диорганосилоксанов линейного и циклического строения в гомофазных условиях активной среды

Дальнейшее распространение закономерностей по селективному формированию циклических и линейных продуктов поликонденсации диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды, выявленных на примере диметилдиэтоксисилана, на основной ряд мономеров-прекурсоров, наиболее широко используемых в промышленности диорганосилоксановых звеньев – метилфенил-, метилбензил- и диэтилдиалкоксисиланы, позволило разработать оптимальные условия получения циклосилоксанов и линейных олигомеров и определить границы применимости метода поликонденсации в активной среде для их селективного получения. Основные результаты, представленные в этом разделе, более подробно рассмотрены в публикациях [7, 8, 9, 10, 12 204, 205, 206, 207, 208], здесь же просуммированы наиболее оптимальные с точки зрения селективности условия процесса и составы продуктов.

Так, введение дополнительных количеств спирта в реакционную массу позволило получить диорганоциклосилоксаны с 80–90 % выходом. В таблице 15 представлены примеры с максимальным выходом циклосилоксанов в исследованных условиях. При этом закономерно с увеличением объема заместителя у атома кремния максимально возможный выход

циclosилоксанов увеличивается, как и растет селективность в сторону образования напряженных шестичленных циклов - содержание гексаорганотрициклоксанов с метилбензильными и диэтильными заместителями составляет 58 и 72 % соответственно.

Таблица 15 – Примеры получения циклосилоксанов поликонденсацией диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды с добавлением спирта

Мономер	Мономер/ CH ₃ COOH/ C ₂ H ₅ OH, моль	Состав продуктов					D _n /L _n , %
		D ₃	D ₄	D ₅	≥D ₆	L _n	
(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/10/0,5	-	42	18	18	22	78/22
(CH ₃)(C ₆ H ₅)Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/10/3,25	25	59	-	-	16	84/16
(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/3/5	58	18	-	-	34	76/34
(C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/3/5	72	19	-	-	9	91/9

Использование каталитического варианта активной среды позволяет увеличить выход циклосилоксанов до количественного (Таблица 16) с сохранением высокой селективности по размеру цикла. Так в оптимальных условиях содержание октаметилциклотетрасилоксана составляет 70 %, гексаэтилциклотрициклоксана – 76 %, при этом процесс идет при температуре 25–50 °С, и полная конверсия алкокси-групп достигается 1–3ч в зависимости от температуры и соотношения реагентов.

Такое селективное формирование напряженных циклосилоксанов имеет широкие перспективы использования в неравновесных процессах полимеризации с получением силоксановых каучуков с узким молекулярно-массовым распределением. Все дело в том, синтез напряженных циклосилоксанов путем внутримолекулярной циклизации линейных трициклоксанов, образующихся в ходе ГПК дифункциональных силанов, даже

в случае объемных заместителей у кремния непростая задача. Так, из литературных данных известно, что гидролиз диэтилдихлорсилана в диэтиловом эфире с последующим кипячением реакционной смеси приводит к образованию 60 % циклических продуктов, 60–70 % из которых это гексаэтилциклотрисилоксан [209]. Для получения гексаорганоциклотрисилоксанов используют взаимодействие диорганодихлорсиланов с оксидом цинка, но и в этом случае выход целевых продуктов не превышает 40 % и уменьшается по мере увеличения длины алкильного заместителя [210, 211, 212]. В условиях же активной среды циклосилоксаны образуются практически с количественным выходом и для ряда заместителей с высокой селективностью по размерам.

Таблица 16 – Примеры получения циклосилоксанов поликонденсацией диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды в присутствии Purolite CT 175

Мономер	Мономер/ CH ₃ COOH, моль	Т, °С/ t, ч	Состав продуктов					D _n /L _n , %
			D ₃	D ₄	D ₅	≥D ₆	L _n	
(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/3	50/1	1	70	23	5	1	99/1
(CH ₃)(C ₆ H ₅)Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/3	50/1	36	64	-	-	-	100/0
(C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	1/10	25/3	76	19	-	-	5	95/5

Высокий выход линейных олигомеров путем изменения порядка добавления реагентов с одновременного смешения на медленное введение, как и в случае диметилдиэтоксисилана, реализуется для метилфенилдиэтоксисилана и метилвинилдиметоксисилана, однако дальнейшее увеличение объема заместителя способствует снижению реакционной способности силанолов в процессах конденсации, что приводит к незначительному увеличению выхода α,ω-дигидроксиолигометилбензилсилоксанов с 58 до 66 % и отсутствию

изменений в выходе α,ω -дигидроксиолигодиэтилсилоксанов. При этом молекулярная масса образующихся линейных олигомеров практически одинакова, составляет 800 – 1700 Да, и не зависит от условий проведения процесса.

Таблица 17 – Примеры получения линейных α,ω -дигидроксиолигосилоксанов в гомофазных условиях активной среды с медленным введением мономера в реакционную массу (0,1 мл/мин)

№	Мономер	Порядок добавления реагентов	D_n/L_n , %	M_n для L_n
1	$(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$	смешение	55/45	1700
2		медленное введение	12/88	1700
3	$(CH_3)(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2$	смешение	43/57	1600
4		медленное введение	16/84	1600
5	$(CH_3)(CH_2=CH)Si(OCH_3)_2$	смешение	42/58	900
6		медленное введение	27/73	900
7	$(CH_3)(C_6H_5CH_2)Si(OC_2H_5)_2$	смешение	42/58	900
8		медленное введение	34/66	900
9	$(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$	смешение	47/53	800
10		медленное введение	45/55	900

Развитие данной методологии активной среды на функциональные полиорганосилоксаны линейного сополимерного строения было проведено на примере сополиконденсации диметилдиэтокси- и метилвинилдиметоксисилана [12]. В ходе исследования было показано, что в условиях медленного введения образуются олигомеры линейной структуры с выходом 70-80 % и молекулярной массой 900-1300 Да. При этом анализ циклосилоксанов методом ГХ-МС и линейных продуктов методом

спектроскопии ЯМР ^1H показывает полное соответствие состава продуктов соотношению загруженных мономеров (Таблица 18).

Таблица 18 – Условия получения, состав и молекулярно-массовые характеристики олиго(диметил)(метилвинил)силоксанов ПДМС-Х-Vin, где Х – мольн.% метилвинилсилокси-звеньев [12]

Метод	Характеристики									
	ПДМС- Х-Vin	Состав продуктов, мас.%				Молекулярно- массовые характеристики L			Me ₂ SiO/ MeVinSiO для L	
		D ₃₋₇	D _n V _m	V ₃₋₇	L	M _w	M _n	M _w / M _n	Теор.	Практ.
Одновременное смешение	ПДМС- 25-Vin	10	35	-	55	1050	750	1.4	3/1	3/0,75
	ПДМС- 50-Vin	1	38.5	0.5	60	870	660	1.3	1/1	1/0,85
	ПДМС- 75-Vin	-	34.6	2.4	63	900	700	1.3	1/3	1/2,22
Медленное введение	ПДМС- 25-Vin	7	23	-	70	1200	900	1.3	3/1	3/0,88
	ПДМС- 50-Vin	1	19.6	0.4	79	1300	930	1.4	1/1	1/0,85
	ПДМС- 75-Vin	0.2	16	9.8	74	1100	800	1.3	1/3	1/2,36

Возможности получения функциональных диметилсилоксанов различной молекулярной массы и строения были исследованы и на других типах латентных в процессах гидролитической поликонденсации функциональных групп. Так, на примере фенилдиэтоксисилана были найдены условия проведения процесса поликонденсации в активной среде, позволяющие получать продукты с регулируемым содержанием гидридных групп, в том числе бездефектные олигогидрофенилсилоксаны [206].

Здесь отдельно следует отметить, что несмотря на то, что в целом процессы поликонденсации диорганодиалкоксисиланов при комнатной температуре характеризуются невысокой селективностью в сторону формирования продуктов циклического или линейного строения, и требуют дальнейшего проведения процесса каталитической перегруппировки для формирования линейных структур, именно эти условия потенциально могут обеспечить сохранение латентных функциональностей, чувствительных к органическим кислотам при повышенной температуре, для их дальнейшей модификации, что в условиях создания инновационных силоксановых продуктов может оказаться более важным, чем достижение селективности. Таким образом, например, получают азидопропилсодержащие полиметилсилоксаны [213], которые являются основой для создания новых силоксановых полимеров и силоксановых композиций, модифицированных и отверждаемых соответственно с помощью азид-алкинового циклоприсоединения [214, 215]. Поэтому с одной стороны метод поликонденсации алкоксисиланов в активинной среде является селективным методом с высоким уровнем контроля структуры образующихся продуктов, и с другой стороны методом, использование которого может заместить стадию традиционного хлорного гидролиза, в случаях, требующих щадящих условий.

Таким образом, на примере основного ряда алкоксисилановых прекурсоров силоксановых звеньев, которые входят в состав традиционно выпускаемых кремнийорганических продуктов, определены методы селективного получения силоксанов линейного и циклического строения.

2.1.3 Методы регулирования молекулярной массы линейных α,ω -дигидроксиолигодиорганосилоксанов

Как показали наши исследования [204], невысокая степень полимеризации линейных диметилсилоксановых олигомеров, образующихся

в условиях активной среды, обусловлена наличием равновесия между гидроксильными и ацетокси-группами, которое устанавливается в реакционной системе после исчерпания алкокси-групп (Рисунок 26).

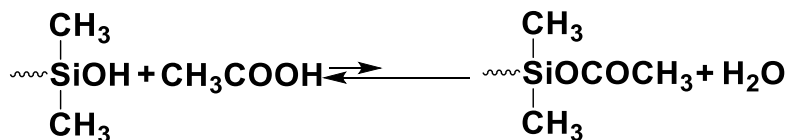


Рисунок 26 – Схема равновесия функциональных групп в реакционной смеси после исчерпания алкокси-групп

В то же время эта длина обеспечивает возможность проведения их дальнейшей доконденсации (постконденсации) без внутримолекулярной циклизации [172, 216]. Это позволяет рассматривать полученные олигомеры как прекурсоры для получения линейных высокомолекулярных полимеров с концевыми гидроксильными группами, а способ их получения в активной среде – как эффективный путь синтеза таких соединений.

Термическая доконденсация синтезированных олигомеров в вакууме (Рисунок 27) при различных температурах оказалась эффективным методом для увеличения молекулярной массы α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов вплоть до 70000 Да (Таблица 19).

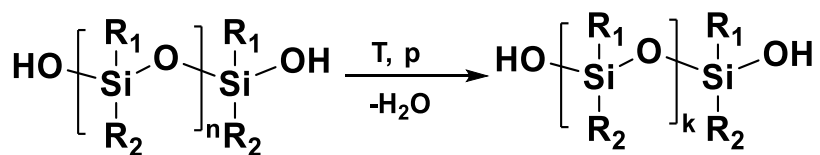


Рисунок 27 – Схема термической доконденсации в вакууме α,ω -дигидроксиолигодиорганосилоксанов, полученных в активной среде

При этом во всех случаях образцы характеризовались мономодальностью и отсутствием низкомолекулярных фракций (Рисунок 28) [9, 217].

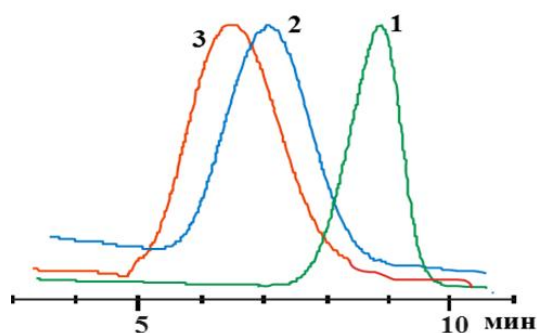


Рисунок 28 – Кривые ГПХ полученных α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов (Таблица 19, № 1-3 соответственно)

Процесс проводили, варьируя температуру от 40 до 150°C. При переходе на олигомеры с метилфенильными, метилбензильными и диэтильными заместителями термическая доконденсация концевых гидроксильных групп не привела к сколь-нибудь заметному росту молекулярной массы олигомеров.

Таблица 19 – Условия доконденсации линейных олигомеров и характеристика продуктов

№	RR'SiO	Условия доконденсации		Характеристики продуктов			
		Катализатор	T, °C	до доконденсации		после доконденсации	
				M _n	D _n , %	M _n	D _n , %
1	(CH ₃) ₂ SiO	-	40	1600	0	3500	0
2		-	100	3500	0	24000	0
3		-	150	24000	0	70000	0
4	(CH ₃)(C ₆ H ₅)SiO	-	180	1700	25	1700	25
5		CsF	180	1700	25	32000	33
6		CsF	180	32000	2	34000	12
7		AcK	180	2500	2	19000	2
8	(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)SiO	AcK	180	900	35	7000	35
9	(C ₂ H ₅) ₂ SiO	AcK	180	800	30	800	30

В связи с этим было изучено влияние ряда добавок, катализирующих конденсацию концевых Si-OH групп. Введение фторида цезия оказалось эффективным, однако наряду с ростом молекулярной массы олигомеров увеличивалась и доля циклосилоксанов (Таблица 19, №5–6), что свидетельствовало о протекании деполимеризации полимерной цепи с образованием циклических компонентов. Более успешным было использование в качестве катализатора гомоконденсации ацетата калия.

Полное отсутствие реакции деполимеризации продемонстрировано на модельном опыте конденсации олигомеров, практически не содержащих циклической фракции. ГПХ - кривые полиметилфенилсилоксана до процесса конденсации и после приведены на рисунке 29 (кривые 1 и 2 соответственно).

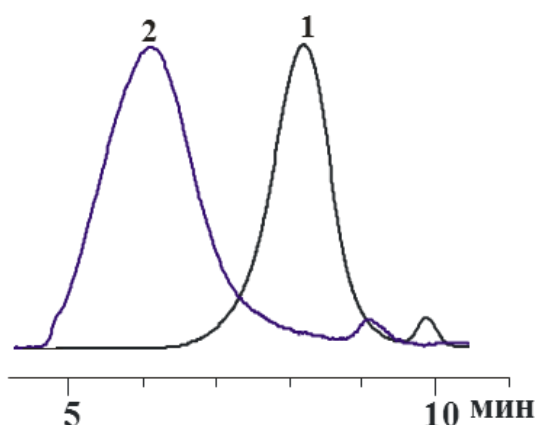


Рисунок 29 – Кривые ГПХ исходного полиметилфенилсилоксана (1) и продукта доконденсации полиметилфенилсилоксана в присутствии ацетата калия (2)

При этом были получены полиметилфенилсилоксан [7] и полиметилбензилсилоксан [8, 207] с молекулярной массой 19000 Да и 7000 Да соответственно и процесс не сопровождался нежелательной деполимеризацией. Снижение молекулярной массы, достигаемой при доконденсации, при переходе к метилбензильным заместителям у кремния носит ожидаемый характер ввиду возникающих стерических затруднений, а в

случае α,ω -дигидроксиолигодиэтилсилоксанов доконденсация в вакууме даже в присутствии каталитических добавок, не привела к заметному изменению молекулярной массы.

Расширение такого подхода на винилсодержащие гомо- и сополимерные метилсилоксановые системы показало [12, 218], что в случае α,ω -дигидроксиолигометилвинилсилоксана термическая доконденсация в вакууме позволяет увеличить молекулярную массу до 5000 Да независимо от температуры (от 50 до 150 °С) и с полным сохранением винильных групп, и эффективным вариантом увеличения молекулярной массы является каталитический вариант доконденсации с ацетатом калия при 150 °С в течение 5 ч, приводящий к увеличению молекулярной массы до 29000 Да. При этом, важно отметить, что повторение итерации доконденсации с добавлением ацетата калия в аналогичных условиях является более предпочтительным вариантом увеличения молекулярной массы с сохранением винильных групп ($M_n=124000$), чем увеличение времени доконденсации до 10 ч, приводящее к образованию геля. В процессе синтеза α,ω -дигидроксиолигометилвинил(диметил)силоксанов независимо от соотношения диметильных и метилвинильных звеньев в цепи наблюдается увеличение молекулярной массы до 20000 Да. Данная закономерность справедлива как для термической доконденсации, так и для варианта с использованием ацетата калия в качестве катализатора [12]. Полученные сополимеры демонстрируют мономодальное молекулярно-массовое распределение с коэффициентом полидисперсности находящимся в интервале 1,5–1,9 (Рисунок 30, Таблица 20).

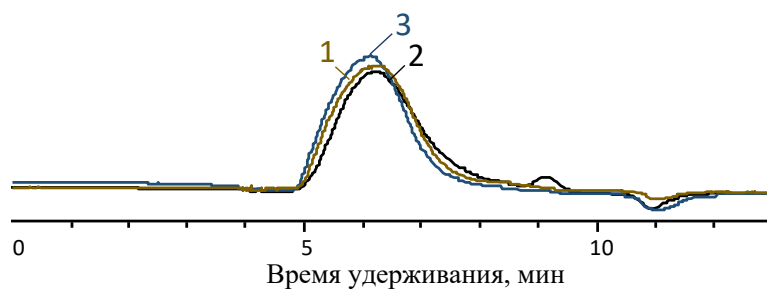


Рисунок 30 – Кривые ГПХ полученных метилвинил(диметил)силоксановых сополимеров ПДМС-Х-Vin (где Х - мол.доля метилвинильных звеньев, равная 25 (1), 50 (2) и 75 (3)) после термической конденсации [12]

Таблица 20 - Молекулярно-массовые характеристики ПДМС-Х-Vin [12]

№	ПДМС-Х-Vin	Молекулярно-массовые характеристики			
		Mp	Mw	Mn	PDI
1	ПДМС-25-Vin	18000	31500	16700	1.9
2	ПДМС-50-Vin	18000	29700	20000	1.5
3	ПДМС-75-Vin	20000	25500	15200	1.7

Микроструктура полученных сополимеров была исследована методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si путем интерпретации сигналов структурных фрагментов на уровне последовательности триад [12, 218, 219]. В качестве примера на рисунке 31 приведен спектр ЯМР ^{29}Si для сополимера ПДМС-25-Vin.

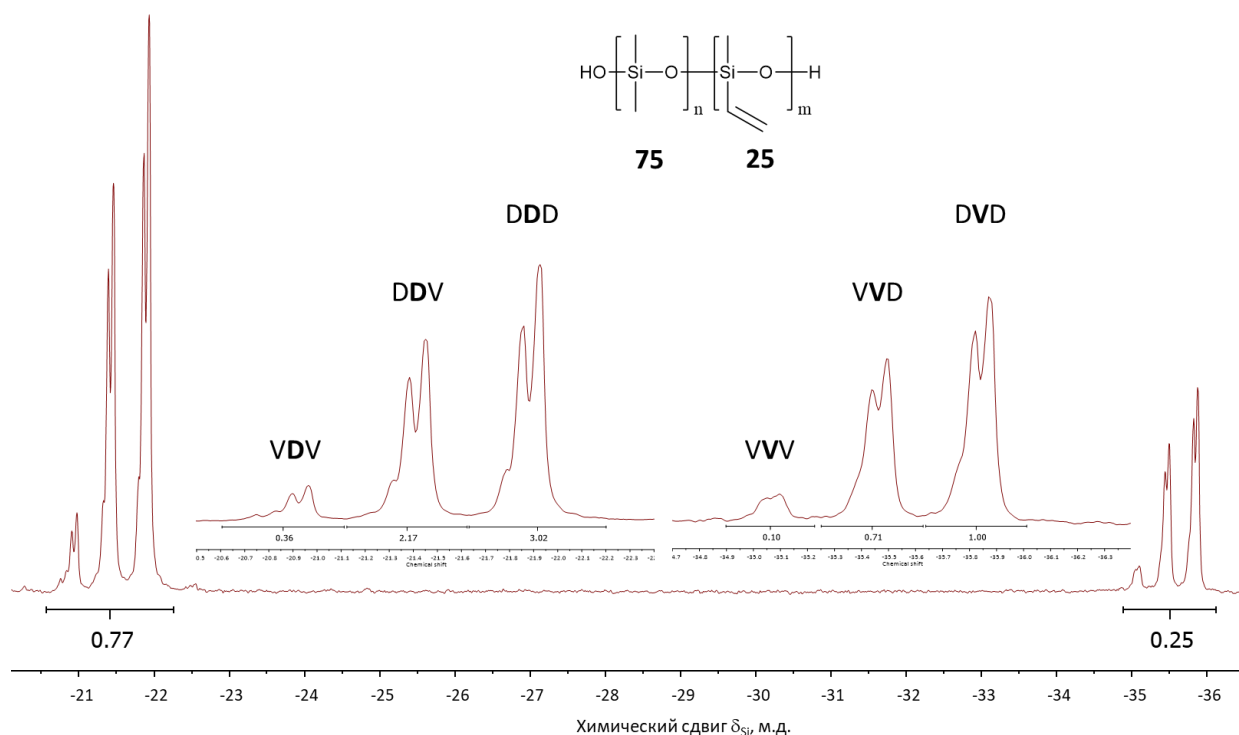


Рисунок 31 - Спектр ЯМР ^{29}Si сополимера полидиметил(метилвинилсилоксана) с 25 мольн.% метилвинилсилоксановых звеньев

В спектрах ЯМР ^{29}Si полученных сополимеров наблюдаются сигналы в области от -34,9 до -36,0 м.д., соответствующие V-звеньям, и в диапазоне от -20,7 до -22,1 м.д., принадлежащие D-звеньям полученного сополимера. Сопоставление триад проводилось на основании данных работы [220]. Для всех исследованных сополимеров характерно наличие 6 типов триад VDV, VDD, DDD, DVD, VVD, VVV, где D = Me_2SiO , V = MeVinSiO . Согласно анализу спектральных данных полученные в активной среде поли(диметил)(метилвинил)силоксаны характеризуются статистическим распределением звеньев (коэффициент микрогетерогенности $R \sim 1$), а сополимеры ПДМС-75-Vin и ПДМС-50-Vin имеют тенденцию к чередованию ($R > 1$) [12, 218].

Полученные результаты показывают, что поликонденсация диорганодиалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды перспективна не только как метод селективного получения циклосилоксанов

и линейных олигомеров, но и высокомолекулярных полиорганосилоксанов гомо- и сополимерного состава, поскольку для увеличения молекулярной массы полученных олигомеров не требуется дополнительных стадий выделения и очистки после проведения конденсации, так как все операции с реакционной массой могут проводиться в исходном реакторе в one-pot варианте. По своим молекулярным массам полученные полидиметилсилоксаны и полиметилфенилсилоксаны соответствуют промышленным аналогам соответствующих каучуков типа СКТН и МФ-100. Нельзя не отметить важность использования данного метода и для получения функционализированных полисилоксанов, проведенное на примере метилвинилдиметоксисилана, позволяющее получать продукты заданного состава и строения без протекания побочных процессов по латентной винильной функциональности, что делает возможным реализацию поликонденсационного подхода для получения полидиметилсилоксанового каучука с концевыми гидроксильными группами с заданными молекулярно-массовыми параметрами и содержанием метилвинилсилоксановых звеньев в цепи.

2.2 Поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как контролируемый метод получения силоксановых связующих, сополимеров сложного состава и наногелей

Стабильность силанолов, образующихся в процессе поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды, играет ключевую роль в синтезе кремнийорганических полимеров, особенно для три- и более высокофункциональных соединений. В данном случае сохранение функциональных групп является критически важной задачей и имеет непосредственное практическое применение, в частности, при разработке кремнийорганических связующих и лаков на их основе.

В данном разделе будут продемонстрированы возможности активной среды для получения растворимых продуктов с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и структурой из алкоксисиланов или их смесей со средней функциональностью больше 2, а именно, на примере:

- метилтриэтоксисилана;
- смеси мономеров различной функциональности и с различным типом органических заместителей;
- MQ-наногелей.

2.2.1 Методы синтеза полиметилсилсесквиоксановых связующих

Продукты на основе трифункциональных метилсиланов получили широкое распространение и применение: от гидрофобизирующих [221, 222], диэлектрических [223] и антиабразивных [224, 225, 226] покрытий до связующих [6, 21, 227, 228] и наполнителей [229, 230, 231, 232].

В зависимости от природы функциональных групп исходного мономера получают метилсилсесквиоксаны различного назначения: из хлорсиланов и ацетоксисиланов – связующие, из алкоксисиланов – в основном наполнители [233]. Сложность управления процессом получения наиболее ценных растворимых полиметилсилсесквиоксанов, используемых для получения защитных слоев и связующих, связана с трудностью контроля молекулярной массы и гелеобразованием из-за малого содержания органической части.

О сложности получения этого продукта говорит многостадийность процесса его получения. Для исключения гелеобразования процесс гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана проводят через образование метилсилантриола, что требует большого разбавления реакционной системы и удаления солянокислого акцептора из зоны реакции [234, 235]. Прямой гидролиз метилтрихлорсилана с получением растворимого полиметилсилсесквиоксана - процесс достаточно сложный и плохо

воспроизводимый, поэтому наибольшее распространение получил метод, заключающийся в частичном алкоголизе метилтрихлорсилана бутиловым спиртом, гидролизе образующегося продукта и выделении рН нейтрального полимера в виде его толуольно-бутанольного раствора [21]. В этом случае основной проблемой является наличие в продукте остаточных буюкси-функциональных групп. Альтернативный вариант с предварительной трансформацией метилтрихлорсилана в триацетоксисилан, реализованный в ВИАМ в 1955-1957 г.г. Н.С. Лезновым также технологически довольно сложен и затратен по времени и количеству технологических операций [236].

Проведение ГПК метилтриацетоксисилана в условиях активной среды позволило решить эти проблемы. Как и в случае диметилдиэтоксисилана, процесс проводили, варьируя концентрацию мономера, используя добавки воды или спирта, каталитических количеств хлористого ацетила в качестве прекурсора «сухого» хлороводорода и других катализаторов, в том числе и при стехиометрических количествах уксусной кислоты и анализируя молекулярно-массовые характеристики и содержание остаточных этокси-и гидроксигрупп. Схема реакции приведена на рисунке 32, результаты исследований в таблице 21 и на рисунке 33.

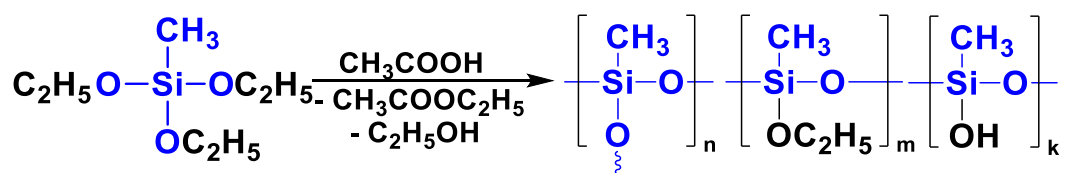


Рисунок 32 - Общая схема поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды

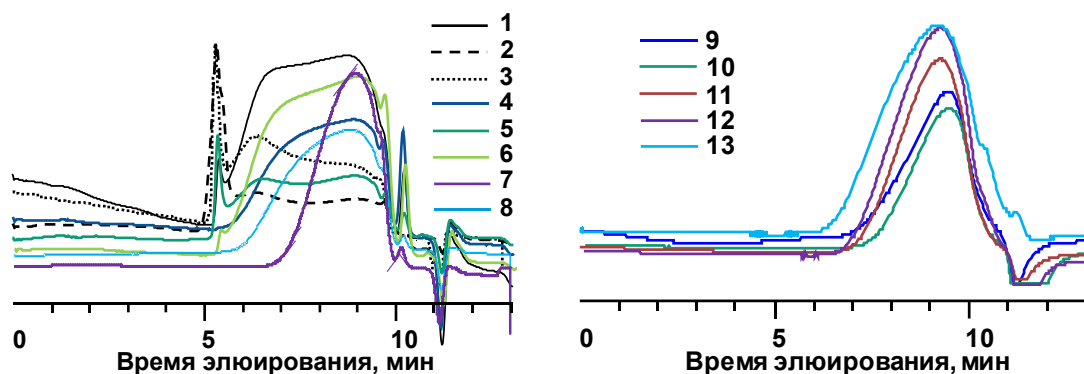


Рисунок 33 – ГПХ-кривые полиметилсилсесквиоксанов, полученных в примерах 1-13 (Таблица 20) соответственно

Исследование заблокированных винилдиметилхлорсиланом образцов полученных полиметилсилсесквиоксанов методом спектроскопии ЯМР ^1H позволило определить количество остаточных этокси-групп и винилдиметилсилильных, а соответственно и гидроксильных, групп, приходящихся на одну CH_3Si – группу (Таблица 21). В качестве примера на рисунке 34 приведен спектр ЯМР ^1H заблокированного полиметилсилсесквиоксана (Таблица 20, №3), из которого следует, что на 1 винилдиметилсилильную группу, то есть на 1 OH -группу, приходится $0,69/2=0,345$ OC_2H_5 -групп и $(20,93-6)/3=4,97$ $\text{CH}_3\text{-Si}$ -групп или в пересчете на одну $\text{CH}_3\text{-Si}$ -группу $0,07$ OC_2H_5 -групп и $0,20$ OH -групп.

Таблица 21 – Условия поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды

№	Условия поликонденсации				Количество остаточных групп				Молекулярная масса, $MM \cdot 10^{-3}$ (ГПХ)	Конверсия функциональных групп, %
	Соотношение мономер/ CH_3COOH , моль	Добавка		Время реакции, ч	моль в расчете на 1 моль $CH_3SiO_{1,5}$		мас.%.			
		Формула	Кол-во		OC_2H_5	ОН	OC_2H_5	ОН		
1	1/5	-	-	33	0,31	0,25	17,9	6,1	$>500 \div 1$	81
2	1/7.5	-	-	27	0,16	0,22	9,9	5,5	$416 \div 1$	87
3	1/10	-	-	19	0,07	0,20	4,2	5,0	$>500 \div 8$, $M_n=100$	91
4	1/5	AcCl	0.1*	12	0,05	0,16	3,3	4,1	$>500 \div 1$, $M_n=7$	93
5	1/5	AcCl	0.2*	7.5	0,05	0,10	3,6	2,6	$>500 \div 1$, $M_n=402$	95
6	1/5	H ₂ O	1/1**	18	0,13	0,25	8,2	6,1	$>500 \div 1$, $M_n=6$	87
7	1/5	EtOH	1/1**	35,5	0,19	0,27	11,8	6,7	$100 \div 1$, $M_n=6$	85
8	1/5	EtOH	0.5/1* *	25	0,16	0,27	9,9	6,6	$300 \div 1$, $M_n=7$	86
9	1/1	H ₂ SO ₄	0.2*	8	0,159	0,06	9,70	1,51	$>500 \div 1$, $M_n=3$	93
10	1/1.2	H ₂ SO ₄	0.2*	8	0,033	0,11	2,19	2,66	$100 \div 1$, $M_n=3$	95
11	1/1.4	H ₂ SO ₄	0.2*	8	0,030	0,14	1,97	3,41	$130 \div 1$, $M_n=3.6$	94
12	1/1.6	H ₂ SO ₄	0.2*	8	0,013	0,14	0,89	3,39	$186 \div 1$, $M_n=3.9$	95
13	1/2	H ₂ SO ₄	0.2*	8	0,010	0,14	0,67	3,97	$200 \div 1$, $M_n=4.1$	95

* - массовое содержание добавки в расчете на мономер в %
** - мольное соотношение добавка/мономер

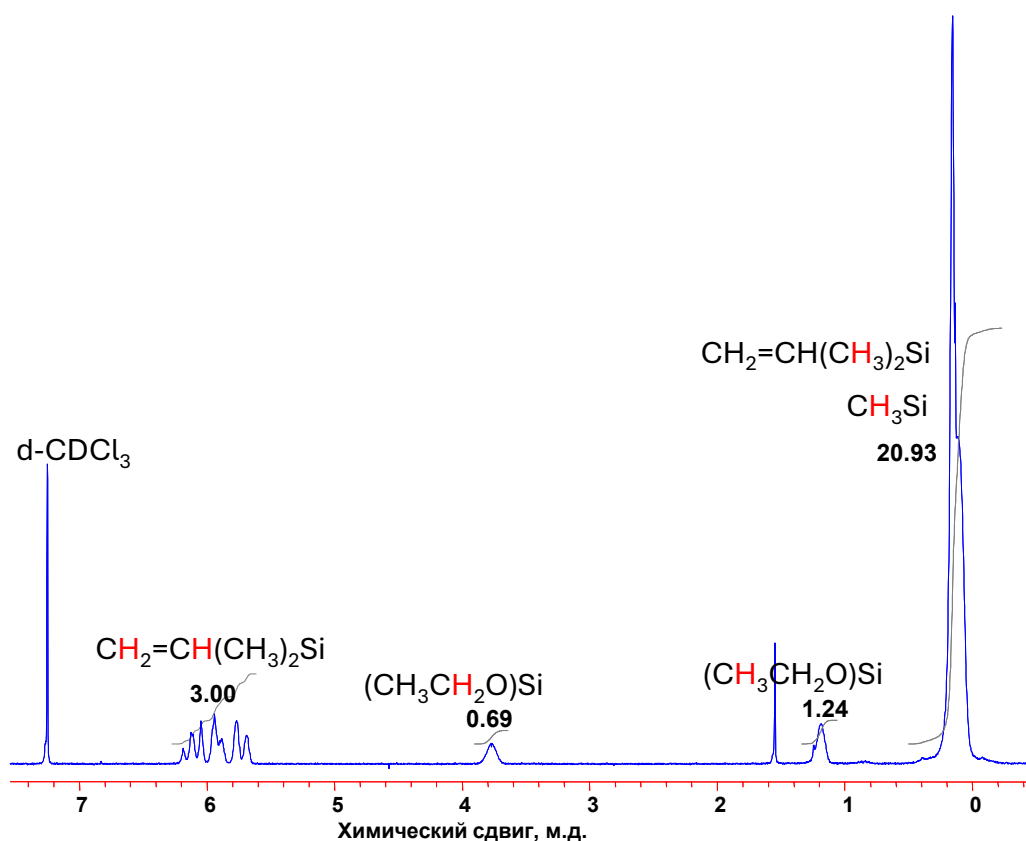


Рисунок 34 – Спектр ЯМР ¹H блокированного полиметилсилсесквиоксана (№3, Таблица 21)

Проведенное исследование влияния условий проведения поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды на состав продуктов позволило получить органорастворимые полиметилсилсесквиоксаны с регулируемыми в широких пределах и воспроизводимыми значениями молекулярной массы и содержанием остаточных функциональных групп и установить ряд закономерностей.

Так, увеличение количества уксусной кислоты в два раза (с 5 до 10 моль в расчете на 1 моль метилтриэтоксисилана) в классическом варианте активной среды способствует более глубокому протеканию конденсационных процессов (конверсия реакционноспособных групп увеличивается с 81 до 91 % соответственно) за счет интенсификации каскада стадий ацидолиза, этерификации и гетерофункциональной конденсации и приводит к образованию полиметилсилсесквиоксана с широким молекулярно-массовым

распределением. О более глубоком протекании межмолекулярных гетерофункциональных конденсационных процессов с разбавлением реакционной системы уксусной кислотой свидетельствует рост доли высокомолекулярной фракции (Рисунок 33, №1–3) и существенное (более чем в 4 раза) сокращению содержания остаточных этокси-групп (с 17,9 до 4,2 мас.%) при практически неизменном (5–6 мас.%) содержании гидроксисилильных групп в структуре продукта (Таблица 21, №1–3).

Использование катализатора в условиях избытка уксусной кислоты закономерно способствует сокращению времени реакции (с 19 до 7,5 ч) и интенсификации конденсационных процессов (конверсия функциональных групп увеличивается с 81 до 95 %), при этом сокращается количество остаточных этокси- и гидроксигрупп до 3,6 и 2,6 мас.% (более чем в 5 и 3 раза соответственно) в структуре полиметилсилсесквиоксана (Таблица 21, №1, 4–5) при сохранении широкого молекулярно-массового распределения (Рисунок 33, №1, 4–5).

Добавление непосредственно воды в реакционную массу, как и в случае диметилдиэтоксисилана, не оказывает существенного влияния на продукт поликонденсации – снижается только количество остаточных алкокси-групп в структуре продукта (№1,6, Таблица 21). А уже введение спирта позволяет регулировать молекулярную массу образующегося продукта - с увеличением количества спирта, и соответственно воды, образующейся в реакционной системе, образуется продукт с более узким молекулярно-массовым распределением и меньшим (9,9 мас.%) содержанием остаточных алкокси-групп в полиметилсилсесквиоксане (Рисунок 33, Таблица 21, № 1,7–8), что, по-видимому, связано с увеличением вклада внутримолекулярной циклизации.

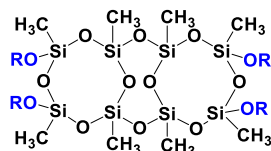
Переход на каталитический вариант активной среды (Таблица 21, № 9-13) приводит к образованию низкомолекулярных полиметилсилсесквиоксанов с более узким молекулярно-массовым распределением при достижении более

глубоких степеней поликонденсации, при этом с уменьшением количества уксусной кислоты с 2 до 1 моль на 1 моль мономера увеличивается содержание остаточных алкокси-групп (с 0,67 до 9,7 мас.% соответственно) и снижается содержание гидроксильных групп (с 3,97 до 1,51 мас.%) в структуре продукта.

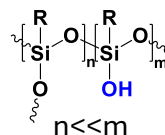
Если говорить о структурной организации полиметилсилсесквиоксанов, то до сравнительно недавнего времени было принято разделять их на совершенные кубические [237], лестничные [238], синтез которых представляет собой сложную синтетическую задачу, выходящую за рамки просто ГПК трифункционального мономера, и рандомные и незавершенные кубические [233] (Рисунок 35). В настоящее время классификация этих объектов расширилась за счет появления новых полимерных структур – макромолекулярных нанообъектов. Речь идет о метилсилсесквиоксановых дендримерах [65, 66, 239] – совершенной форме организации полимерной материи с точки зрения химического строения, их нерегулярных аналогах – сверхразветвленных полиметилэтоксисилоксанах [63], линейных полиметил(гидрокси)силоксанах – продуктах нейтрализации полиметил(натрийокси)силоксанов [2], и наногелях [240] – наноразмерных густо-сшитых, но полностью растворимых системах, вязкость которых несмотря на большую молекулярную массу на порядок ниже, чем для линейных аналогов (Рисунок 35).

Используя данные анализа функциональных групп (Таблица 21) можно написать формулу структурного звена полученного полиметилсилсесквиоксана. Так, продукт поликонденсации метилтриэтоксисилана может состоять из трех типов звеньев – полностью разветвленного силсесквиоксанового $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]$, линейного $[\text{CH}_3\text{SiO}(\text{OX})]$, содержащего одну функциональную группу OX, и концевого $[\text{CH}_3\text{SiO}_{0,5}(\text{OX})_2]$ с двумя функциональными группами, где $\text{X}=\text{H}$ или $\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5$.

Линейные полиметилсилсесквиоксаны

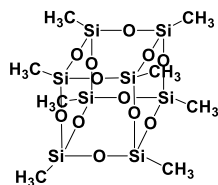


лестничный

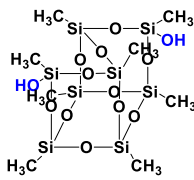


линейный

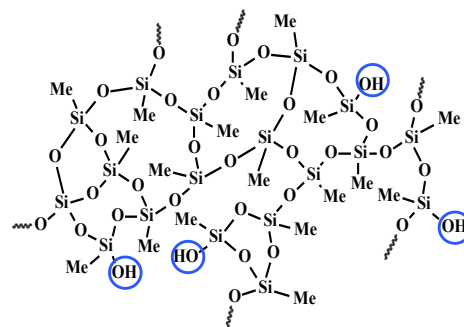
Разветвленные полиметилсилсесквиоксаны



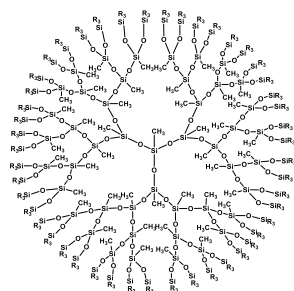
кубический



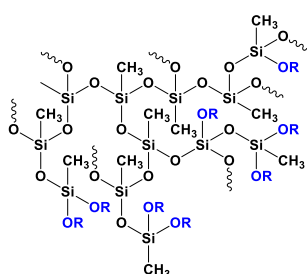
кубический
незавершенный



наногель
(полициклический)



дендример



сверхразветвленный

Рисунок 35 – Структурные формы полиметилсилсесквиоксанов

Содержанием концевых звеньев можно пренебречь, так как образование такого типа звеньев в значимых количествах для глубоких степеней поликонденсации крайне маловероятно, что экспериментально подтверждено независимым исследованием структуры с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si [231]. Таким образом, формула полиметилсилсесквиоксана, образовавшегося в ходе поликонденсации метилтриэтоксисилана в активной среде, описывается формулой вида $([\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]_x[\text{CH}_3\text{SiO}(\text{OH})]_y[\text{CH}_3\text{SiO}(\text{OC}_2\text{H}_5)]_z)_n$, где x – это доля OH -групп, а y – доля OC_2H_5 -групп, определенные из данных спектроскопии ЯМР ^1H блокированных производных по отношению к CH_3Si – группе, $z=1-x-y$; а n – число структурных звеньев, определенное как отношение молекулярной массы из данных ГПХ к молекулярной массе структурного звена (возможно для образцов с узким молекулярно-массовым

распределением). Фактически такой функциональный анализ дает информацию о соотношении разветвленных и линейных звеньев в структуре полиметилсилсесквиоксана и позволяет вычислить степень ветвления, которая в предельных вариантах равна 1, что характерно для регулярной структуры дендримера и означает, что каждое мономерное звено является точкой ветвления, и 0 в случае линейных структур. Степень ветвления DB определяется по формуле $DB=(D+T)/(D+L+T)$, где D – означает количество дендритных звеньев, то есть звеньев, у которых есть 3 связи с соседними звеньями, L – количество линейных звеньев, у которых есть две связи с соседними звеньями и T – количество терминальных звеньев с одной цепной связью, которыми, как было отмечено выше, в данном случае мы пренебрегаем. То есть фактически, степень ветвления для данных полимеров может быть определена по формуле $DB=D/(D+L)$.

Полученные данные по степени ветвления, по сути, согласуются с механизмом процесса: использование катализатора способствует увеличению вклада преимущественно внутримолекулярной гомофункциональной конденсации гидроксильных групп, что приводит к образованию продуктов с высоким содержанием разветвленных (дендритных) звеньев с малым содержанием функциональных групп (Таблица 22, №5 и 10), в то время как проведение процесса в некаталитическом варианте приводит к образованию полимеров с практически равным соотношением линейных и дендритных звеньев путем протекания преимущественно межмолекулярных конденсационных процессов (Таблица 22, №5 и 10).

В таблице 22 на примере некоторых образцов приведены структурные формулы звена, соотношения линейных и разветвленных звеньев и степени ветвления.

Таблица 22 – Анализ структуры полученных полиметилсилсесквиоксанов

№	x/y/z в формуле структурного звена	Молекулярная масса звена	Количество звеньев n	Соотношение дендритных/линейных звеньев	Степень ветвления DB
1	0,44/0,25/0,31	80,72	-	1/1,3	0,43
5	0,85/0,10/0,05	69,75	-	1/0,18	0,85
7	0,54/0,27/0,79	76,46	78	1/0,85	0,54
10	0,86/0,11/0,033	69,21	43	1/0,17	0,85

Определение характеристической вязкости полученных образцов позволяет охарактеризовать структуру образовавшихся полиметилсилсесквиоксанов как наногелевую, что выражается в низком значении характеристической вязкости (0,098 дл/г) даже в случае образца с высокой молекулярной массой (Таблица 21, №1, $M_n=26000$, $M_w=176000$), сопоставимых по своим значениям с модельными образцами полиметилсилсесквиоксановых наногелей, полученных поликонденсацией сверхразветвленного полиметилэтоксисилоксана в уксусной кислоте (0,090 дл/г, $M_n=20700$, $M_w=236700$) [240].

Таким образом, исследование процесса поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды позволило разработать методы получения органорастворимых и, что особенно важно, стабильных при хранении метилсилсесквиоксановых связующих с регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и структурой. И если молекулярно-массовые характеристики отчетливо отражены в данных ГПХ, то об особенностях структуры полученных продуктов можно судить, сопоставляя количество функциональных групп, определенных из спектров ЯМР ^1H блокированных продуктов, данные ГПХ и вискозиметрии.

Совокупность этих данных позволяет уточнить структуру с точностью до соотношения линейных и силсесквиоксанных звеньев.

Сопоставление двух процессов получения полиметилсилсесквиоксанового лака – по существующей технологии алкоголиза метилтрихлорсилана бутанолом с последующим гидролизом бутанольно-толуольной смеси и ГПК метилтриэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты – в опытных масштабах (в расчете на 10 кг готового продукта) по ряду ключевых параметров (Таблица 23) показала эффективность последнего как по количеству отходов, так и по выходу и производительности процесса [159].

Таблица 23 - Сравнение основных показателей технологии получения полиметилсилсесквиоксанового лака [159]

Параметры сравнения	КО-928 Промышленный аналог	ПМССО лак в активной среде
Кол-во стадий и операций	5 этерификация; гидролиз; отмывка гидролизата (мин. 3 раза); фильтрация; концентрирование лака	4 ГПК, отгонка (спирта, этилацетата, уксусной кислоты); растворение в бутилацетате; концентрирование лака
Общая длит. процесса	42 ч	20 ч
Выход, %	70-80	98
Вид и кол-во отходов	разб. р-р HCl 3-4 объема лака	раствор уксусной к-ты этанол, этилацетат
Относит. производительность	1	5
Кол-во остат. функц. групп, % мас.	ОВи 5,6 ОН 3,2	ОEt 0 ОН 3,6

Таким образом, с использованием поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды разработаны

методы получения органорастворимых и, что особенно важно, стабильных при хранении метилсилсесквиоксановых связующих с регулируемыми молекулярно-массовыми и структурными характеристиками, позволяющих резко сократить время синтеза, обеспечить воспроизводимость основных характеристик и регулирование молекулярно-массовых параметров в широких пределах.

2.2.2 Методы синтеза полимеров сложного состава

Как уже было сказано, поликонденсация алкоксисиланов в активной среде является универсальным методом получения связующих, в том числе и сополимерного состава. С использованием этого подхода в одну стадию были получены не только метилсилсесквиоксановые связующие, но и двух- и трехкомпонентные сополимеры [6, 241, 242, 243]. Соотношение органоалкоксисиланов, использованные для некоторых из них, а также выходы и характеристики полученных продуктов представлены в таблице.

Таблица 24 – Синтез сополимерных связующих в гомофазных условиях активной среды: условия процесса и характеристика продуктов [6]

Состав исходной смеси, мас. %	Выход продукта соконденсации, %	Соотношение $C_6H_5SiO_{1,5}/(CH_3)_2SiO$ -звеньев сополимера (данные ЯМР)	Содержание ОН-групп, мас. %
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3/(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$			
0.96/1.0	94	1.0/0.99	2.6
0.5/1.0	91	0.5/0.93	1.8
$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3/(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2/CH_3Si(OC_2H_5)_3$			
0.915/0.875/0.17	93	1.0/1.11*	4.1
*Суммарное число диметилсилоксановых и метилсилсесквиоксановых звеньев			

Однако, наиболее яркой демонстрацией преимуществ процесса поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды по сравнению с традиционными подходами, основанными на ГПК

органохлорсиланов, в качестве основы третьего технологического уклада – бесхлорной химии силиконов – является направленный синтез полиорганосилоксанов сополимерного строения, содержащих звенья разной функциональности и с различной природой заместителей у атома кремния, в том числе с латентными функциональными группами, реализуемый в условиях активной среды в одну стадию без проведения дополнительных стадий каталитической перегруппировки. Этот результат важен для всех типов кремнийорганических полимеров, особенно для сополимерных жидкостей, связующих и компаундов [244, 245, 246, 247, 248, 249, 250], которые широко используются в высокотехнологичных отраслях промышленности – авиакосмической, радио- и оптоэлектронной и медицине.

Примером таких сополимеров являются оптически прозрачные компаунды аддитивного отверждения. Зачастую такие составы и продукты на их основе должны отвечать целому ряду различных требований, выполнение которых в рамках традиционных хлорных подходов, да еще и в одну стадию – невыполнимая задача. Во-первых, необходимо обеспечить количественное соответствие функциональных винильных- и гидридных групп для дальнейшего отверждения компаунда по реакции гидросилилирования, во-вторых, обеспечение необходимой вязкости системы в отсутствие растворителей, в-третьих, соответствие требуемому значению показателя преломления, твердости, гибкости и эластичности отвержденного продукта, что достигается различными приемами, приводящими к противоположному результату.

С использованием поликонденсации алкоксисиланов в активной среде был получен ряд стабильных и растворимых в органических растворителях сополимеров, состоящих из широкого набора мономерных звеньев (до 6), различающихся функциональностью и природой заместителей у атома кремния (Рисунок 36), состав которых согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H (Рисунок 37, Таблица 25), соответствует расчетному количеству

загруженных мономеров, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением.

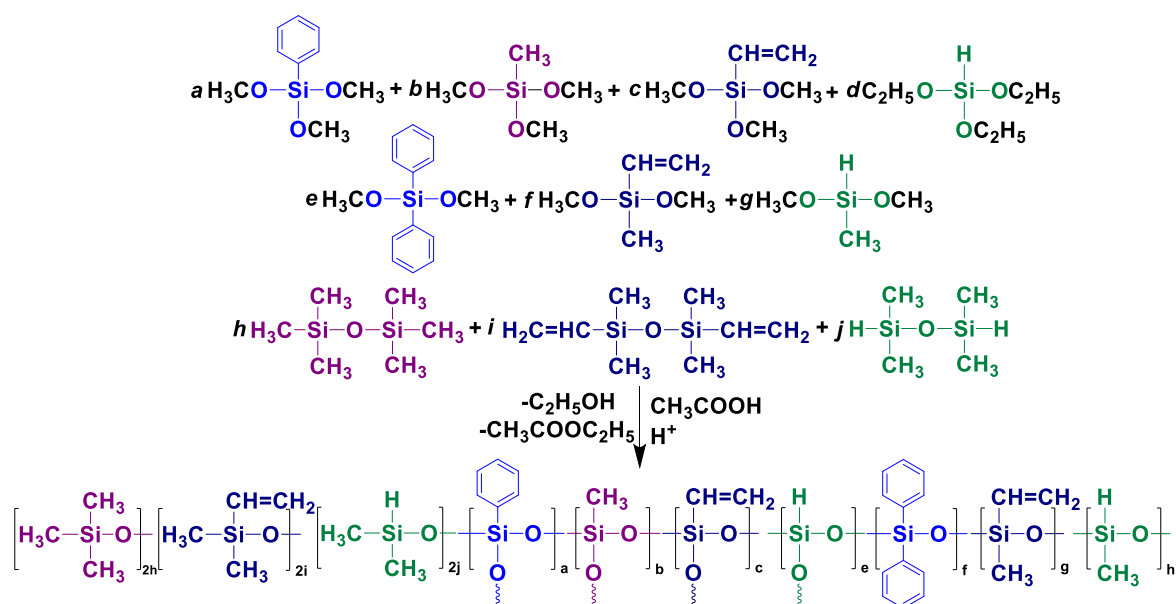


Рисунок 36 – Схема получения сополимеров сложного состава в активной среде

При этом полученные сополимеры содержат расчетное количество винильных и гидридных групп, стабильных в условиях синтеза и реакционноспособных к дальнейшим химическим превращениям.

Кроме того, данный метод открывает широкие комбинаторные возможности для управления структурой и свойствами продуктов и позволяет, фиксируя какое-либо из параметров регулировать другие свойства путем изменения набора реагентов. Например, в данном случае, фиксируя среднюю функциональность системы (2,17-2,33) и соотношение фенильных и метильных групп (от 1/1 до 1/1,9) варьировать содержание и положение (терминальные или распределенные) реакционноспособных винильных и гидридных групп и вязкость полимера (от 2500 до 6500 мПа*с), обеспечивая при этом сохранение высокого показателя преломления в достаточно узком интервале соотношений (от 1,5125 до 1,5340).

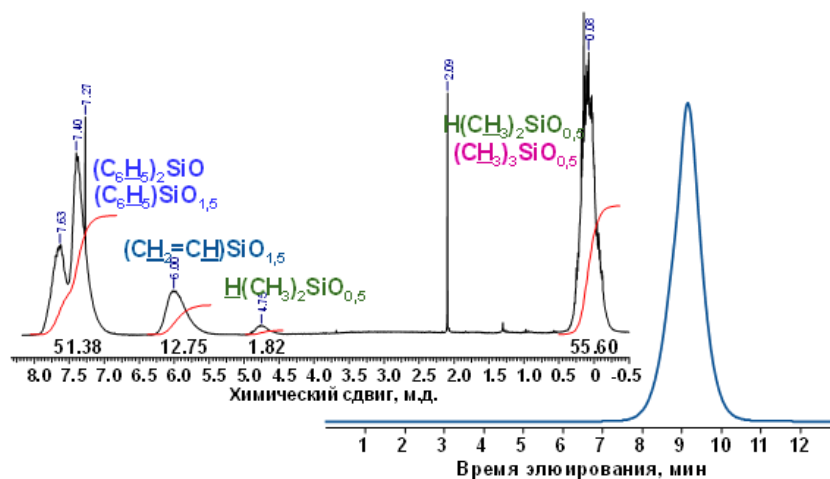


Рисунок 37 – Спектр ЯМР ^1H и кривая ГПХ сополимера 2 (Таблица 25)

Использование таких вариантов функциональных полимеров с добавлением 0,1–3 мас.% реакционноспособных кремнийорганических люминофоров позволило получить отвержденные композиты с люминесценцией в различных областях видимого спектра (синий, желтый и красный) с однородным распределением люминофоров по объему материала и превосходным оптическим качеством, что делает их потенциально перспективными для применения в качестве термо-и радиационностойких пластмассовых сцинтилляторов [245].

Таким образом, с использованием концепции активной среды разработан метод синтеза многокомпонентных (5-6 мономеров различного строения) полиметил(фенил)(винил)(гидро)силоксановых олигомеров сложного сополимерного состава с буквальным соответствием полученного продукта заданному соотношению мономерных звеньев без дополнительных операций усреднения состава, что является критически важным для оптоэлектронных применений.

Таблица 25 – Соотношение реагентов, состав и свойства полученных сополимеров сложного состава

№	Соотношение компонентов										Соотношение протонов групп (¹ H ЯМР), практ/теор				ММ характеристики (ПСС)				Выход, %	f _{ср}	C ₆ H ₅ / CH ₃ - группы	n _D ²⁰	η ²⁰ , мПа*с
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	C ₆ H ₅ Si	CH ₃ Si	CH ₂ =CHSi	HSi	M _w	M _N	M _{пика}	M _w /M _N					
1	3.6	1.4	1.4	-	1	-	-	0.8	0.7	-	27.80/ 27.80	37.66/ 27.18	8.05/ 8.64	-	1200	1000	1100	1,2	98	2.33	1/1.9	1.5120	2500
2	7.3	-	4.3	-	1.3	-	-	2.2	-	1	51.38/ 51.38	55.60/ 54.86	12.75/ 13.44	1.82/ 2.11	1200	1000	900	1,2	99	2.26	1/1.8	1.5210	3600
3	2.1	-	0.9	-	0.6	-	-	0.9	-	-	18.80/ 18.80	17.43/ 18.25	2.55/ 2.90	-	1200	1000	900	1,2	98	2.22	1/1.6	1.5190	3100
4	2.5	-	-	-	1	1	-	0.8	-	-	22.50/ 22.50	15.09/ 16.50	2.58/ 3.00	-	1200	1000	900	1,2	98	2.17	1/1	1.5340	2800
5	2.1	-	-	1.7	0.5	-	-	0.9	-	-	18.80/ 18.80	17.80/ 19.40	-	1.70/ 2.06	2700	1500	1400	1,8	97	2.33	1/1.6	1.5125	6500
6	2.5	-	-	-	1	-	1	0.8	-	-	25.41/ 25.41	18.56/ 18.63	-	1.00/ 1.30	2100	1400	900	1,5	99	2.17	1/1.2	1.5125	6000

2.2.3 Методы синтеза MQ-наногелей

MQ смолы - известные и широко используемые модификаторы кремнийорганических композиций для улучшения их механических, термических и адгезионных свойств, структура которых состоит из моно- (M) и тетра- (Q) функциональных звеньев [251].

Они используются в качестве наполнителей [252], усиливающих добавок [253, 254], чувствительных к давлению клеев [255, 256], основы катализаторов [257, 258, 259].

Подробный анализ методов получения MQ-смол представлен в работе [260]. Здесь же только стоит отметить, что в силу ограничений традиционных подходов к их получению, основанных на ГПК хлорсиланов и взаимодействии жидкого стекла и триорганохлорсиланов, синтез растворимых MQ-смол был ограничен максимальным соотношением звеньев $M/Q=1/2$, в основном это были системы с $M/Q=1/1$ и $M/Q=1/1,5$. Развитие же концепции активной среды на этих представителях кремнийорганических полимеров привело к существенному расширению представлений об их структуре и возможностей управления их структурой и свойствами соответственно.

Несмотря на то, что MQ-сополимеры известны давно, исследование их структуры и свойств как полимеров стало интересовать исследователей, по сути, в последние 10-15 лет [260, 261]. ГПК алкоксисиланов в условиях активной среды оказалась эффективным методом получения метильных MQ-сополимеров различного состава и структуры [260]. Исследование их фракционного состава и свойств позволили доказать наногелевую структуру MQ-сополимеров, представляющую собой наноразмерные густо-сшитые фрагменты, ограниченные триметилсилильными группами и рассмотреть их как молекулярный композит, состоящий из отдельных компонентов, различающихся молекулярно-массовыми параметрами и значением температуры стеклования, играющих роль полимерной матрицы ($T_{ст}=100-$

150°C), пластификатора ($T_{ст} < 0^\circ\text{C}$) и наноразмерного наполнителя ($T_{ст} > 300^\circ\text{C}$) (Рисунок 38) [262].

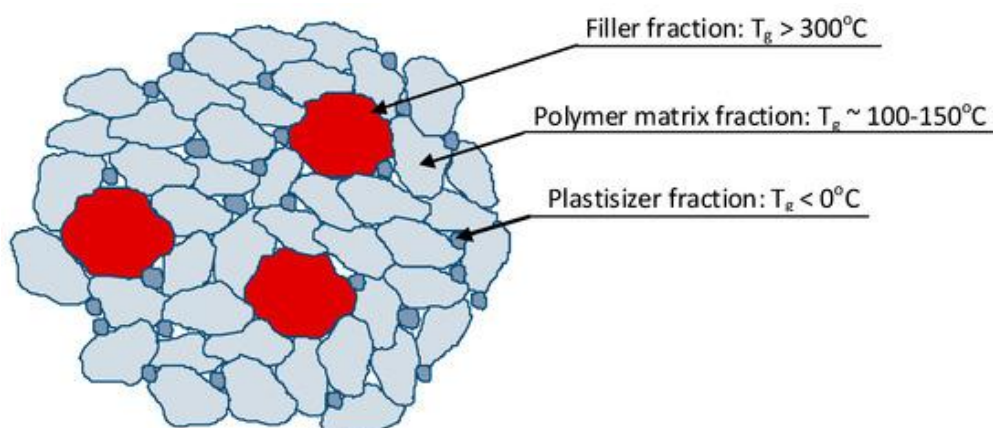


Рисунок 38 – MQ-сополимер – молекулярный композит [260]

Все три выделенные фракции имеют идентичное строение и относятся к типу наногелей, отличаясь только соотношением ядра и оболочки, что обеспечивает их полную совместимость и возможность формирования молекулярного композита, свойства которого напрямую зависят от соотношения данных фракций.

Возможно получение метильных MQ-сополимеров с соотношением M/Q звеньев от 1/1 до 1/3, при этом в качестве подходов по регулированию структуры можно использовать разные условия поликонденсации алкоксисиланов в активной среде и прекурсоры M-звеньев [240].

Различают как минимум пять возможных схем получения MQ-сополимеров в условиях активной среды:

- поликонденсация тетраэтоксисилана и триорганалкоксисилана в классическом варианте активной среды с одновременным смешением реагентов [Рисунок 39, 1],

- блочный аналог предыдущего варианта, когда вначале в течение заданного времени растят кремнеземное ядро поликонденсацией тетраэтоксисилана в активной среде с последующим добавлением триорганалкоксисилана [Рисунок 39, 2],

- поликонденсация тетраэтоксисилана и гексаорганодисилоксана в качестве прекурсора М-звеньев с использованием катализатора для его расщепления [Рисунок 39, 3];

- предварительный синтез триорганосилилтриэтоксисилана, представляющего предорганизованный прекурсор MQ-сополимеров с соотношением MQ=1/1, и его поликонденсацию в избытке уксусной кислоты [Рисунок 39, 4];

- каталитический вариант предыдущего метода [Рисунок 39, 5].

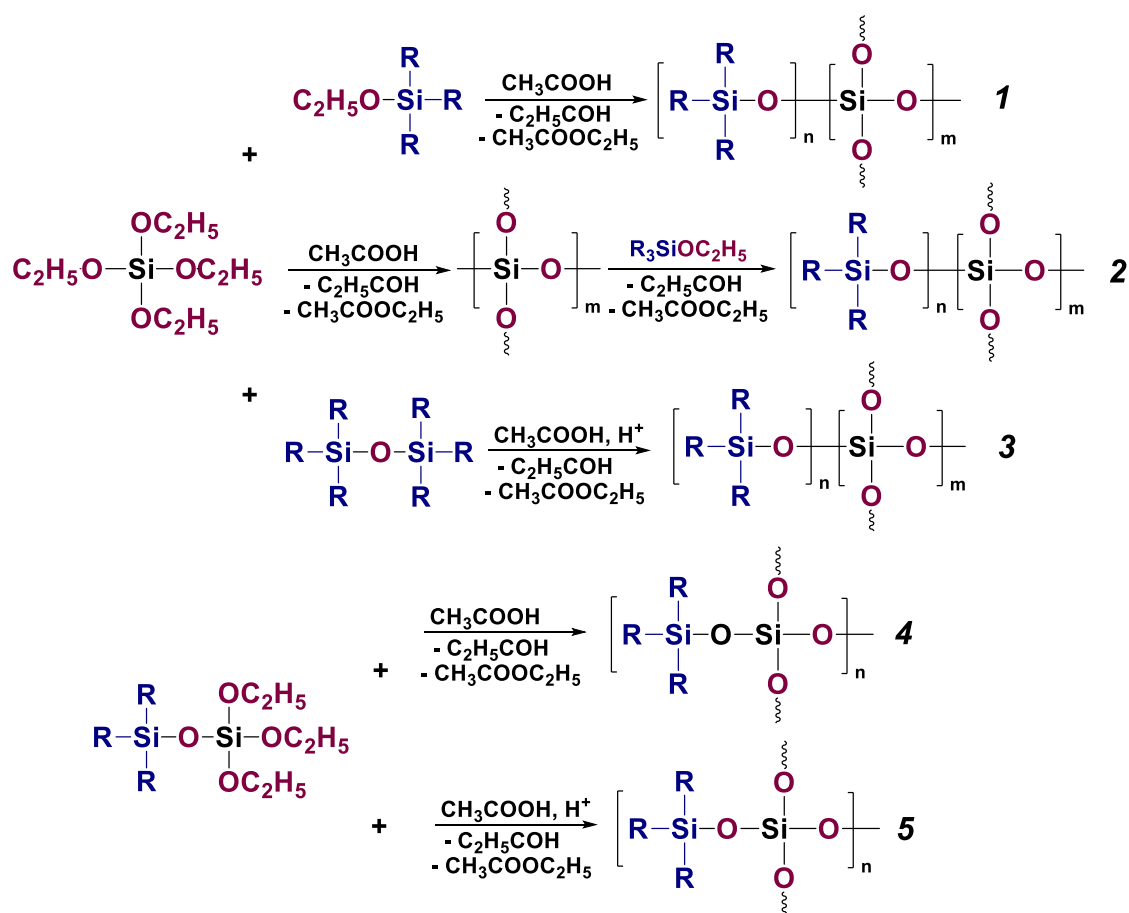


Рисунок 39 – Методы синтеза MQ-наногелей в условиях активной среды

Такое разнообразие синтетических вариаций обеспечивает широкие возможности по управлению структурой молекулярных MQ-композитов и настройке их молекулярных параметров [240].

Синтез MQ-сополимеров с фенильными группами в условиях традиционной ГПК осложняется частичным прохождением отдельной конденсации моно- и тетрафункциональных реагентов, что объясняется изменением активности функциональной группы у атома кремния, связанного с фенильным заместителем, и в качестве побочного продукта образуется гексаорганодисилоксан. Сополиконденсация алкоксисиланов в активной среде безводной уксусной кислоты (Рисунок 40) и в этом случае обеспечивает получение растворимых в органических растворителях сополимерных систем, характеризующихся композиционной однородностью и полным соответствием расчетному составу в одну стадию (Таблица 26) [11, 263].

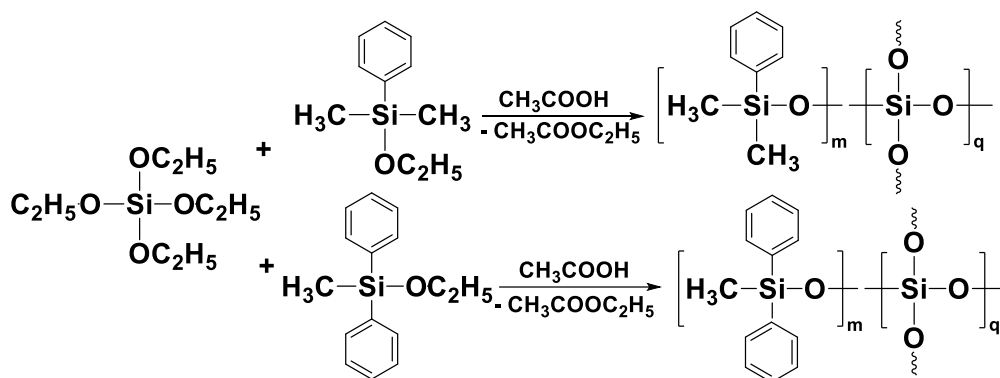


Рисунок 40 – Схема получения метилфенильных MQ-наногелей

При этом, фенилсодержащие MQ-наногели с соотношением звеньев $M/Q=1/4$ оставались полностью растворимыми в органических растворителях, таких как толуол, ТГФ и другие, в отличие от триметилсилильных MQ-сополимеров, синтез которых при таких соотношениях M/Q -звеньев всегда приводил к макроскопическому гелеобразованию. По сути, происходит кинетически контролируемое формирование систем «ядро-оболочка», достигаемое за счет экранирования объемными фенильными заместителями реакционноспособных гидроксильных групп от межмолекулярной конденсации, а также за счет выравнивания реакционной способности тетраэтоксисилана и монофункциональных фенилэтоксисиланов в условиях

активной среды. При этом варьируя соотношение M/Q возможно как формирование очень мелких глобулярных макромолекул, характеризующихся низким значением температуры стеклования, так и образование гораздо более крупных коллоидных частиц, температура стеклования которых выше температуры разложения (Таблица 26).

Таблица 26 – Характеристики синтезированных MQ наногелей

№	M/ Q _{теор}	Элементный анализ (теор./найд.)			M/Q практ (²⁹ Si ЯМР)	Содер- жание ОН- груп, мас.% *	M _w	Вы- ход, %	T _g , °C
		Si, %	C, %	H, %					
$M=[(C_6H_5)(CH_3)_2SiO_{0.5}]$									
1	1/1	27.5/ 27.3	47.3/ 47.1	5.4/ 5.5	1/1.0	3.3	1500	90	-50
2	1/1.5	30.0/ 29.6	41.2/ 41.3	4.7/ 4.7	1/1.25	4.3	2000	87	0
3	1/2	31.9/ 31.6	36.5/ 36.2	4.2/ 4.3	1/2.0	4.3	2800	77	100
4	1/3	34.6/ 34.2	29.7/ 29.2	3.4/ 3.6	1/2.8	6.1	10000	70	> T _d **
5	1/4	36.5/ 32.3	25.0/ 25.2	2.8/ 3.5	1/4.4	8.4	53000	51	> T _d
$M=[(C_6H_5)_2(CH_3)SiO_{0.5}]$									
6	1/1	21.1/ 21.1	58.9/ 58.4	4.9/ 5.1	1/1.3	3.6	2000	86	-20
7	1/1.5	23.7/ 23.2	52.8/ 52.2	4.4/ 4.6	1/1.5	8.2	3300	80	-5
8	1/2	25.8/ 25.4	48.0/ 47.9	4.0/ 4.2	1/1.8	4.3	4400	85	0
9	1/3	29.1/ 25.3	40.5/ 41.2	3.4/ 4.6	1/3.6	7.3	7000	65	> T _d
10	1/4	32.5/ 29.3	33.0/ 33.3	2.3/ 3.4	1/4.0	13.2	25000	55	> T _d
* согласно данным спектроскопии ЯМР ¹ H, образцов блокированных диметилвинилхлорсиланом;									
** температура деструкции									

Введение фенильных заместителей в состав MQ-сополимеров позволяет придать им совместимость с полимерными матрицами на основе ароматических органических полимеров и, таким образом, дает возможность создания новых термостойких композиционных материалов. Кроме того, возможность регулирования соотношения M и Q-звеньев в широких пределах (от 1/1 до 1/4 соответственно), открывает широкие перспективы для использования этих систем в качестве непосредственно молекулярных жидкостей [264, 265, 266] и наполнителей [267, 268, 269], загустителей [270], пластификаторов при создании силоксановых самозалечивающихся материалов [271, 272, 273].

Распространение методов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде на винилсодержащие $M^{vin}MQ$ -сополимеры с регулируемым содержанием винилдиметилсилильных звеньев 0,25 до 1 по отношению к общему количеству M-звеньев и соотношением M/Q от 1/1 до 1/3 позволило получить продукты с регулируемым содержанием винильных групп и соотношением M и Q-звеньев в полном соответствии с соотношением загруженных реагентов [13]. Структура полученных продуктов была подтверждена с использованием двух независимых подходов к анализу структур таких объектов: первый заключается в количественном определении гидроксильных групп путем их блокирования и анализа методом спектроскопии ЯМР 1H и установлении структуры в совокупности с данными элементного состава, второй - в независимом определении соотношения структурных звеньев с использованием твердотельной спектроскопии ЯМР ^{29}Si . На рисунке 41 в качестве примера приведены спектры ЯМР ^{29}Si винилсодержащих MQ-сополимеров $M^{vin}MQ-X$, где X-мольная содержание винильных групп от общего числа M-звеньев.

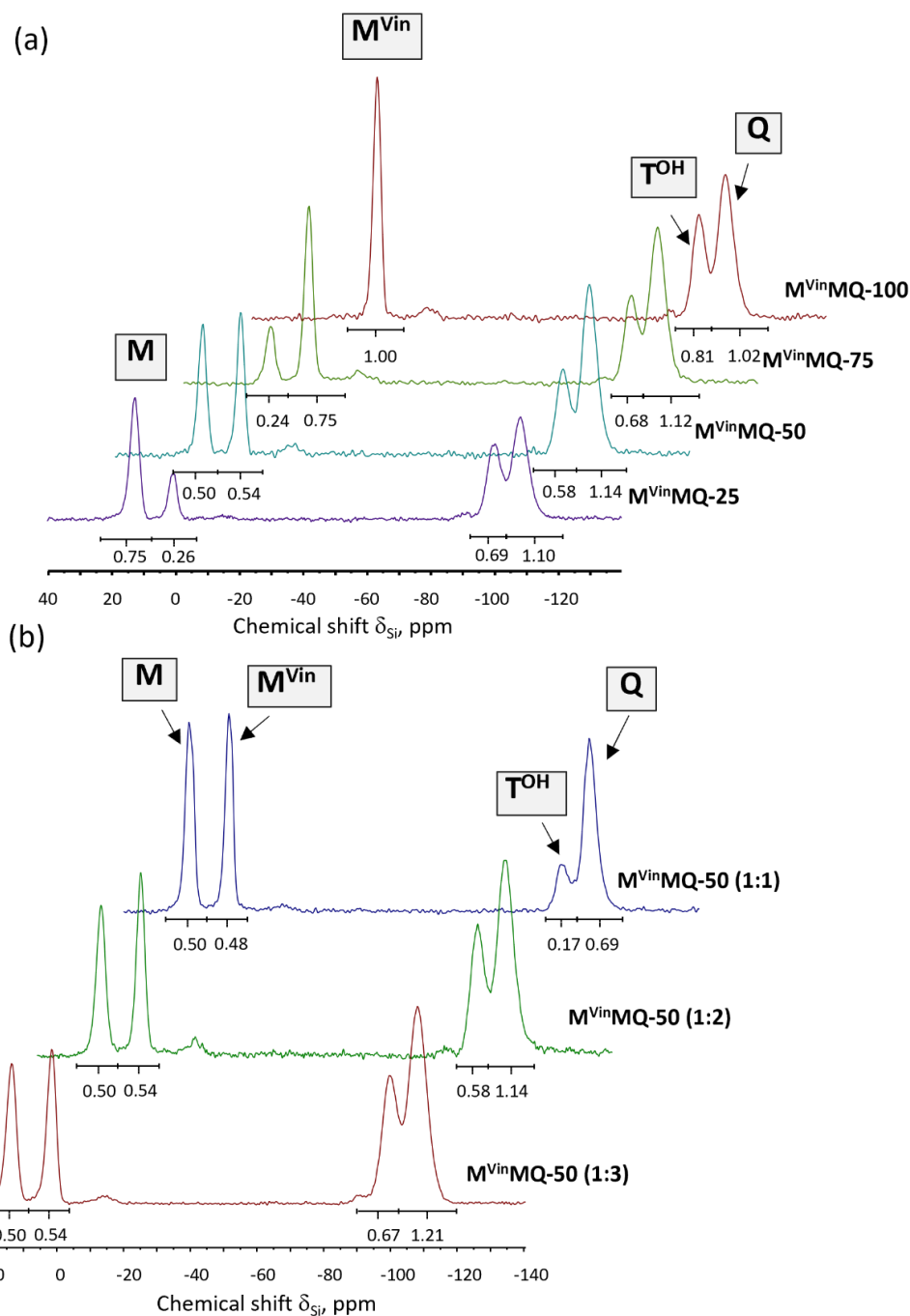


Рисунок 41 – Спектры ЯМР ^{29}Si винилсодержащих MQ-сополимеров: а) с соотношением $\text{M}/\text{Q}=1/2$ и различным содержанием винильных групп; б) с соотношением $\text{M}/\text{Q}=1/1, 1/2$ и $1/3$ с 50% содержанием винильных звеньев [13]

Синтез винилсодержащих MQ-наногелей с регулируемыми молекулярными параметрами открывает новые перспективы по использованию таких систем в качестве сшивающих агентов и молекулярных наполнителей при получении аддитивных силиконовых композитов [274], в

том числе при создании диэлектрических материалов для мягкой робототехники [275, 276].

Таким образом, на основе концепции активной среды были разработаны «one-pot» методы получения разветвленных кремнийорганических гомо- и сополимерных связующих и наногелей, позволяющие добиться количественных выходов, отличающиеся от традиционных процессов на основе органохлорсиланов высокой воспроизводимостью и уровнем управления свойствами продуктов путем регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки).

Обобщая результаты проведенных исследований (глава 2), можно с уверенностью констатировать, что развитая в работе концепция активной среды полностью подтвердила свою состоятельность как фундаментальная основа бесхлорной химии силиконов — неотъемлемого атрибута третьего технологического уклада в данной области.

Систематическое применение разработанного подхода позволило создать единую платформу «one-pot» методов, охватывающую синтез всех основных типов силиконов: от циклических и линейных олигомеров до сложных разветвленных структур. Ключевым достижением является доказанная возможность управления процессом на молекулярном уровне: варьируя условия активной среды, удается направлять реакцию в сторону преимущественного образования целевых продуктов — будь то напряженные циклы (с выходом до 80%), линейные каучуки с регулируемой молекулярной массой или сополимеры сложного состава, а используя катализаторы можно существенно сокращать время процесса до сопоставимых с ГПК хлорсиланов значений.

В рамках концепции активной среды впервые достигнуто буквальное воспроизведение заданного соотношения мономерных звеньев в структуре

синтезируемых олигомеров, что особенно критично для создания материалов с воспроизводимыми оптическими и эксплуатационными характеристиками (светотехнические компаунды). Это позволило исключить энерго- и ресурсоемкие стадии каталитической перегруппировки и усреднения состава из цепочки превращений.

3 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в неорганических средах. Возможности для управления структурой образующихся продуктов

3.1 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в угольной кислоте и под давлением

3.1.1 Методы получения линейных олигомеров

Кроме создания каскадных процессов, которые нашли свое отражение при создании химических процессов, отвечающих парадигме «зеленой» химии, еще одним вариантом развития исследований по разработке методов получения силиконов в рамках бесхлорной химии было использование «зеленых» растворителей, в частности сверхкритических сред [20, 277, 278, 279]. Интерес к сверхкритическим средам связан не только с возможностью получения полиорганосилоксанов и их переработки в сверхкритических средах, что нашло отражение в обзоре [280]. Одним из таких растворителей является сверхкритический диоксида углерода (СК CO₂). Широкий интерес исследователей к нему обусловлен:

- сравнительно низкими физическими параметрами достижения сверхкритического состояния в лабораторных условиях ($p_c \approx 74$ атм, $T_c \approx 31$ °С);
- способностью растворять большинство низкомолекулярных органических соединений и некоторые, в том числе силаны и кремнийорганические полимеры [281, 282, 283, 284, 285], что объясняет высокий интерес к использованию данного флюида в качестве реакционной среды при силилировании различных поверхностей [286];
- отсутствие стадии удаления органического растворителя при выделении целевого продукта;

- существующими примерами успешного внедрения технологий, основанных на применении СК CO₂, в малое и крупное производство [287];
- возможностью реализации замкнутого цикла рециркуляции и повторного использования CO₂ с высокой степенью чистоты и более низкими энергозатратами по сравнению с регенерацией органических растворителей [288].

Кроме использования чистых сверхкритических растворителей зачастую используют соразтворители или различные смеси веществ для управления растворяющей способностью среды [289, 290].

Простейшим примером такой перспективной бифазной системы является смесь CO₂ + H₂O [291]. При сопоставлении свойств молекул CO₂ и H₂O становится очевидной весьма высокая степень их взаимного несходства. Поэтому выраженного смешения данных фаз не удается добиться приложением высокого давления. Тем не менее в ограниченной степени данные фазы смешиваются. Растворимость CO₂ в H₂O при температурах от комнатных до 100 °С и давлениях в сотни атмосфер составляет 2-3 мол. % [292, 293].

Более того, при растворении CO₂ в H₂O под давлением формируется выражено кислая среда за счет формирования водного раствора угольной кислоты (Рисунок 42) с рН около 3 и менее при давлениях насыщающего водную фазу CO₂ в сотни атмосфер и комнатных температурах [294].

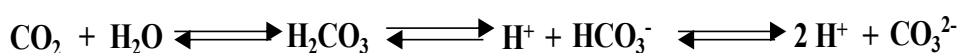


Рисунок 42 – Схема равновесия водного раствора CO₂

Это делает возможным проведение кислотно-катализируемой ГПК алкоксисиланов. Важным достоинством такого процесса по сравнению с традиционными каталитическим вариантами ГПК алкоксисиланов является спонтанная декомпозиция угольной кислоты при декомпрессии, что означает самонейтрализуемость и исключает накопление каких-либо солевых

продуктов нейтрализации. Для полного удаления молекул угольной кислоты из водной фазы после декомпрессии можно насыщать водную среду инертным газом, вытесняющим растворенный CO_2 , что приводит к возрастанию рН до нейтральных значений [295]. Такая удобная полная нейтрализация данного кислотного катализатора полностью решает проблему утилизации каких-либо его отходов.

Уникальные свойства CO_2 под давлением делают синтез высокомолекулярных и олигомерных кремнийорганических соединений с использованием этой среды перспективной научной задачей с большим потенциалом для внедрения разрабатываемых схем синтеза в промышленность. При этом особый интерес представляет получение таких соединений путем гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов в сжатых бифазных системах $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, т.е. в присутствии угольной кислоты, выступающей в качестве самонейтрализующегося (при последующей декомпрессии) кислотного катализатора. Приложение высокого давления может промотировать проникновение силанов и в водную фазу данной бифазной системы, что улучшает кинетику гидролиза. Как показали проведенные нами исследования [14, 15, 16, 18], сочетание бесхлорной химии мономеров с отсутствием органических растворителей, позволяет рассматривать процессы ГПК алкоксисиланов в угольной кислоте в качестве перспективного метода в рамках парадигмы бесхлорной химии силиконов.

Как уже было сказано, уникальность угольной кислоты заключается в том, что положение равновесия (Рисунок 42) эффективно регулируется давлением, что в свою очередь позволяет автоматически контролировать кислотность среды в довольно широких пределах, а именно, от значения рН = 3,9 при давлении в 10 атм до значения рН = 2,8 при давлении в 200 атм [296, 297].

Возможности процессов, осуществляемых в угольной кислоте, с точки зрения их применимости в качестве бесхлорного метода получения

полиорганосилоксанов были исследованы на примере диметилдиэтоксисилана (Рисунок 43) [14, 298].

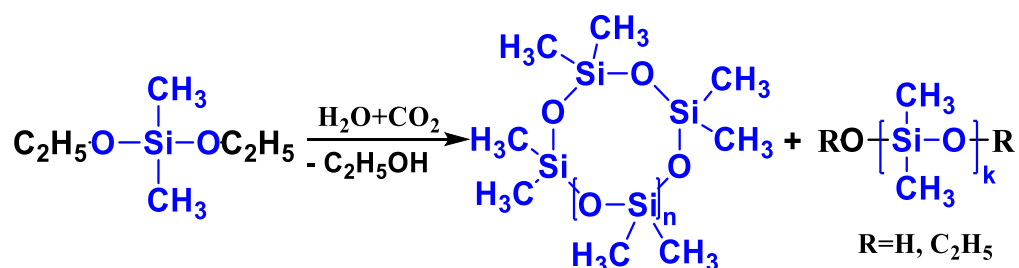


Рисунок 43 – Схема ГПК диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте

Процесс проводили в герметичном автоклаве высокого давления при различных внешних условиях (температура и давление). В автоклав помещали 10 мл диметилдиэтоксисилана и 5 мл воды Milli-Q и подавали газ CO₂ при определенном давлении (в пределах от 150 до 350 атм). С помощью электронного термостата задавали желаемую температуру внутри автоклава (в пределах от 20 до 110 °С). Время проведения реакции варьировали от 10 минут до 3 часов. После сброса давления первичный анализ продуктов реакции осуществляли методами ГЖХ и ¹H ЯМР-спектроскопии (Рисунки 44–45).

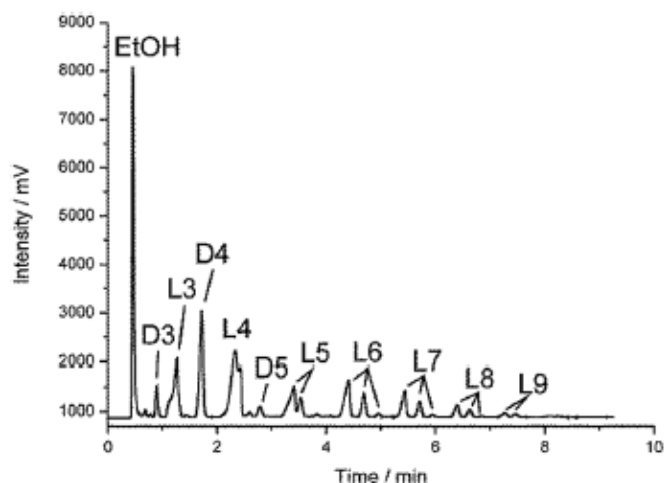


Рисунок 44 – Типичная хроматограмма ГЖХ реакционной смеси после сброса давления

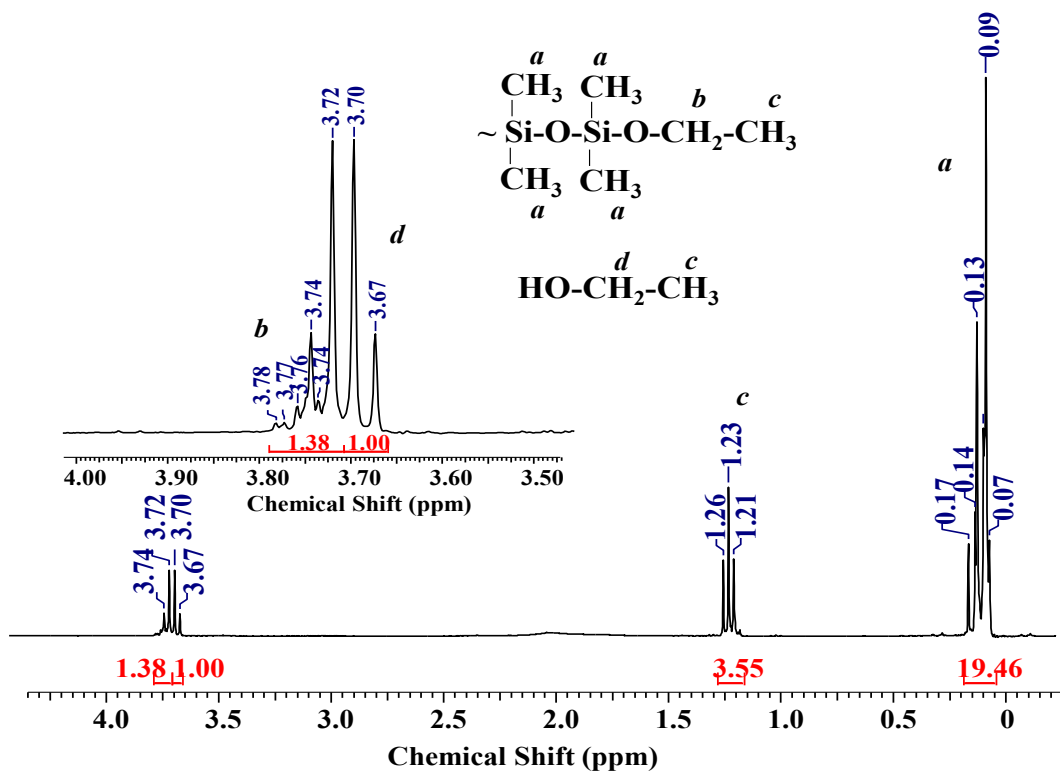


Рисунок 45 – Типичный спектр ЯМР ^1H продукта после сброса давления

Полученные продукты фракционировали и блокировали диметилвинилхлорсиланом, что позволяло количественно определить содержание гидроксильных групп из данных ^1H ЯМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей протонов концевых винильных групп и цепных метильных групп у атомов кремния (Рисунок 46) и соотношение циклических и линейных продуктов по данным ГЖХ и материального баланса фракционирования. Результаты анализа приведены в таблице 27.

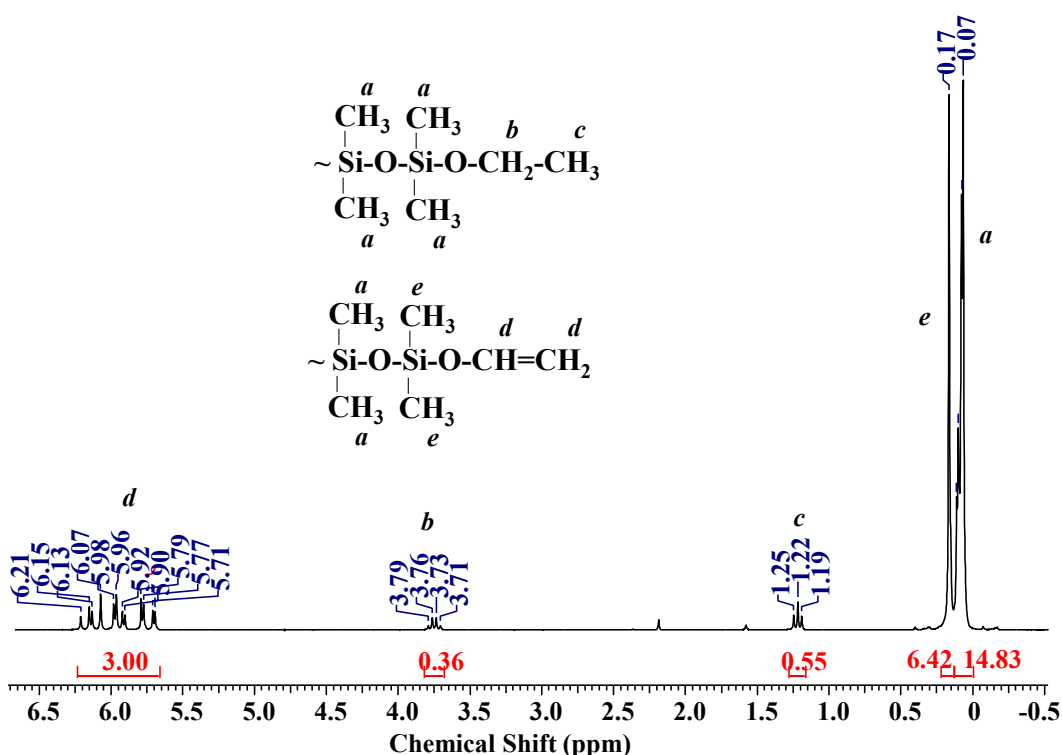


Рисунок 46 – Типичный спектр ЯМР ^1H блокированного продукта

Таблица 27 – Условия ГПК диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте и состав образующихся продуктов

№	Условия гидролиза			Состав и характеристики продукта							
	P, бар	T, °C	t, мин	Состав продукта, мас.% (ГПХ)					Соотношение D_n/L_n , %	M_p для L_n	Содержание EtO/OH- групп в L_n , мас. %
				D_3	D_4	D_5	D_6	L_n			
1	350	60	180	0	38	6	0	56	44/56	700	2,6/11,8
2	150	60	180	3	33	6	1	57	43/57	1000	1,2/9,2
3	150	60	60	5	24	4	2	65	35/65	800	8,6/9,1
4	150	60	10	3	12	1	0	84	16/84	700	2,5/6,0
5	150	120	60	3	9	0	0	88	12/88	700	3,7/8,2
6	350	60	60	7	24	5	1	63	37/63	700	6,5/9,6

Из приведенных данных следует, что взаимодействие диметилдиэтоксисилана с угольной кислотой проходит с полной конверсией мономера и образованием этилового спирта и смеси диметилциклосилоксанов и линейных олигомеров, содержащих гидрокси- и этоксисилильные концевые группы. В ходе исследования было обнаружено, что сокращение продолжительности процесса (Таблица 27, №1-3) и увеличение температуры (Таблица 27, №5-6) способствуют образованию преимущественно линейных продуктов, в то время как изменение давления при сохранении (Таблица 27, №1, 4) других условий не оказывает влияние на состав продуктов поликонденсации. При этом, в отличие от традиционных каталитических данный процесс не требует стадий нейтрализации продуктов, так как угольная кислота распадается в процессе декомпрессии автоклава, и CO_2 самопроизвольно улетучивается.

Процессы ГПК алкоксисиланов могут проходить как в описанной выше трехкомпонентной системе ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{мономер}$), так и в более простых двухкомпонентных смесях мономера с водой в реакторе при повышенных температуре и давлении [299, 300]. Поскольку такие реакции идут без добавления кислоты за счет известного эффекта изменения свойств и, в частности, повышения кислотности субкритической воды под давлением с ростом температуры [301], они могут быть отнесены к некаталитическим процессам конденсации. Кроме того, нельзя не отметить и увеличение коэффициентов диффузии двух несмешивающихся жидкостей на границе раздела с ростом избыточного давления, что может оказывать интенсифицирующий эффект на их взаимодействие [302].

Наши последующие исследования показали, что высокие температуры в диапазоне 200–300°C (субкритическая вода), использованные авторами работ [299, 300] при синтезе, не являются необходимыми [15, 16, 18]. Эффективная конверсия как ди- так и триалкоксиорганосиланов в воде под давлением может проходить при температуре 130°C и даже при использовании УЗИ-бани при 80°C.

Прежде чем перейти к рассмотрению результатов исследования такого процесса на примере диметилдиэтоксисилана следует отметить, что существенным отличием ГПК диорганодиалкоксисиланов от аналогичного процесса на основе диорганодихлорсиланов, широко применяемого в промышленности [21], наряду с более низкой скоростью гидролиза алкокси- групп является отсутствие хлористого водорода – продукта гидролиза хлорсиланов, катализирующего конденсацию образующихся силанолов и способного расщеплять силоксановую связь. Эти факторы приводят к тому, что продуктами гидролиза диорганодиалкоксисиланов в отсутствие катализаторов являются преимущественно диорганосиландиолы и его ди-, три-, и тетрамеры [303, 304, 305, 306, 307].

При этом существенную роль играет наличие растворителя в реакционной массе, температура процесса и строение заместителей у атома кремния. Так, при проведении гидролиза диметилдиэтоксисилана избытком воды через 30 часов наблюдается образование диметилсиландиола с 92 %-ным выходом [303], в то время как при добавлении гомогенизирующего растворителя – ацетона – гидролиз не протекает в течение 150 часов. Увеличение температуры процесса при проведении гидролиза диметилдиметоксисилана в избытке воды способствует закономерному росту скорости гидролиза и процессов конденсации и при кипячении реакционной массы приводит к образованию маслянистой жидкости, содержащей 78 % диметилсиландиола, уже через 10 мин [304]. Увеличение длины алкильных заместителей в ряду: C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$ приводит к снижению скорости гидролиза метил(органо)диметоксисиланов [305].

Варьируя условия проведения ГПК диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте, были получены продукты различного состава: от равновесной смеси линейных и циклических олигомеров до циклосилоксанов с 88 %-ным выходом.

Альтернативный угольной кислоте бескаталитический двухкомпонентный вариант ГПК диметилдиэтоксисилана проводили в

закрытом реакционном сосуде (автоклаве) в отсутствие диоксида углерода при различных условиях (температура, время реакции, соотношение вода/мономер, гидрофобизация автоклава), анализируя строение и состав полученных продуктов по аналогичной для угольной кислоты схеме (Таблица 28) [16].

Уже первые эксперименты показали, что взаимодействие диметилдиэтоксисилана с избытком воды в автоклаве в отсутствие перемешивания при 130 °С в течение 3 часов (Таблица 28, №1–2) проходит с полной конверсией мономера с образованием смеси диметилциclosилоксанов и линейных диметилсилоксановых олигомеров, содержащих концевые гидроксигруппы и этокси-группы (Рисунок 47).

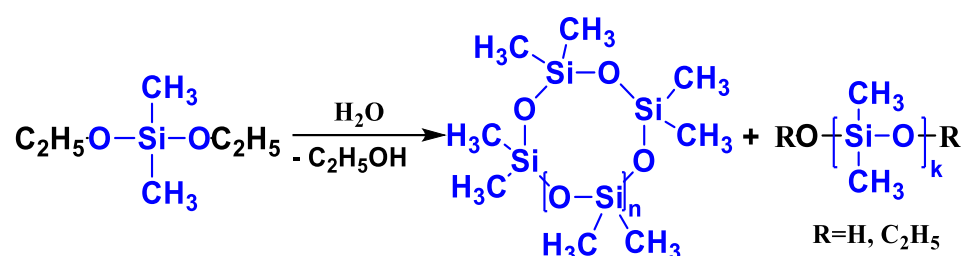


Рисунок 47 – Схема ГПК диметилдиэтоксисилана под давлением

Как следует из данных, приведенных в таблице 28, дезактивация внутренней поверхности автоклава диметилдихлорсиланом оказывает существенное влияние на состав продуктов, и в случае использования необработанного автоклава (Таблица 28, №1) продукт представлял собой равновесную смесь циклических и линейных олигомеров, а в случае предварительной обработки автоклава диметилдихлорсиланом (Таблица 28, №2) на 87 % состоял из линейных олигомеров. В качестве иллюстрации на рисунке 48 приведены ГЖХ-кривые этих заблокированных продуктов.

Таблица 28 - Условия проведения ГПК диметилдиэтоксисилана в автоклаве и характеристика продукта

№	Условия проведения			Состав и характеристика продукта							
	Мономер/ H ₂ O, моль	Т, °С	Время, мин	Состав продукта, % (ГЖХ)					Соотношение D _n /L _n , %	M _p для L _n (ГПХ)	Содержание AlkO/ ОН- групп, мас.%
				Мономер	D ₄ ^b	D ₅	D ₆	L _n ^c			
1 <i>a</i>	1/4	130	180	0	30	13	2	55	45/55	1000	1.6/2.9
2	1/4	130	180	0	12	1	0	87	13/87	800	2.8/4.8
3	1/4	130	10	0	19	2	1	78	22/78	700	2.8/4.5
4	1/1	130	10	0	16	2	1	91	19/81	700	5.1/1.3
5	1/0.5	130	10	21	1	2	1	66	4/66	700	4.8/3.1
6	1/4	90	180	1	15	0	1	84	15/84	700	2.6/3.8

a – автоклав без предварительной обработки диметилдихлорсиланом
b – D - диметилсилоксановое звено (CH₃)₂SiO
c – L_n - диметилсилоксановые линейные олигомеры с числом звеньев n

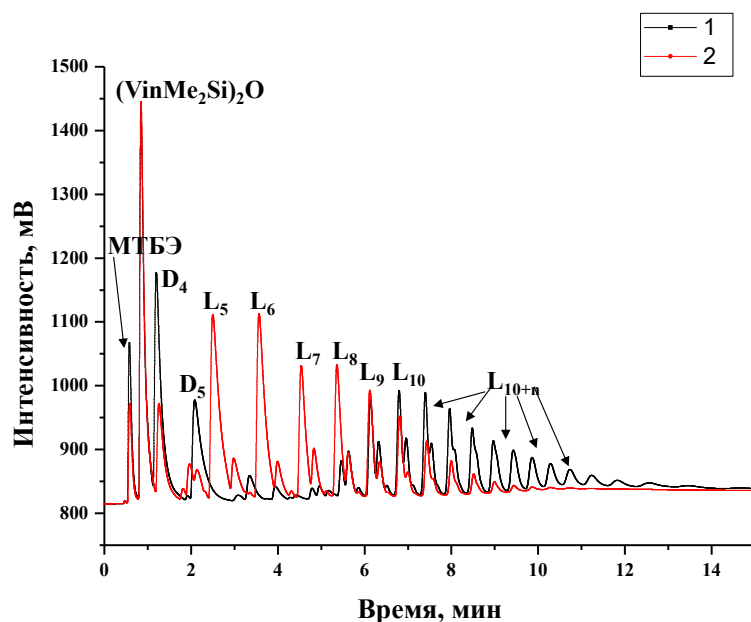


Рисунок 48 – Кривые ГЖХ заблокированных продуктов ГПК диметилдиэтоксисилана под давлением в необработанном (1) и предварительно дезактивированном автоклаве (2) [16]

По-видимому, наличие активных центров на стенках автоклава оказывает каталитическое влияние на протекающие процессы, поэтому предварительная обработка стенок автоклава позволяет рассматривать процесс ГПК как некаталитический. Уменьшение продолжительности процесса с 3 часов до 10 минут (Таблица 28, № 2 и 3 соответственно) при одинаковых соотношениях реагентов и температуре процесса не привело к существенному изменению состава продуктов ГПК при сохранении полной конверсии мономера.

Снижение температуры процесса со 130 °С до 90 °С (Таблица 28, № 2 и 6 соответственно) не привело к изменению соотношения циклических и линейных диметилсилоксанов, однако в составе продукта были идентифицированы следы мономера. Необходимо отметить, что при снижении температуры происходит также снижение давления в автоклаве: парциальное давление насыщенных паров воды при 130 °С составляет 2,7 атм, а при 90 °С – 0,7 атм, для этанола – 5,7 и 1,6 атм соответственно.

Как следует из данных, приведенных в таблице 28, изменение соотношения мономер/вода от 1/4 до 1/1 (Таблица 28, №3, 4,) не оказывает влияния на состав продукта, в то время как снижение количества воды до стехиометрического - 1/0,5 (Таблица 28, №5) приводит к снижению конверсии диметилдиэтоксисилана до 79 %, что, вероятно, связано с недостатком воды, необходимой для гидролиза мономера, из-за ее частичного перехода в газовую фазу.

Таким образом, даже небольшого избыточного давления, создаваемого за счет кипения реакционной массы в закрытой системе, достаточно для прохождения ГПК диметилдиэтоксисилана в отсутствие перемешивания с полной конверсией мономера с образованием преимущественно линейных продуктов (80 %) с молекулярной массой, равной 700-800 Да.

Как уже было сказано тип органического заместителя и алкокси-группы оказывает существенное влияние на кинетические закономерности традиционных процессов ГПК и состав образующихся продуктов.

Аналогичные исследования были проведены и для варианта некаталитической ГПК в автоклаве на примере метилфенилдиэтоксисилана и диметилдиалкоксисиланов с различной длиной алкильного заместителя в алкокси-группе (MeO – EtO – *i*PrO – *n*PrO – *n*BuO) [16].

В отличие от диметилдиэтоксисилана метилфенилдиэтоксисилан без перемешивания не реагирует с водой даже в течение 3 часов при 120 °С, что согласуется с литературными данными о том, что увеличение объема и молекулярного веса органических заместителей у атома кремния приводит к увеличению времени, необходимого для начала гидролиза [304]. Использование перемешивания способствует увеличению межфазной поверхности мономер/вода и приводит к 100 % конверсии мономера уже через 1 час с образованием с 75 % выходом низкомолекулярного линейного олигомера с молекулярной массой 700 Да, содержащего 1,4 остаточных алкокси-групп, и метилфенилциклотри- и тетрасилоксанов с выходами 8 и 17% соответственно. Увеличение температуры реакции до 180 °С без перемешивания приводит к аналогичному результату, но выход олигомеров линейного строения с аналогичными молекулярными параметрами снижается до 50 % за счет внутримолекулярной циклизации и формирования главным образом циклического тетрамера, выход которого составил 45%.

Таким образом, ГПК метилфенилдиэтоксисилана в автоклаве без катализатора протекает с полной конверсией мономера с образованием в зависимости от условий проведения реакции или смеси циклических и линейных, или преимущественно линейных олигомеров, и в отличие от диметилдиэтоксисилана требует либо увеличения температуры, либо увеличения площади межфазной поверхности мономер/вода.

Исследование влияния типа алкокси-группы диметилдиалкоксисиланов на ГПК проводилось в условиях, аналогичных для диметилдиэтоксисилана. Результаты анализа продуктов ГПК приведены в таблице 29.

Таблица 29 – Условия проведения ГПК диметилдиалкоксисиланов в автоклаве и характеристика продуктов

№ п/п	Условия проведения ГПК				Характеристика продукта							
	Тип AlkO- группы	Т, °С	Время , мин	Пе- ре- ме- ши- ва- ние	Состав продукта, % (ГЖХ)					Соот- ноше- ние D _n /L _n , %	M _p для L _n (ГПХ)	Содер- жание AlkO/ ОН- групп, мас.%
					Мо но- мер	D ₃	D ₄	D ₅	L _n			
1	OMe	120	180	-	0	14	27	9	49	51/49	860	0.4/2.5
2	OEt	120	180	-	0	15	1	0	84	16/84	800	2.7/4.9
2	OnPr	120	180	-	100	-	-	-	-	-	-	-
3	OiPr	120	180	-	7	16	8	1	0	25/68	920	1.4/8.0
4	OnPr	120	180	+	0	42	3	2	53	47/53	909	5.6/3.2
5	OnPr	180	60	-	100	-	-	-	-	-	-	-
6	OnBu	120	180	-	100	-	-	-	-	-	-	-
7	OnBu	120	180	+	100	-	-	-	-	-	-	-
8	OnBu	180	60	-	100	-	-	-	-	-	-	-

Из полученных данных (Таблица 29) следует, что увеличение длины алкокси-групп в ряду MeO – EtO – *i*PrO – *n*PrO – *n*BuO приводит к закономерному снижению реакционной способности мономера при проведении процесса без перемешивания. При этом диметилдипропоксисилан реагирует только при наличии перемешивания, а диметилдибутоксисилан не вступает в реакцию гидролиза ни при перемешивании, ни при увеличении температуры процесса до 180 °С. В значительной степени реакционная способность исследованных диорганодиалкоксисиланов, как показали эксперименты, коррелирует с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) исследованных соединений (Таблица 30), который определяет возможность их взаимодействия с водой.

С одной стороны, эмпирически подобные факты отмечались давно, однако механизм этого влияния оставался неизвестным. Полученные данные (Таблица 30) позволяют говорить о наличии энергии отталкивания между гидрофильными и гидрофобными группами, для преодоления которой иногда достаточно увеличить энергию столкновений реагирующих молекул путем использования перемешивания или повышения температуры. Однако по мере увеличения гидрофобной составляющей, по-видимому, требуются иные методы преодоления отталкивания разноименных групп. Другими словами, нужны методы оценки энергетических параметров гидрофильно-липофильного отталкивания и степени его влияния на реакционную способность реагентов. То, что в данном случае нужно говорить о ГЛБ, а не о стерических проблемах следует из данных ГПК в активной среде, где те же самые алкоксисиланы «не чувствуют» разницы в ГЛБ, поскольку реакция протекает в гомогенных условиях.

Таблица 30 - Значения ГЛБ диорганодиалкоксисиланов

Мономер	ГЛБ ¹	Способность диспергироваться в воде ²
Me ₂ Si(OMe) ₂	7.7	Молокоподобная дисперсия при встряхивании
Me ₂ Si(OEt) ₂	6.8	
Me ₂ Si(OnPr) ₂	5.8	Плохая
Me ₂ Si(OiPr) ₂	5.8	
Me ₂ Si(OnBu) ₂	4.9	
MePhSi(OEt) ₂	4.4	
¹ Расчёт ГЛБ проведен по Дэвису [308] ² Влияние ГЛБ на способность диспергироваться в воде и применение по шкале Гриффина [309, 310]		

Таким образом, некаталитическая ГПК диорганодиалкоксисиланов в автоклаве является эффективным методом получения линейных олигомеров, не требующим применения катализаторов и органических растворителей.

Увеличение гидрофобной составляющей в составе исходных алкоксисиланов резко снижает их реакционную способность.

Таким образом, в рамках парадигмы бесхлорной химии силиконов были разработаны методы селективного формирования линейных диметилсилоксановых олигомеров, позволяющие отказаться от использования токсичных хлорсиланов и органических растворителей, основанные на применении смеси воды и диоксида углерода (угольной кислоты) и непосредственно воды под давлением. Главным преимуществом первого подхода является самонейтрализуемость катализатора: при сбросе давления угольная кислота разлагается на CO_2 и H_2O , что исключает стадию нейтрализации продуктов и образование солевых отходов, неизбежных в традиционных каталитических процессах. Экспериментально подтверждено, что варьирование давления и температуры позволяет управлять кислотностью среды и, как следствие, составом конечных продуктов.

В качестве альтернативы использованию CO_2 предложен и исследован бескаталитический метод ГПК диорганодиалкоксисиланов водой в автоклаве под давлением собственных паров. Установлено, что даже небольшое избыточное давление, создаваемое при нагревании закрытой системы ($130\text{ }^\circ\text{C}$), достаточно для полной конверсии диметилдиэтоксисилана с преимущественным образованием линейных олигомеров. Критическим фактором в данном процессе является состояние поверхности реактора: дезактивация стенок автоклава необходима для подавления побочных каталитических эффектов и получения воспроизводимых результатов.

3.1.2 Методы получения гидрофункциональных метилсилоксановых олигомеров

Данный раздел написан по материалам статьи [18]. Полиорганосилоксаны, содержащие гидросилильные группы у атомов кремния в основной цепи, находят широкое применение в качестве

гидрофобизаторов [133, 311, 312, 313, 314], компонентов кремнийорганических резин холодного отверждения [315, 316], предкерамических материалов [317, 318, 319, 320, 321], а также в качестве полифункциональных полимерных матриц для получения полимеров заданного строения [65, 322, 323, 324, 325, 326, 327]. Наличие SiH-связей у полигидросилоксанов определяет разнообразие подходов к их модификации с использованием полимераналогичных превращений: гидросилилирование различных реагентов с непредельными группами [328], алкоголиз [329, 330], окисление [331, 332] и дегидроконденсация SiH-групп с образованием Si-Si- [333, 334] или SiOSi – связи [335, 336, 337]. Основной проблемой в этих случаях является получение полиорганосилоксановой полимерной матрицы заданной архитектуры с высоким и контролируемым содержанием гидридных групп и минимальным содержанием дефектных звеньев из-за лабильности SiH-связи в кислых и щелочных условиях [338]. При этом побочный процесс преобразования гидросилильных групп в силанольные и их конденсация приводит не просто к потере гидридных групп, но и к нарушению строения полимерной цепи.

В основе подходов к синтезу полиметилгидросилоксанов лежат три процесса. Один из них - традиционно используемая в промышленности для получения олигометилгидросилоксановых жидкостей гидролитическая поликонденсация метилдихлорсилана и/или его сополиконденсация с соответствующими хлорсиланами, проводимая при 0°C для снижения побочных процессов с участием SiH-групп, с последующей отмывкой, нейтрализацией и сушкой продукта без нагревания и отгонки летучих силоксанов. При этом даже такие мягкие условия не всегда обеспечивают сохранение SiH-групп, и доля дефектных звеньев в структуре продукта может достигать 10 % [133, 339, 340].

Другой подход - гетерофункциональная конденсация метилдихлорсилана и силоксанолятов щелочных металлов [4, 5, 341, 342, 325] или силоксандиолов [325, 343] – позволяет получать метилгидридсилоксаны

линейного и циклического строения, содержащие SiH-звенья в полимерной цепи в заданном положении и количестве. Но этот метод характеризуется многостадийностью и требует предварительного получения соответствующих силоксановых прекурсоров, что само по себе - непростая задача.

Третий подход, использующийся в основном для получения сополимерных метилгидридсилоксанов и заключающийся в гомо- и сополимеризации метилгидросилоксанов [344, 345] или в каталитической перегруппировке продуктов гидролиза метилдихлорсилана и соответствующих полиорганосилоксанов [346, 347, 348, 349], так или иначе базируется на использовании продуктов, полученных в первых двух подходах.

Эти факты обуславливали актуальность и необходимость исследования ГПК метилдиэтоксисилана в угольной кислоте и в некаталитическом варианте под давлением не только с точки зрения экологичности процесса, но и с точки зрения возможностей управления структурой образующихся продуктов, и самое главное – контроля содержания лабильных гидридсилильных групп.

Оба варианта гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана проводили в герметичном автоклаве, варьируя соотношение реагентов, температуру и продолжительность процесса. По окончании реакции сбрасывали давление, удаляли водный слой и анализировали продукт хроматографическими и спектральными методами.

Результаты исследования влияния условий данных вариантов проведения ГПК метилдиэтоксисилана приведены в таблице 31, схема реакции приведена на рисунке 49.

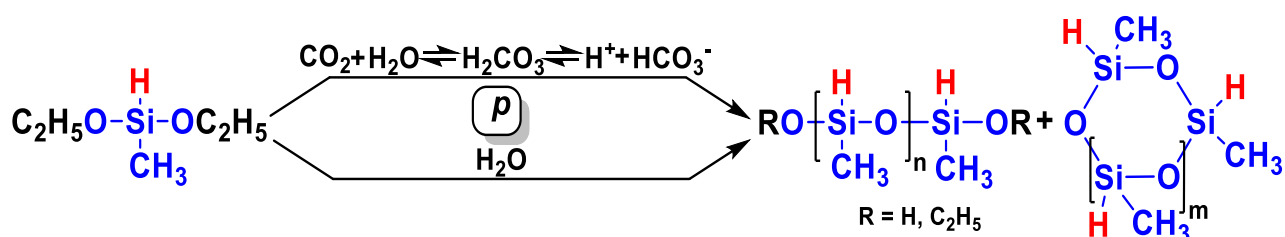


Рисунок 49 – Схема ГПК метилдиэтоксисилана в угольной кислоте и в некаталитическом варианте под давлением

Данные спектроскопии ЯМР ^1H показали, что ГПК проходит с практически полной конверсией алкокси-групп мономера во всех случаях, что подтверждается соответствием соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов метильной и гидридной групп у атома кремния полученных продуктов и аналогичных сигналов для исходного метилдиэтоксисилана, при этом минимальное время достижения полной конверсии алкокси-групп составляет как и в случае диметилдиэтоксисилана 10 мин. В качестве примера на рисунке 50 приведены спектры исходного соединения и продукта его поликонденсации в каталитическом варианте осуществления процесса.

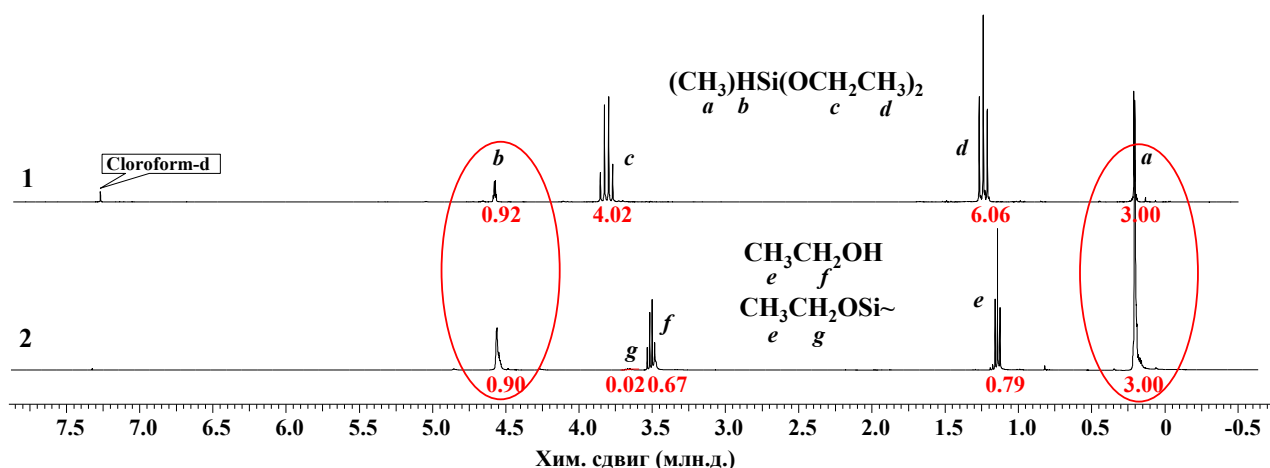


Рисунок 50 – Спектры ЯМР ^1H для метилдиэтоксисилана (1) и продукта его гидролиза в угольной кислоте (Таблица 31, образец 8)

Таблица 31 - Условия получения, состав и молекулярно-массовые характеристики полигидрометилсилоксанов

	Условия гидролиза			Характеристика продуктов								
	Мономер/ H ₂ O, моль	T, °C	t, мин	C ^a (H), %	Выход геля, %	Состав растворимых продуктов ^b , % мас.			C ^c ОН/EtO- групп, мас. %	Молекулярно-массовые характеристики растворимых продуктов		
						D ^H _n	L ^H _n	T ^H		M _w	M _n	M _w /M _n
ГПК в угольной кислоте												
1	1/4.5	180	60	84	36	0	0	64	3.7/3.3	10400	3000	3.5
2	1/4.5	120	10	0	0	51	49	0	1.3/3.2	1500	1200	1.2
3	1/4.5	120	60	0	0	29	71	0	0.7/1.3	2500	1900	1.3
4	1/4.5	120	300	12	0	18	0	82	2.2/0.6	8300	3400	2.4
ГПК под давлением												
6	1/4.5	120	10	0	0	43	57	0	1.8/0.4	1600	1300	1.2
7	1/4.5	120	60	0	0	47	53	0	1.2/0.7	1500	1200	1.2
8	1/4.5	300	12	12	0	0	0	100	0.3/1.1	4000	1900	2.1
^a Конверсия SiH-групп, вычисленная из данных ЯМР-спектроскопии растворимых продуктов поликонденсации ^b D ^H и L ^H означают [MeHSiO]-звено в циклических и линейных продуктах соответственно, T означает разветвленные олигогидрометилсилоксаны ^c Количество OH- или EtO -групп в растворимых олигогидрометилсилоксанах												

Из приведенных в таблице 31 данных видно, что с точки зрения сохранения лабильных SiH-групп все варианты проведения реакции показывают хорошие результаты, с полным соответствием количества введенных групп и их содержанием в продукте поликонденсации за исключением длительных процессов (5 ч) (Таблица 31, образцы 4 и 9), а в случае некаталитического гидролиза под давлением и увеличении температуры процесса от 120°C до 180 °C (Таблица 31, образец 1).

В этом случае увеличение вклада побочных процессов по SiH-группам приводило к созданию разветвляющихся центров и образованию 36% геля, при этом и в растворимой части продукта сохранялось лишь 16% гидросилильных групп. Это является существенным и положительным отличием процессов под давлением от исследованной нами ранее ГПК Ph(H)Si(OEt)₂ в среде уксусной кислоты [206], где было показано, что SiH-группа в кислой среде при повышенной температуре не стабильна.

Полученные разветвленные продукты 1, 4, 9 закономерно характеризуются широким молекулярно-массовым распределением (ММР) и высоким индексом полидисперсности (Рисунок 51, Таблица 31).

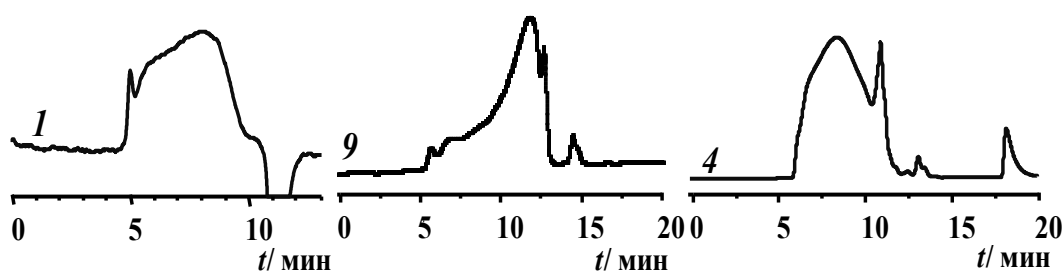


Рисунок 51 - Кривые ГПХ образцов (№ 1, 4, 9, Таблица 31), содержащих разветвленные звенья

Во всех остальных случаях (Таблица 31, образцы 2, 3, 5, 6, 7, 8, 10) продукт реакции представлял собой смесь циклических и линейных продуктов различной молекулярной массы, содержащих SiH-группу у каждого атома кремния с точностью до порога чувствительности методов анализа.

Изменение продолжительности процесса с 10 до 60 мин приводит к появлению различий: в некаталитическом варианте (Таблица 31, образец 3) увеличивается как содержание линейного полиметилгидросилоксана (от 49 до 71 %), так и его молекулярная масса (в $\approx 1,7$ раз), в случае каталитической (Таблица 31, образец 8) – и содержание линейного полигидрометилсилоксана и его молекулярная масса остаются неизменными. Такой результат можно объяснить более высокими скоростями гидролиза в каталитическом варианте, что подтверждается и более низким содержанием остаточных этокси-групп в образце 7 (Таблица 31), по сравнению с образцом 2 (Таблица 31). Низкомолекулярная фракция продуктов в обоих случаях представляет собой смесь циклосилоксанов.

Таким образом, было показано, что ГПК метилдиэтоксисилана и в некаталитическом варианте, и в угольной кислоте являются контролируемыми методами получения бездефектных полигидрометилсилоксанов, при этом изменение условий позволяет регулировать содержание линейных продуктов и молекулярно-массовых характеристик.

3.1.3 Методы получения высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп

Данный раздел написан по материалам статьи [15]. Как выше уже было отмечено, главной задачей управления процессами ГПК трифункциональных мономеров является нахождение условий, обеспечивающих получение растворимых силсесквиоксановых продуктов, что осложняется процессами гелеобразования, особенно в случае метилсилсесквиоксанов. В главе 2.2.1 было показано, что поликонденсация органоалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды открывает возможность синтеза

высокомолекулярных растворимых полиметилсилсесквиоксанов с контролируемыми структурными и молекулярно-массовыми характеристиками. В зависимости от условий процесса можно получать полностью органорастворимые связующие с высокой молекулярной массой (в широком диапазоне), не содержащие остаточных алкоксильных групп, а также низкомолекулярные наногели, отличающиеся заданным соотношением алкокси- и гидроксильных групп.

В рамках парадигмы бесхлорной химии силиконов представлялось актуальным исследовать возможности и других реакционных сред - угольной кислоты и воды под давлением - на процессы ГПК метилтриалкоксисиланов и структуру образующихся продуктов. Анализ полученных продуктов проводили аналогично описанным выше подходам. Было обнаружено, что, как и в случае с диметилдиэтоксисиланом, процесс протекает с образованием спирта и продуктов конденсации мономера (Рисунок 52), то есть по механизму гидролитической поликонденсации.

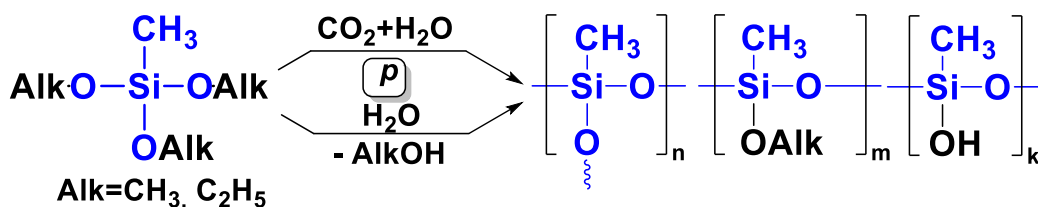


Рисунок 52 – Схема ГПК метилтриалкоксисилана в угольной кислоте и в некаталитических условиях под давлением

Как следует из результатов анализа продуктов ГПК методом спектроскопии ЯМР ^1H , метилтриметоксисилан в исследуемых условиях реагирует полностью с образованием растворимых продуктов (Таблица 32, №1). Для предотвращения побочных процессов поликонденсации в процессе анализа структуры образовавшихся метилсилсесквиоксанов продукты поликонденсации растворяли в этилацетате и блокировали

диметилвинилхлорсиланом. На рисунке 53, 1 приведен спектр ЯМР ^1H раствора продукта в этилацетате до блокирования.

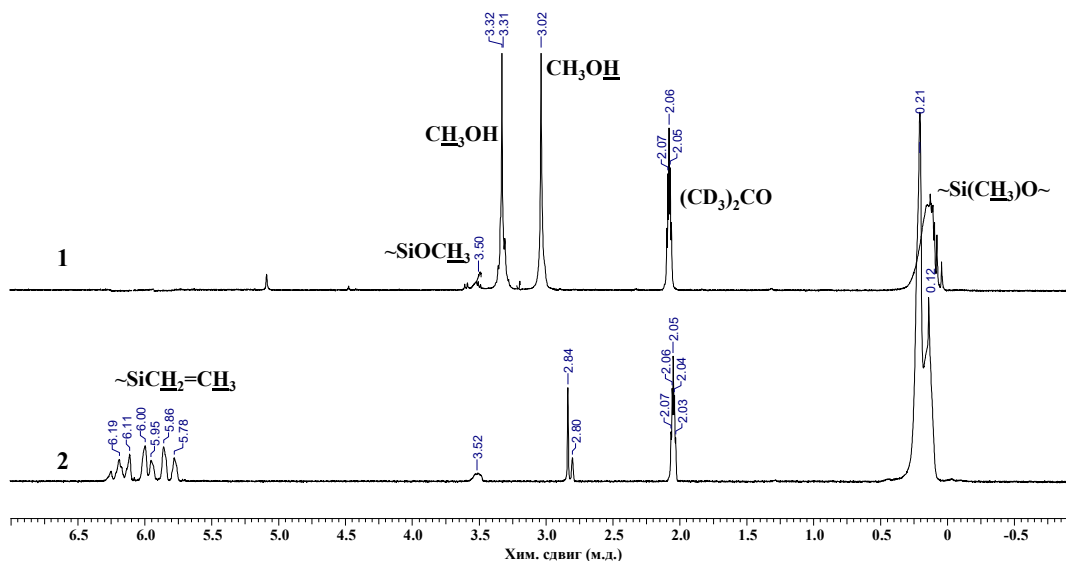


Рисунок 53 – Спектры ^1H ЯМР раствора в этилацетате полиметилсилсесквиоксана, полученного поликонденсацией метилтриметоксисилана в угольной кислоте (1), и продукта его блокирования (2) диметилвинилхлорсиланом в дейтерированном ацетоне

Эффективность блокирования оценивали методом ИК-спектроскопии по отсутствию полосы поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, характерной для SiOH-групп (Рисунок 54).

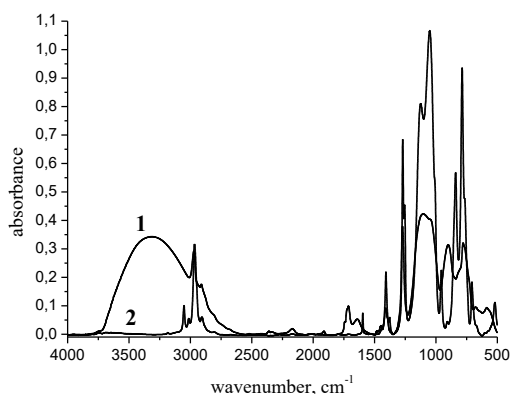


Рисунок 54 – Типичные ИК-спектры метилсилсесквиоксанов, полученных в угольной кислоте и под давлением, до (1) и после (2) их блокирования диметилвинилхлорсиланом

Количественное содержание гидроксисилильных групп определяли из данных спектроскопии ЯМР ^1H блокированных продуктов по соотношению интегральных интенсивностей протонов $\text{MeSiO}_{1,5}$ - и VinMe_2SiO -групп соответственно (Рисунок 53, 2).

Результаты анализа приведены в таблице 32. Было обнаружено, что гидролиз алкокси-групп протекает практически количественно в обоих случаях с образованием однородных водно-спиртовых растворов продуктов ГПК, стабильных при хранении.

Таблица 32 – Условия проведения и характеристика продуктов ГПК метилтриалкоксисилана в угольной кислоте и в нейтральной среде под давлением (количество мономер/вода=10/5 мл, 20 мл автоклав)

№	Условия реакции				Характеристика продукта			
	Тип OAlk групп	T, °C	t, мин	Перемешивание	Конверсия мономера, %	Содержание геля в продукте, % масс	Содержание HO/AlkO - групп, % мас.	M _p
ГПК в угольной кислоте (p=150 атм)								
1	CH ₃	120	60	-	100	0	4.3/2.2	1400
2	C ₂ H ₅	120	60	-	0	0	-	-
3	C ₂ H ₅	120	60	мешалка	100	0	4.1/1.6	1400
ГПК под давлением								
4	CH ₃	130	180	-	100	60	4.2/1.4	1400
5	C ₂ H ₅	130	180	-	11	1.5	-	-
6	C ₂ H ₅	85	180	мешалка	100	0	10.8/2.3	1000
7	C ₂ H ₅	80	180	узи-баня	100	0	12.1/2.4	800
8	C ₂ H ₅	180	60	-	100	17	13.3/4.9	750

При этом если метилтриметоксисилан реагирует независимо от наличия или отсутствия перемешивания (Таблица 32, №1, 4), то этоксисилильный аналог требует обязательного перемешивания (Таблица 32, №3, 6, 7) или в случае некаталитического процесса более высокой температуры (Таблица 32, №8).

Соотнесение значений молекулярных масс и концентраций гидроксильных групп, аналогично описанному выше для продуктов поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды, позволяют сделать вывод о полициклической (наногелевой) структуре полиметилсилсесквиоксанов, полученных в угольной кислоте, и разветвленной структуре с высоким содержанием остаточных гидроксильных групп (10,8-13,3 мас.%) продуктов ГПК под давлением, или олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов (Рисунок 55).

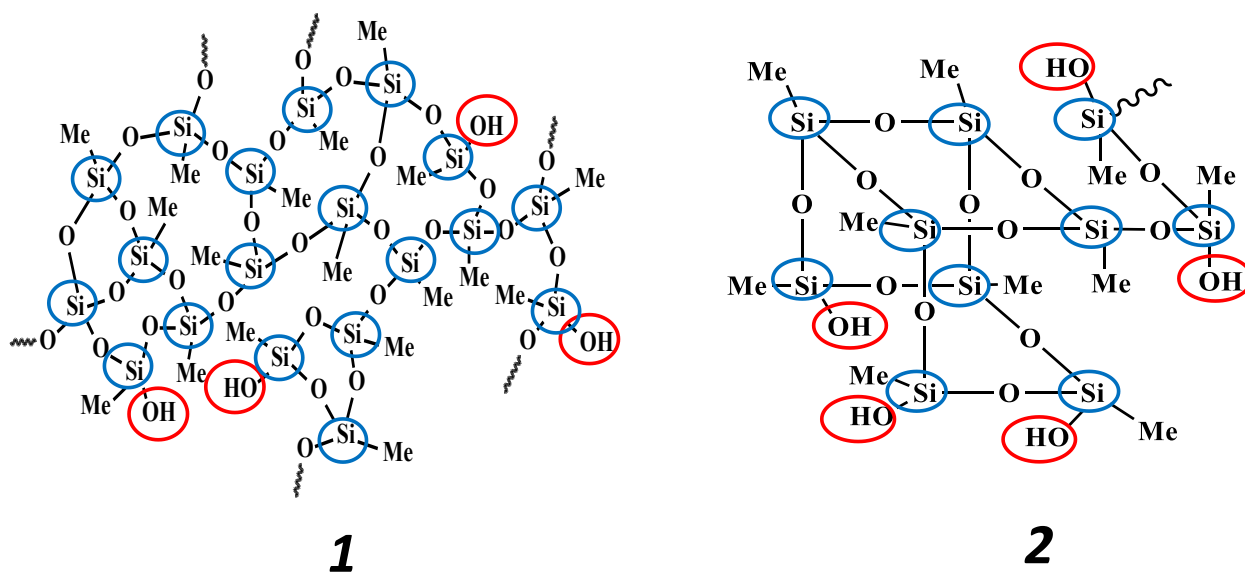


Рисунок 55 – Структура продуктов ГПК метилтриэтоксисилана в угольной кислоте (1) и в воде под давлением (2)

Такой результат представляется вполне логичным, поскольку известно, что гомоконденсация силанольных групп резко ускоряется при кислом или

щелочном катализе [350, 351, 352, 353]. Важно другое: сравнение двух вариантов проведения процесса в присутствии и отсутствии угольной кислоты показывает, что при правильном подборе условий можно получить полностью растворимые метилсилсесквиоксаны, принципиально отличающиеся по своей структуре. Дальнейшее использование обеих разновидностей имеет определенные перспективы: растворимые полициклические структуры могут быть использованы в качестве терморезистивных связующих, тем более что их молекулярная масса может быть существенно увеличена простым кипячением в этилацетате (Таблица 33). Кривые ГПХ исходных и дополнительно доконденсированных образцов метилсилсесквиоксана, полученного в угольной кислоте, приведены на рисунке 56.

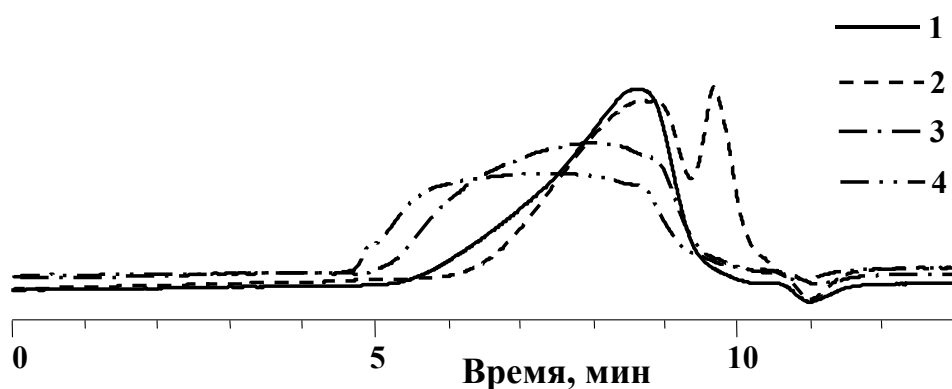


Рисунок 56 – Кривые ГПХ: 1 и 2 - продуктов поликонденсации в угольной кислоте метилтриметоксисилана и метилтриэтоксисилана (№1 и 3, Таблица 32) соответственно, 3 и 4 – продуктов доконденсации полиметилсилсесквиоксана (№1, Таблица 32) через 5 и 10 часов кипячения соответственно (Таблица 33)

Таблица 33 – Условия доконденсации метилсилсесквиоксана (№1, Таблица 32) и характеристика продуктов

№ п/ п	Время конденсаци и ПМССО, ч	Характеристика продукта			
		до доконденсации		после доконденсации	
		М _р (ГПХ)	Кол-во AlkO- /НО-групп, мас.%, (¹ H ЯМР)	М _р (ГПХ)	Кол-во AlkO- /НО-групп, мас.%, (¹ H ЯМР)
1	5	1400	2.2/4.3	3200	0.9/5.2
2	5	3200	0.9/5.2	5400	0.9/4.8

Полиметилсилсесквиоксаны, полученные вторым способом [354], – гидролизом в автоклаве без CO₂ - могут представлять интерес в качестве основы пеногасящих, гидрофобизирующих, пропитывающих составов, связующих для древесно-стружечных плит (ДСтП) и т.д. (см. главу 4) [355, 356, 357, 358]. Благодаря высокому содержанию гидроксильных групп они должны обладать повышенной адгезией к полярным субстратам.

В целом, полученные в данном исследовании результаты свидетельствуют о перспективности применения процессов гидролиза метилтриалкоксисиланов под давлением для получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов различного строения. В отсутствие угольной кислоты образуются разветвленные полиметилсилсесквиоксаны, в то время как наличие угольной кислоты приводит к образованию продуктов полициклической структуры. При этом обращает на себя внимание растворимость образующихся продуктов в водно-спиртовой среде и их стабильность при хранении независимо от содержания функциональных групп. Следует отметить, что такой результат – возможность получения олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов с высоким содержанием остаточных гидроксильных групп, растворимых в водно-спиртовой среде и стабильных

при хранении, - недостижим в традиционных каталитических вариантах ГПК из-за более глубоких степеней поликонденсации и сложности очистки от остатков катализатора.

3.2 Гидролитическая поликонденсация метилтриметоксисилана под воздействием УЗ- и СВЧ-воздействий в качестве некаталитических методов активации процесса как метод получения высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп

Одними из последних исследований, развиваемых нами в рамках парадигмы бесхлорной химии силиконов, применительно к процессам ГПК алкоксисиланов стали некаталитические методы активации ГПК алкоксисиланов, в частности УЗ- и СВЧ излучения. В данном разделе приведены лишь результаты по использованию таких процессов для ГПК метилтриалкоксисиланов в части возможностей регулирования структуры образующихся при этом продуктов, опубликованные в работах [17, 19, 359]. Детальные исследования механизмов воздействий, распространение подходов на основные кремнийорганические мономеры и возможности масштабирования этих подходов – это дело ближайшего будущего.

Как уже говорилось выше, УЗ- и СВЧ-воздействия находят широкое применение в органическом синтезе в рамках парадигмы «зеленой» химии. В химии силиконов их использование ограничивается вариантами применения при каталитической ГПК алкоксисиланов, синтезе и модификации силикатных частиц [22, 23, 360, 361, 362, 363, 364]. Возможности этих воздействий на интенсификацию процессов ГПК алкоксисиланов в нейтральных условиях исследованы не были. В то же время, полученные результаты по интенсификации процессов ГПК алкоксисиланов в нейтральных условиях под

давлением создают предпосылки для исследования влияния других физических полей. О возможности активации химических превращений при незначительном физическом воздействии свидетельствуют и полученные ранее в лаборатории результаты по гидролизу триметилсилильных групп, находящихся в оболочке карбосилановых дендримеров третьей-пятой генераций, при исследовании их поведения в монослое на поверхности раздела вода/воздух, который протекает в течение 10 мин - 2 ч за при циклических измерениях, в то время как целенаправленное проведение такого превращения в растворе требует его кипячения с уксусной кислотой в течение 2 дней [365]. В аналогичных исследованиях в монослое на поверхности раздела вода/воздух на примере карбосилановых дендримеров с пентаметилциклотрисилоксановым внешним слоем молекулярной структуры была показана возможность раскрытия циклов [366]. Эти результаты в совокупности с необходимостью разработки методов проведения ГПК, отвечающих требованиям «зеленой» химии, и стали предпосылками для исследования возможности интенсификации процессов ГПК алкоксисиланов под действием УЗ- и СВЧ-воздействий.

Исследование влияния этих полей на процессы ГПК алкоксисиланов в отсутствие каталитических добавок проводили на примере метилтриметоксисилана. Продукты реакции и в этих случаях представляли собой водно-спиртовые растворы, содержащие нелетучие разветвленные олигометил(гидрокси)силсесквиоксаны, но в отличие от ГПК под давлением содержали перегоняемые в вакууме продукты частичного гидролиза метилтриметоксисилана, количество которых определяется соотношением реагентов, температурой, мощностью и временем воздействия (Таблица 34). Общая схема процесса приведена на рисунке 57.

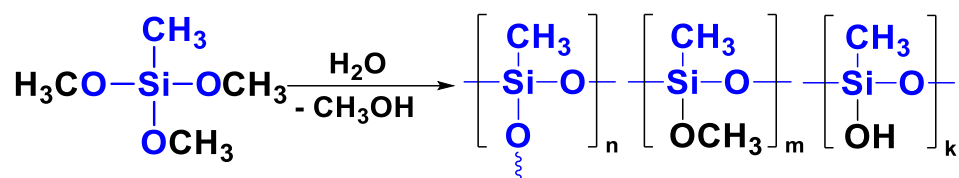


Рисунок 57 – Схема ГПК метилтриметоксисилана под воздействием УЗ и СВЧ

Сопоставление зависимостей конверсии мономера от времени при ГПК метилтриметоксисилана в избытке воды без катализатора под воздействием УЗ и СВЧ с традиционным вариантом при перемешивании показало их интенсифицирующее действие на гидролиз алкокси-групп (Рисунок 58): за 5 мин достигается полная конверсия мономера в обоих случаях воздействия физических полей, в то время как в традиционном варианте для достижения полной конверсии мономера требуется более 40 мин. Влияние УЗИ более выражено: конверсия метокси-групп составляет 92% в случае УЗИ и 76% при СВЧ (Таблица 34, №8 и 17 соответственно), а содержание нелетучего продукта: 88 и 48% соответственно. При этом, увеличение длительности УЗ воздействия не приводит к изменению содержания, строения и молекулярно-массовых характеристик неперегоняемого продукта (Таблица 34, №8-10), а в случае СВЧ его содержание растет с 48 до 77% без изменения структуры и молекулярно-массовых характеристик (Таблица 34, №17-20).

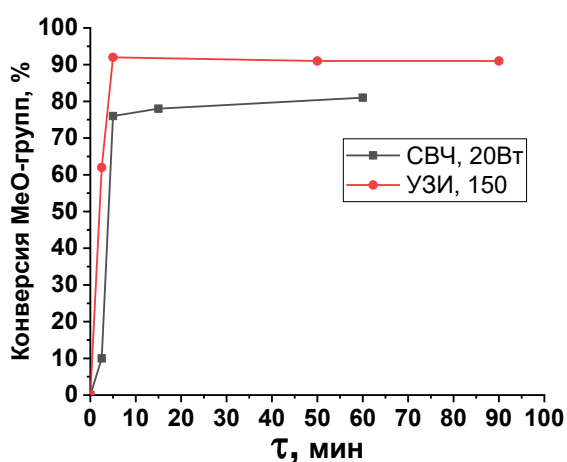
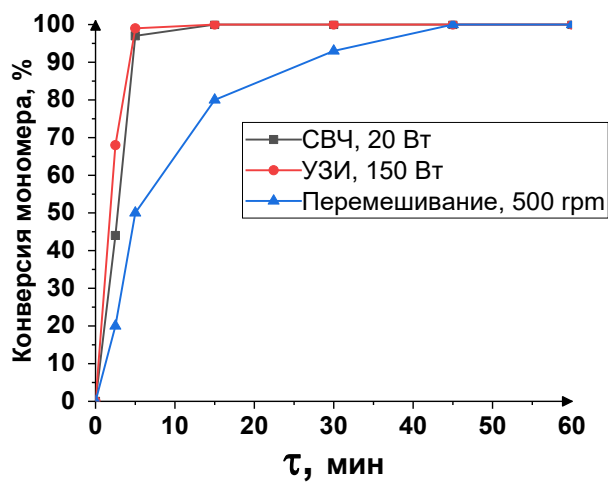


Рисунок 58 – Зависимость конверсии мономера (сверху) и метокси-групп (снизу) от времени при различных условиях проведения некаталитической ГПК при 30°C и мольном соотношении мономер/вода, равном 1/3

Такой результат, по-видимому, объясняется не только активацией гидролиза, но и большей площадью межфазной поверхности в случае УЗ воздействия, и как следствие концентрацией гидрокси-содержащих интермедиатов, запускающих конденсационные процессы, по сравнению с СВЧ, где перемешивание осуществляется посредством мешалки, что приводит к снижению межфазной поверхности, концентрации функциональных интермедиатов в единицу времени и, как следствие, скорости конденсационных процессов.

Таблица 34 – Условия ГПК метилтриметоксисилана под воздействием УЗИ и СВЧ и характеристика продуктов

№	Условия ГПК				Характеристика продукта			
	Соотношение мономер/вода	T, °C	P, Вт	t, мин	Конверсия мономера/CH ₃ O-групп, %	Содержание нелетучих олигомеров, %	M _p	Содержание CH ₃ O-/HO-групп, %
ГПК под действием УЗИ								
1	1/0,5	15	300	180	19/11	30	800	8/12
2	1/1	15	300	180	51/46	67	630	5/18
3	1/1,5	15	300	180	66/54	77	560	12/14
4	1/3	15	300	180	100/90	88	800	10/20
5	1/3	15	150	180	100/91	79	800	9/23
6	1/3	15	600	180	100/96	82	800	5/13
7	1/3	35	150	2,5	70/62	84	600	8/26
8	1/3	35	150	5	99/92	88	800	7/22
9	1/3	35	150	50	100/91	79	800	9/25
10	1/3	35	150	90	100/91	80	800	8/25
ГПК под действием СВЧ								
11	1/0,5	30	20	90	42/13	6	400	25/8
12	1/1	30	20	90	82/48	20	600	46/11
13	1/1,5	30	20	90	100/70	75	850	24/10
14	1/3	30	20	90	100/81	79	900	9/19
15	1/6	30	20	90	100/95	84	950	2/21
16	1/3	30	20	2,5	44/10	32	900	30/14
17	1/3	30	20	5	96/76	48	940	5/23
18	1/3	30	20	15	97/78	68	915	6/21
19	1/3	30	20	30	98/75	74	930	8/25
20	1/3	30	20	60	100/81	77	920	9/23

Вероятно, воздействие УЗ- и СВЧ излучений на алкоксисиланы на границе раздела фаз способствует стабилизации переходного состояния в процессах гидролиза и повышает их эффективность. На это косвенно указывает и отсутствие влияния на процессы гидролиза метилтриметоксисилана в спирте, то есть в отсутствие границы раздела фаз.

Таким образом, на примере метилтриметоксисилана было продемонстрировано активирующее действие УЗ- и СВЧ-излучений на процессы ГПК алкоксисиланов и возможности этих методов для получения разветвленных метилсилсесквиоксановых олигомеров с высоким содержанием функциональных групп: в случае УЗИ содержание гидроксильных групп варьируется от 12 до 26 мас.%, метоксисилильных групп – от 5 до 12 мас.%, в случае СВЧ – от 8 до 25 мас.% и от 2 до 25 мас.% соответственно, с узким молекулярно-массовым распределением и растворимых в спиртоводной среде.

Таким образом, в рамках проведенного исследования были разработаны и научно обоснованы принципиально новые некаталитические подходы к интенсификации процессов гидролитической поликонденсации алкоксисиланов.

Таким образом, в рамках парадигмы бесхлорной химии силиконов были разработаны методы селективного формирования линейных диметилсилоксановых олигомеров и водно-спиртовых растворов олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов, позволяющие отказаться от использования токсичных хлорсиланов и органических растворителей, основанные на применении смеси воды и диоксида углерода (угольной кислоты) и непосредственно воды. Главным преимуществом первого подхода является самонейтрализуемость катализатора: при сбросе давления угольная кислота разлагается на CO_2 и H_2O , что исключает стадию нейтрализации продуктов и образование солевых отходов, неизбежных в традиционных каталитических процессах. Экспериментально подтверждено, что

варьирование давления и температуры позволяет управлять кислотностью среды и, как следствие, составом конечных продуктов. Главным преимуществом второго подхода является как таковое отсутствие катализатора, которое привело к ключевому результату – образованию метилсилсесквиоксанных олигомеров с высоким содержанием гидроксильных групп (от 10 до 27 мас.%), что недостижимо с использованием традиционных каталитических методов. Доказано, что предложенные подходы позволяют создавать стабильные при хранении продукты, а сами методы являются основой для организации экологически безопасных, одностадийных и безотходных технологий получения водно-дисперсионных составов, пригодных для широкого спектра практических приложений.

Существенным вкладом в химию кремнийорганических соединений является экспериментальное подтверждение высокой эффективности физических методов активации. Показано, что применение УЗ и СВЧ-излучений позволяет достигать практически полной конверсии мономера (на примере метилтриметоксисилана) за короткий промежуток времени (10 минут), что подтверждает перспективность использования данных воздействий для ускорения процессов в неорганической среде.

4 Практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры

Переходя к четвертому разделу диссертации, следует заметить, что основным результатом первого раздела является использование активной среды в качестве основного метода третьего технологического уклада для направленного получения основных типов кремнийорганических олигомеров и полимеров, уже использующихся в промышленности:

— это циклосилоксаны, которые являются исходными реагентами для полимеризационного синтеза высокомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука,

— низкомолекулярные полидиорганосилоксановые каучуки, сопоставимые по молекулярно-массовым характеристикам с коммерческими образцами низкомолекулярных диметил- и метилфенилсилоксановых каучуков,

— нефункциональные низкомолекулярные олигодиорганосилоксаны – жидкости, в качестве основы масел, смазок,

— связующие, прежде всего метилсилсесквиоксановые связующие, с потенциалом расширения до сополимерных связующих и лаков на их основе,

— сополимеров сложного состава и строения, в том числе содержащих латентные функциональные группы, перспективных в качестве основы заливочных компаундов для оптоэлектронных применений,

— MQ смолы, или наногели, как в традиционном их применении в качестве компонентов адгезивов, пластификаторов, так и в качестве молекулярных жидкостей и наполнителей.

Методы ГПК в неорганических средах, в том числе с некаталитическими подходами к активации химических процессов, рассмотренные в третьем разделе, позволяют получать функциональные силоксановые олигомеры и полимеры, синтез которых при получении традиционными хлорными и

каталитическими методами осложнен трудностями полной очистки от катализаторов или вообще фактически невозможен, и которые сами по себе являются основой для создания совершенно новых продуктов, примеры которых будут отражены в четвертом разделе.

4.1 Антиструктурирующая добавка и гидрофункциональная гидрофобизирующая жидкость

Линейные диметилсилоксановые олигомеры, которые могут быть получены методом ГПК диметилдиэтоксисилана в воде под давлением (Глава 3.1.1), перспективны в качестве антиструктурирующей добавки при вулканизации силиконовой резины. Традиционно в качестве антиструктурирующей добавки используют олигомеры, полученные гидролизом диметилдихлорсилана в присутствии аммиака при $\text{pH}=5,5-8,5$ [367] или же нейтрализацией диметилсилоксанолятов натрия водным раствором уксусной кислоты [368]. Основной проблемой таких продуктов является сложность очистки от остатков ионных примесей, что приводит к нестабильности продукта при хранении вследствие конденсации остаточных гидроксильных групп и выделения воды в отдельную фазу. Полученные нами диметилсилоксановые олигомеры в нейтральной среде с выходом 80–85 % не требуют дополнительных стадий нейтрализации и очистки от ионных примесей, стабильны при хранении в течение как минимум 3 месяцев – потеря гидроксильных групп составляет 6–7 % по сравнению с 37–44 % при получении олигомеров гидролизом диметилдихлорсилана, и прошли апробацию в АО «МедСил» при получении силиконовой резины, что подтверждено Протоколом №20/07-06 от 16 июля 2020 года механических испытаний силиконовой резины с экспериментальным составом (Приложение А).

Другим направлением практического применения результатов проведенного исследования в части функциональных линейных олигомеров и полимеров служат сами методы ГПК метилдиэтоксисилана в угольной кислоте и в воде под давлением в качестве альтернативы традиционным методам получения полигидрометилсилоксанов, содержащих гидридную функциональную группу у каждого атома кремния, более известных как ГКЖ – 94 М (Глава 3.1.2). Такой продукт представляет собой полидисперсную смесь гидрометилсилоксанов линейной и циклической структуры с молекулярной массой от 300 до 5000 с преимущественным содержанием олигомеров с молекулярной массой 600-750 (55 мас. %), при этом содержание высокомолекулярной фракции составляет 25-30%, а низкомолекулярной 15-20% (Таблица 35) [18].

Таблица 35 – Состав бездефектных продуктов гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана и жидкости ГКЖ-94 М

№ образца (см. табл. по МеН)	Содержание фракций по ГПХ, %		
	высокомолекулярная <i>I</i>		низкомолекулярная <i>II</i>
	$M_n = 5000-1000$	$M_n = 750-600$	$M_n \leq 500$
2	41	20	39
3	77	0	23
5	57	3	40
6	11	7	82
7	47	10	43
8	44	9	47
10	62	6	32
ГКЖ-94 М ^a	25-30	55	15-20
^a Состав гидрометилсилоксановой жидкости ГКЖ-94М			

Используемая в промышленности технология для получения таких полиметилгидросилоксановых жидкостей гидролитическая поликонденсация метилдихлорсилана и/или его сополиконденсация с соответствующими

хлорсиланами как правило проводится при 0 °С для снижения побочных процессов с участием SiH-групп, с последующей отмывкой, нейтрализацией и сушкой продукта без нагревания и отгонки летучих силоксанов. Однако даже такие мягкие условия не всегда обеспечивают сохранение SiH-групп, и доля дефектных звеньев в структуре продукта может достигать 10 % [133].

Сопоставление состава продуктов, полученных ГПК метилдиэтоксисилана в некаталитическом варианте под давлением и в угольной кислоте, показывает, что в этих условиях могут быть получены гидрометилсилоксаны, содержащие гидридную функциональную группу у каждого атома кремния с преимущественным содержанием высокомолекулярной фракции (образцы 3 и 10 соответственно), что делает эти варианты ГПК перспективными методами для получения гидрофобизирующих жидкостей, не требующими стадий промывки и нейтрализации, являющихся необходимыми для традиционного способа получения этой жидкости [369].

4.2 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов

Олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны, образующиеся путем ГПК метилтриалкоксисиланов с некаталитическими методами активации, рассмотренными в главе 3, растворимые в водно-спиртовой среде и стабильные при хранении, за счет наличия высокого количества гидроксильных групп, способных к дальнейшим химическим превращениям, потенциально могут найти применение в качестве основы для создания различных функциональных модификаторов – гидрофобизаторов текстильных и строительных материалов, пеногасителей, экологически-безопасных связующих для древесно-стружечных плит (ДСП), пропиточных и клеевых составов, наполнителей и антиобледенительных покрытий. В данном разделе мы сосредоточимся на трех из них:

- гидрофобизаторы для текстиля,
- пеногасители,
- связующее для ДСтП.

Перспективность этих олигомеров обусловлена тем, что они являются продуктом переработки метилтрихлорсилана – по своей сути отхода прямого синтеза диметилдихлорсилана, что потенциально низкую стоимость исходных реагентов, а сам процесс получения прост, проходит в одну стадию и не требует очистки от катализатора и других примесей.

4.2.1 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве гидрофобизаторов

Высокое содержание гидроксисилильных групп, хорошая пленкообразующая способность и низкая поверхностная энергия олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов создают предпосылки для оценки их эффективности в качестве гидрофобизаторов тканей полиэфирсодержащих тканей в сопоставлении с поли(гидро)метилсилоксановой жидкостью ГКЖ - 94 М [357]. В ходе исследования было установлено, что применение высокофункциональных олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов обеспечивает придание тканям высоких углов смачивания и низкого водопоглощения, что свидетельствует о высокой степени гидрофобности ткани, близких по значениям к поли(гидро)метилсилоксановой жидкости (Таблица 36).

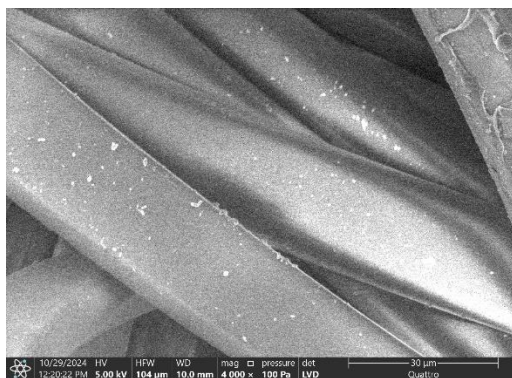
Наиболее высокие водоотталкивающие свойства достигается при обработке ткани, состоящей из 100 % полиэфирных волокон. Обнаружено, что олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны обеспечивают хорошую устойчивость эффекта водоотталкивания к истирающим воздействиям. Это свидетельствует

о высокой адгезии покрытия, сформированного гидрофобизатором, к волокнистой подложке.

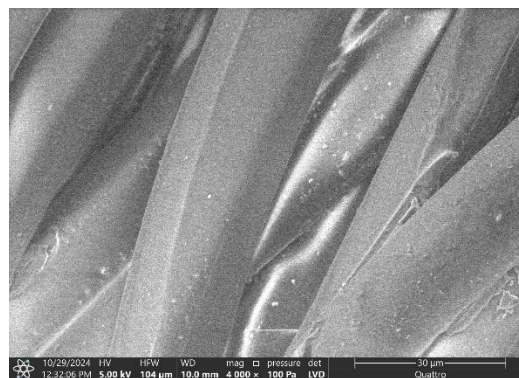
Таблица 36 – Основные характеристики водоотталкивающих свойств полиэфирсодержащих тканей, обработанных олиго(гидрокс)метилсилсесквиоксаном и гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ 94М

Содержание гидрофобизатора в растворе, %	Олиго(гидрокс)метилсилсесквиоксан (раствор в этаноле)		ГКЖ 94 М	
	Угол смачивания до/после истирания, град	Водопоглощение, %	Угол смачивания до/после истирания, град	Водопоглощение, %
Ткань ПЭФ				
0	-	38	-	38
1,5	110 ± 2/106 ± 5	19	-	-
2,5	120 ± 2/115 ± 1	3,3	124 ± 2/115 ± 2	5,2
5,0	120 ± 5/110 ± 1	4,6	124 ± 1/119 ± 2	2,8
Ткань ХлПЭФ 50:50				
0	-	48	-	48
1,5	113 ± 2/104 ± 3	35,7		
2,5	123 ± 2/109 ± 4	36,0	116 ± 2/113 ± 4	38,8
5,0	122 ± 2/110 ± 3	29,9	120 ± 2/119 ± 3	40,3

При этом, покрытие, сформированное метилсилсесквиоксановыми олигомерами на волокнах, образующих ткань, не перекрывает межволоконные пространства, о чем свидетельствуют изображения, полученные методом СЭМ, за счет чего обеспечивается сохранение высоких гигиенических свойств гидрофобизированной ткани (Рисунок 59).



а



б

Рисунок 59 – Изображения ПЭФ ткани: а – необработанной; б – обработанной 5 %-ным раствором олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксана в этаноле

Ткань после обработки олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаном характеризуется более высокой жесткостью – 78 отн.ед., чем после обработки гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ 94М – 10 отн.ед., что свидетельствует о высокой способности изделий из такой ткани сохранять форму в процессе эксплуатации, а сам олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксан является перспективным регулятором жесткости ткани.

Таким образом, было обнаружено, что олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксан представляет собой высокоэффективный гидрофобизатор для полиэфирсодержащих тканей, который при этом является более экологичным и дешевым препаратом, чем традиционная гидрофобизирующая жидкость ГКЖ 94М.

4.2.2 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве пеногасителей

Пеногосащие свойства олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов, полученных ГПК метилтриэтоксисилана под давлением при мольных

соотношениях мономер/H₂O, равных 1/6 (D-1) и 1/1,5 (B-1), определяли методом барботирования, на установке, изображенной на рисунке 60 [358].

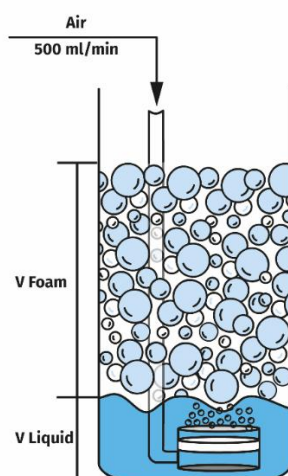


Рисунок 60 – Устройство для оценки пеногасящих свойств по методу барботирования

Важными характеристиками пеногашения (ПГ) являются показатель эффективности пеногашения (ПЭП) и время пеногашения. ПЭП вычисляется по формуле:

$$\text{ПЭП} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100 \%$$

где V_1 – объем пены без пеногасителя, мл, V_2 - объем пены с пеногасителем.

В качестве промышленного аналога для сравнения был выбран КЭ-10-34, который представляет собой 17 % водную эмульсию полиметилсилоксановой жидкости, состоящую из смеси полимеров линейной и циклической структуры со стабилизирующими добавками. В целом, создание устойчивой эмульсии силоксановой жидкости в воде составляет большую трудность, так как такие системы крайне неустойчивы и спустя небольшое время расслаиваются. На рисунках 61–62 приведены диаграммы, демонстрирующие значения ПЭП и времени ПГ для сравниваемых образцов.

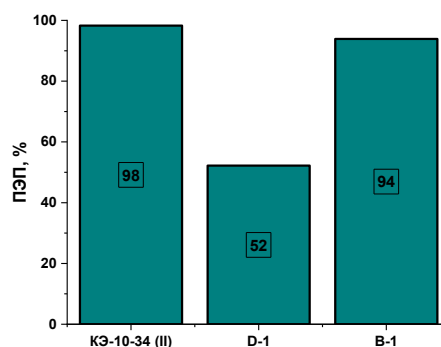


Рисунок 61 – Диаграмма зависимости ПЭП от пеногасителя

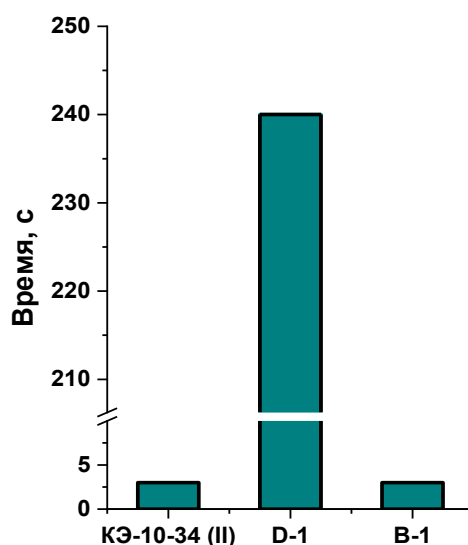


Рисунок 62 – Диаграмма зависимости времени пеногашения от пеногасителя

На представленных диаграммах олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны демонстрируют ПЭП, сопоставимый с коммерческим аналогом КЭ-10-34, однако В-1 демонстрирует меньшее время пеногашения, по сравнению с D-1, что делает его использование более перспективным.

Таким образом, было показано, что использование олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов в качестве пеногасителей, демонстрирует эффективность пеногашения, сопоставимую с коммерческими аналогами, и позволяет заменить традиционные полидиметилсилоксановые олигомеры на более простые и доступные аналоги.

4.2.3 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве связующих для древесно-стружечных плит

Основными связующими при получении ДСтП являются смолы на основе формальдегида, важным недостатком которых является эмиссия формальдегида – канцерогена, подлежащего строгому регулированию [370]. Эффективной экологически безопасной альтернативой формальдегидным связующим может оказаться использование кремнийорганических связующих, которые биоинертны и безвредны для окружающей среды. В этой связи особый интерес вызывают водно-спиртовые растворы реакционноспособных олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов. Нами были получены образцы ДСтП с использованием в качестве связующего 44 мас.% водно-спиртовой раствор метилсилсесквиоксановых олигомеров – продукта гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана при мольном соотношении мономер/ H_2O = 1/1,5 [355]. Древесная стружка, основа ДСтП, из елово-сосновых пород, состояла из трех фракций: крупной (длина стружки от 200 до 530 мм), средней (длина стружки от 50 до 199 мм), мелкой (менее 50 мм). Соотношение крупной/средней/мелкой фракций составляло 1:3:8. Средняя ширина и толщина стружки (по основной, мелкой фракции) была 7 мм и 0,02 мм, соответственно. Влажность стружки составляла 6 – 9 %.

Композицию для прессования готовили путем перемешивания стружки с 44 мас.% водно-спиртовым раствором олигомеров, варьируя содержание связующего от 20 до 50 мас.% в расчете на массу наполнителя, выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в открытом режиме и затем упаковывали в герметичную тару для транспортировки и прессования. Образцы плит размером 250x250x16 мм получали методом горячего прессования на прессе KuPY 400 autom. Режим прессования выбирали по аналогии с режимом прессования ДСтП с формальдегидными связующими: температура 90–120 °С, давление 7–10 МПа, время 90–120 мин.

Определение физико-механических характеристик проводили на испытательной машине серии РКМ 5.2 svo. Измерения механических характеристик, влажности, водопоглощения и разбухания композитов проводили согласно ГОСТ 10632-2014 и ГОСТ 32399-2013.

На рисунке 63 приведена фотография полученных образцов плит на основе метилсилсесквиоксановых олигомеров. Плиты 1 и 2, характеризующиеся плотностью 350 и 470 кг/м³ соответственно, – хрупкие и расслаиваются при распиле. Плиты 3–5 плотностью 540, 760 и 630 кг/м³ соответственно, выдерживают распил. Из них были изготовлены тестовые образцы для испытаний. Лучшими среди них физико-механическими свойствами обладает образец 4.



Рисунок 63 – Полученные образцы ДСП плит

Образцами сравнения служили коммерческие ДСП: невлагостойкая и влагостойкая плиты марок Р2 и Р5 соответственно. Согласно результатам исследований, лучший образец 4 на основе нового связующего по механическим характеристикам уступает коммерческим образцам ДСП: предельная прочность на изгиб составляет 5,7 МПа против 16,9 и 19,1 МПа на изгиб для Р2 и Р5 соответственно, предельная прочность на сжатие – 5,29 против 12,3 и 10,9 МПа соответственно. Однако полученные образцы заметно превосходят коммерческие ДСП по водопоглощению и разбуханию, которые

характеризуются увеличением массы и приростом толщины образца после проведения испытания даже в случае влагостойкой плиты Р5. Водопоглощение и разбухание плиты 4 на основе метилсилсесквиоксанового связующего составляет 10,4 мас.% и 4,3 %, в то время как для плиты Р5 эти показатели равны 16,8 мас.% и 5,7 %.

Таким образом, создана основа для получения экологически безопасных ДСтП, которая имеет серьезный потенциал развития. Дальнейшая оптимизация состава композиции, методов нанесения связующего и условий прессования позволит получить образцы эко-ДСтП с сопоставимыми традиционным ДСтП физико-механическими параметрами.

5 Экспериментальная часть

5.1 Материалы и оборудование

В работе были использованы:

тетраэтоксисилан, метилтриметоксисилан, метилтриэтоксисилан, диметилдиэтоксисилан, метилфенилдиэтоксисилан, диметилдиметоксисилан, метилвинилдиметоксисилан, винилдиметилхлорсилан, триметилхлорсилан, гексаметилдисилоксан, 1,3 – дивинил – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, хлористый ацетил - коммерческие продукты (ABCР, Karlsruhe, Germany);

диметилди-*n*-пропокси-, диметилдиизопропокси-, диметилдибутоксисиланы получены по известным методикам [132], метилдифенилдиметилфенилэтоксисиланы - по методике [11];

трифторуксусная кислота – коммерческий продукт (АО Вектон, Москва, Россия);

уксусная кислота МТБЭ, толуол, гексан, пиридин – коммерческие продукты (ЭКОС-1, Москва, Россия).

Кремнийсодержащие реагенты перегоняли непосредственно перед использованием, уксусную кислоту, МТБЭ, толуол, гексан, пиридин подвергали осушке по известным методикам [371].

Сульфокатиониты (КУ-23, КУ-2-8. Н-форма, Lewatite Mono Plus S 108Н, Purolite СТ 175) готовили путем промывки дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушили на воздухе до воздушно-сухого состояния и затем выдерживали при остаточном давлении 1 мм рт. ст. и 80°С в течение 4 ч.

В работе использовали:

- ультразвуковую ванну ПСБ–Галс модель ПСБ–4035–05м с рабочей частотой 35кГц и мощностью излучателя 150Вт;

- ультразвуковой генератор Инлаб модель И10–2.0 с рабочей частотой 22кГц и регулируемой мощностью от 0 до 2000Вт, снабжённый магнитострикционным преобразователем Инлаб модель ПМС–2.0/22, с системой проточного водяного охлаждения преобразователя Лаген модель ЛСО–156М и погружным зондом–волноводом;

- микроволновую печь SEM Discover System Model 908,010 (Мэтьюз, Северная Каролина, США), оснащённую программируемым регулятором давления и температуры, контроль температуры осуществляли с помощью ИК-датчика, встроенного в микроволновую печь, с предварительной калибровкой относительно ртутного термометра.

5.2 Методы исследования

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре «Bruker WP 250 SY» (250.13 МГц). Спектры ЯМР ^{29}Si фенильных MQ наногелей, сополимеров сложного состава, полиметилвинил(диметил)силоксанов регистрировали на спектрометре «Bruker Avance II 300» (с частотой 59.64 МГц). Образцы растворяли в CDCl_3 , CD_3COCD_3 , химические сдвиги приведены относительно сигналов остаточных протонов растворителя. Спектры ЯМР ^{29}Si винилсодержащих MQ-наногелей регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 (Bruker, Эллингген, Германия). Анализ проводили с помощью твердотельного датчика с вращением под магическим углом с частотой 8 кГц, с использованием кросс-поляризации и развязки по ^1H . Спектры обрабатывали на компьютере с использованием программы «ACD Labs», «MestReNova».

ИК-спектры регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) в режиме ATR (алмаз) с 32 сканами для каждого волнового числа в диапазоне 1000–4000 cm^{-1} .

Анализ методом ГЖХ проводили на хроматографе «Хроматэк-Аналитик-5000» (Россия), детектор — катарометр, газ-носитель — гелий,

колонка 2 м × 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5 %), нанесенная на Chromaton-H-AW, режим хроматографирования: программируемый нагрев колонки от 100 до 290 °С со скоростью 20°С в минуту, температуры детектора и испарителя – 310 и 350°С соответственно.

ГПХ анализ проводился на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления СТАЙЕР серия 2 (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектора Smartline RI 2300 (KNAUER, Германия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура термостатирования – 40°С (+/-0,1°С). Элюент – тетрагидрофуран (ТГФ), толуол, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонки длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм (300 x 7,8 мм) заполнены сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор различный – от 10³ до 10⁵ А. Молекулярные массы определялись с использованием полистирольных стандартов.

Элементный анализ проводили на приборе «Carlo Erba 1106» (Италия) в ИНЭОС РАН.

Газовую хроматографию с масс-спектрометрией (ГХ-МС) проводили на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra (МГУ им. М.В. Ломоносова).

5.3 Экспериментальные методики

5.3.1 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как селективный метод получения силоксанов линейной и циклической структуры

Общая методика поликонденсации диметилдиэтоксисилана в безводной уксусной кислоте с различным мольным соотношением реагентов и различной температурой процесса, с добавлением воды и этанола

Смесь расчетных количеств диметилдиэтоксисилана, безводной уксусной кислоты и при необходимости воды или этанола, перемешивали при

температуре T°C до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на спектрах ЯМР ¹H проб реакционной массы (загрузки реагентов и параметры проведения процесса приведены в таблицах 37-39).

Затем к реакционной смеси добавляли гексан и отмывали водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом натрия, фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. Выход олигодиметилсилоксанов – бесцветной вязкой жидкости – количественный. В случае экспериментов с этанолом разгоняли непосредственно реакционную смесь.

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, (м.д.): 0.16 (м. 6 H (OSi(CH₃)₂)).

ИК-спектр, ν/см⁻¹: 3300 (SiOH) сл.; 2950 ср; 2900 сл; 2850 сл; 1400 сл; 1350 сл; 1076 с (SiO); 1020 (SiOSi) с; 850 с; 800 ср; 700 сл; 650 сл (SiC).

Для анализа состава полученного продукта проводили блокирование концевых гидроксисилильных групп диметилвинилхлорсиланом, результаты анализа приведены в таблицах 2, 4–5, где D₃, D₄ и D₅ обозначают циклосилоксаны [(CH₃)₂SiO]₃, [(CH₃)₂SiO]₄ и [(CH₃)₂SiO]₅ соответственно.

Общая методика блокирования олигодиметилсилоксанов

Раствор 5 г (0.068 моль) диметилсилоксанового олигомера в гексане (10 мас.%) добавляли к раствору 19.6 г (0.16 моль) диметилхлорсилана. 12.9 г (0.16 моль) пиридина в 20 мл гексана. Реакционную смесь кипятили в течение 4 часов. Продукт отмывали водой до нейтральной среды и сушили над сульфатом натрия. Полученный раствор после фильтрации подвергали разгонке. Летучие компоненты, содержащие циклические силоксаны анализировали методом ГЖХ, а куб, представляющий собой линейные олигомеры, – методами ГПХ, ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии. Выход продуктов после блокирования составлял 3.5–4 г (70–80%).

Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃). δ(м.д.): 0-0.14 (м. Si(CH₃)₂); 0.15 (с. (CH₂=CH)Si(CH₃)₂); 5.65–6.25 (м. SiCH=CH₂).

ИК-спектр: сигналы в области 3300–3500 см⁻¹ (SiOH) отсутствуют.

Таблица 37 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды при различных температурах и соотношениях исходных реагентов

№	Условия проведения					
	Загрузки реагентов				Т, °С	Время, ч
	ДМДЭС		Уксусная кислота			
	г	моль	г	моль		
1	15.0	0.10	18.2	0.30	50	200
2	15.0	0.10	30.4	0.51	50	110
3	15.0	0.10	60.7	1.01	50	120
4	10.0	0.07	12.1	0.20	80	50
5	10.0	0.07	20.2	0.34	80	65
6	10.0	0.07	40.4	0.67	80	15
7	15.0	0.10	18.2	0.30	110	15
8	15.0	0.10	30.4	0.51	110	10
9	15.0	0.10	60.7	1.01	110	3

Таблица 38 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде с добавлением воды при 20 °С

№	Условия проведения						Вре мя, ч
	Загрузки реагентов						
	ДМДЭС		Уксусная кислота		Вода		
	г	моль	г	моль	г	моль	
1	10.0	0.07	20.2	0.34	1.2	0.07	604
2	10.0	0.07	40.5	0.67	1.2	0.07	508
3	5.0	0.03	10.1	0.17	3.0	0.17	5
4	5.0	0.03	20.2	0.34	3.0	0.17	5

Таблица 39 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде с добавлением этанола при 120 °С

№	Условия проведения						Время, ч
	Загрузки реагентов						
	ДМДЭС		Уксусная кислота		Этанол		
	г	моль	г	моль	г	моль	
1	50.0	0.34	60.7	1.01	7.8	0.17	14
2	50.0	0.34	60.7	1.01	77.7	1.69	14
3	50.0	0.34	202	3.37	7.77	0.17	7
4	50.0	0.34	202	3.37	38.8	0.85	7
5	50.0	0.34	202	3.37	77.7	1.69	7

Общая методика поликонденсации диметилдиэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды с медленным введением диметилдиэтоксисилана

Смесь диметилдиэтоксисилана и половины расчетного количества уксусной кислоты с заданной скоростью добавляли по каплям к оставшемуся количеству кипящей уксусной кислоты (загрузки реагентов и параметры проведения процесса приведены в таблице 40).

Таблица 40 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при медленном введении мономера

№	Условия проведения				
	Загрузки реагентов				Скорость добавления ДМДЭС, мл/мин
	ДМДЭС		Уксусная кислота		
	г	моль	г	моль	
1	10.0	0.07	40.5	0.67	
2	10.0	0.07	40.5	0.67	0.1
3	10.0	0.07	40.5	0.67	0.2

После окончания прикапывания смесь кипятили еще 2 часа. Затем к реакционной смеси добавляли гексан и отмывали водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом натрия, фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. Анализ продукта проводили аналогично вышеописанной методике. Результаты анализа продукта после блокирования приведены в таблице 3.

Общая методика поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде с добавлением хлористого ацетила

Смесь расчетного количества диметилдиэтоксисилана, безводной уксусной кислоты в мольном соотношении 1 к 10 и 0,5 мас. % хлористого ацетила перемешивали при T°C (комнатная или 120°C) до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на спектрах ЯМР ¹H проб реакционной массы (загрузки реагентов и параметры проведения процесса приведены в таблице 41). Затем к реакционной смеси добавляли МТБЭ и отмывали водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом натрия, фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. После этого проводили фракционирование и летучую фракцию анализировали на ГЖХ, затем определяли состав продукта с учетом фракционирования и идентификации компонентов методом ГЖХ. Результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 41 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при добавлении хлористого ацетила

№ п/ п	Условия проведения					Т, °С	Время полной конверсии С ₂ Н ₅ О- групп, ч
	Загрузки реагентов						
	ДМДЭС		Уксусная кислота		АсСl		
	г	моль	г	моль	г		
1	10.0	0.07	40.5	0.67	0.05	20	53 ч
2	10.0	0.07	40.5	0.67	0.05	125	1 ч

Общая методика исследования поликонденсации диметилдиэтоксисилана с использованием трифторуксусной кислоты

Для фиксирования времени прохождения процесса смесь диметилдиэтоксисилана и трифторуксусной кислоты или диметилдиэтоксисилана, дейтероуксусной кислоты и трифторуксусной кислоты в соответствующих соотношениях перемешивали в ампуле для ЯМР при комнатной температуре и регистрировали спектры до установления равновесия в реакционной системе.

Общая методика поликонденсации диметилдиэтоксисилана в безводной уксусной кислоте с добавлением сульфокатионитов

К смеси диметилдиэтоксисилана и безводной уксусной кислоты, в мольном соотношении 1/10 или 1/3 добавляли 1 или 10 мас. % сульфокатионита и перемешивали при температуре T , °С до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ^1H -спектрах проб реакционной массы (загрузки реагентов и параметры проведения процесса приведены в таблице 42). Затем к реакционной смеси добавляли МТБЭ и отмывали водой до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над сульфатом натрия, фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. Далее анализировали продукт методами ГПХ, спектроскопии ЯМР ^1H и ИК-спектроскопии. После этого проводили фракционирование и летучую фракцию анализировали методом ГЖХ, после чего определяли состав продукта с учетом фракционирования и идентификации компонентов на ГЖХ кривой. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таблица 42 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде при добавлении сульфокатионита

№ п/ п	Катио- нит	Условия поликонденсации						Т°С	Время полной конверсии этокси-групп, ч
		ДМДЭС		Уксусная кислота		Кол-во катионита			
		г	моль	г	моль	г	мас. %		
1	КУ-23	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	20	30
2		10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	50	1
3		10.0	0.07	12.1	0.20	1.0	10	50	1
4	КУ-2-8.	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	20	726
5	Н- форма	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	50	2
6	Lewatite	10.0	0.07	40.5	0.67	0.1	1	20	173
7	Mono	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	20	30
8	Plus S 108H	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	50	4
9		10.0	0.07	12.1	0.20	1.0	10	50	4
10	Purolite	10.0	0.07	40.5	0.67	0.1	1	20	150
11	CT 175	10.0	0.07	40.5	0.67	1.0	10	20	2
12		10.0	0.07	12.1	0.20	1.0	10	20	4
13		10.0	0.07	12.1	0.20	1.0	10	50	1
14		10.0	0.07	12.1	0.20	0.1	1	50	5

**Методики поликонденсации диметилдиэтоксисилана и
триметилэтоксисилана в активной среде при одновременном смешении
реагентов**

а) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 2 к 1

Смесь 15 г (0,10 моль) диметилдиэтоксисилана, 6 г (0,05 моль) триметилэтоксисилана и 75,9 г безводной уксусной кислоты (1,26 моль) кипятили до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ¹H-спектрах проб реакционной массы. Затем реакционную массу растворяли в гексане и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный раствор высушивали над сульфатом натрия, затем фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. Выход продукта

количественный. Для анализа состава полученного продукта проводили блокирование концевых гидроксисилильных групп диметилвинилхлорсиланом аналогично вышеописанной методике. Получили 86 % продукта.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3) блокированного продукта, $\delta(\text{ppm})$: 0-0,14 (м, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 0,15 (с, 6H, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 5,65-6,25 (м, 3H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,08 мас.% концевых OH-групп, $\text{MM}_{\text{пика}}=800$ а.е.м.(ГПХ). ИК-спектр (CCl_4): сигналы в области 3500-3700 cm^{-1} (SiOH) отсутствуют. Содержание низкомолекулярных компонентов в продукте, определенное методом ГЖХ: $D_3=5,2\%$, $D_4=6,3\%$, $D_5=0,1\%$, $L_2=9,7\%$, $L_3=2,9\%$.

б) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 5 к 1

Методика проведения аналогична вышеописанной методике соконденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в безводной уксусной кислоте в соотношении 2:1. Выход продукта после блокирования 85 %. Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,14 мас.% концевых OH-групп, $\text{MM}_{\text{пика}}=800$ а.е.м. (ГПХ). Содержание низкомолекулярных компонентов в продукте, определенное методом: $D_3=5,5\%$, $D_4=14,8\%$, $D_5=0,7\%$, $L_2=1,9\%$, $L_3=2,6\%$.

в) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 11 к 1

Методика проведения аналогична вышеописанной методике соконденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в безводной уксусной кислоте в соотношении 2:1. Выход продукта после блокирования 75%. Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,07 мас.% концевых OH-групп, $\text{MM}_{\text{пика}}=1100$ а.е.м. (ГПХ). Содержание низкомолекулярных компонентов в продукте, определенное методом ГЖХ: $D_3=5,8\%$, $D_4=16,0\%$, $D_5=1,6\%$, $L_2=1,9\%$.

г) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 24 к 1

Методика проведения аналогична вышеописанной методике соконденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в безводной уксусной кислоте в соотношении 2:1. Выход продукта после блокирования 85%. Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,19 мас.% концевых OH-групп, $MM_{\text{пика}}=1300$ а.е.м. (ГПХ). Содержание низкомолекулярных компонентов в продукте, определенное методом ГЖХ: $D_3=11,4\%$, $D_4=17,2\%$, $D_5=4,35\%$, $L_2=3,2\%$.

Методики поликонденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в активной среде при медленном введении реагентов

а) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 11 к 1

К 21,1 г (0,35 моль) кипящей уксусной кислоты со скоростью 0,1 мл/мин добавляли раствор 10 г (0,0675 моля) диметилдиэтоксисилана, 0,73 г (0,006 моля) триметилэтоксисилана в 21,1 г (0,35 моля) безводной уксусной кислоты. После окончания прикапывания реакционную смесь кипятили до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на ЯМР ^1H -спектрах проб реакционной массы. Затем реакционную массу растворяли в гексане и отмывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Полученный раствор высушивали над сульфатом натрия, затем фильтровали и на роторном испарителе удаляли растворитель. Выход продукта количественный. Для анализа состава полученного продукта проводили блокирование концевых гидроксисилильных групп диметилвинилхлорсиланом аналогично методике блокирования, описанной выше. Получили 95 % продукта.

Спектр ^1H ЯМР заблокированного продукта (CDCl_3), $\delta(\text{ppm})$: 0-0,14 (м, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 0,15 (с, 6H, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 5,65-6,25 (м, 3H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,19 мас.% концевых OH-

групп, $M_{\text{пика}}=1700$ а.е.м.(ГПХ). ИК-спектр (CCl_4): сигналы в области $3500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (SiOH) отсутствуют. По данным ГЖХ циклы и ГМДС отсутствуют в продукте.

б) в мольном соотношении диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана, равном 24 к 1

Методика проведения реакции аналогична описанной выше методике соконденсации диметилдиэтоксисилана и триметилэтоксисилана в соотношении 11:1 при медленном введении реагентов. Получили 82 % продукта. Высокомолекулярная линейная фракция содержала 0,13 мас.% ОН-групп, $M_{\text{пика}}=1500$ а.е.м. (ГПХ). Содержание низкомолекулярных компонентов в продукте, определенное методом ГЖХ: $D_4=10,6\%$, $D_5=3,7\%$.

Общая методика поликонденсации диметилдиэтоксисилана и гексаметилдисилоксана с катализатором

Смесь диметилдиэтоксисилана, гексаметилдисилоксана, безводной уксусной кислоты и 0,5 масс% катализатора в расчете на кремнийсодержащие реагенты перемешивали при 120°C на масляной бане до полного исчезновения сигналов протонов этокси-групп на спектрах ЯМР ^1H проб реакционной массы (загрузки приведены в таблице 43). Затем реакционную массу отмывали от кислотного катализатора дистиллированной водой с добавлением МТБЭ в делительной воронке до нейтральной среды и сушили над сульфатом натрия и отфильтровывали. Также возможен вариант нейтрализации путем добавления Na_2CO_3 в расчете на количество катализатора к реакционной массе с постоянным перемешиванием. После этого реакционную массу фракционировали, летучие фракции анализировали методом ГЖХ, кубы - ГПХ, ИК- и ЯМР ^1H - спектроскопии. Состав продуктов приведен в таблицах 12–14.

Таблица 43 – Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана и гексаметилдисилоксана в активной среде при добавлении неорганических кислот

№ п/п	Условия поликонденсации								Время реакции, ч
	Катали- затор	ДМДЭС		ГМДС		Уксусная кислота		Кол-во катали- затора Т°С	
		г	моль	г	моль	г	моль		
1	H ₂ SO ₄	10.0	0.07	-	-	8.1	0.13	0.05	0.25
2		10.0	0.07	11.0	0.07	8.1	0.13	0.10	1
3		10.0	0.07	5.5	0.03	8.1	0.13	0.08	1
4		10.0	0.07	3.7	0.02	8.1	0.13	0.07	1
5	HCl	10.0	0.07	11.0	0.07	8.1	0.13	0.10	4
6		10.0	0.07	5.5	0.03	8.1	0.13	0.08	4.5
7		10.0	0.07	3.7	0.02	8.1	0.13	0.07	4.5
8	H ₂ SO ₄	50.0	0.34	6.8	0.04	40.5	0.67	0.28	15
9		50.0	0.34	6.8	0.04	40.5	0.67	0.28	60
10		50.0	0.34	0.56	0.003	40.5	0.67	0.25	15
11		50.0	0.34	0.56	0.003	40.5	0.67	0.25	60
12		50.0	0.34	0.56	0.003	40.5	0.67	0.25	90

Методика полимеризации октаметилциклотетрасилоксана в присутствии гексаметилдисилоксана с сульфокатионитом Purolite CT175

Смесь 50 г (0.17 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 1.1 г (0.007 моль) гексаметилдисилоксана и 3 г сульфокатионита Purolite CT 175 перемешивали при 90°С до наступления полного равновесия – 120 мин. После окончания реакции декантировали жидкую часть от катионита и разгоняли. Фракции, полученные при разгонке, анализировали методом ГЖХ, а куб – ГПХ и ИК-спектроскопии. Результаты анализа приведены в таблицах 13–14.

Методики поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана, метилбензилдиэтоксисилана, диэтилдиэтоксисилана, метилвинилдиметоксисилана и его смеси с диметилдиэтоксисиланом с оптимальными соотношениями реагентов для направленного получения

линейных и циклических олигомеров аналогичны описанным для диметилдиэтоксисилана. Расширенные версии примеров приведены в соответствующих публикациях автора [7, 8, 10, 178, 206, 207, 208].

Методики регулирования молекулярной массы линейных олигомеров, полученных в активной среде

10 г диметилсилоксанового продукта, полученного в активной среде, перемешивали в вакууме при 1 мм.рт.ст. при различных температурах T в течение 5 часов. Анализ продуктов проводили методом ГПХ. Условия конденсации и характеристики продуктов приведены в таблице 19, № 1-3. Выход продукта после доконденсации количественно соответствует содержанию исходному содержанию линейных олигомеров за вычетом массы диметилциклосилоксанов, которые отгоняются в процессе доконденсации.

10 г продукта поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана в активной среде, перемешивали в вакууме при 1 мм.рт.ст. при различных температурах T в течение 5 часов. Анализ продуктов проводили методом ГПХ. Условия конденсации и характеристики продуктов приведены в таблице 19, № 4. Выход продукта количественный

Смесь 5 г продукта поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана в активной среде и 0,05 г CsF, растворенного в ТГФ, перемешивали в вакууме при 1 мм.рт.ст. при 180°C в течение 5 часов. Полученный продукт растворяли в толуоле и отмывали дистиллированной водой, сушили над сульфатом натрия. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе образовавшийся продукт вакуумировал при 50°C (1 мм.рт.ст.). Выход продукта 4,5 г (90%). Анализ продукта проводили методом ГПХ. Характеристика продукта до и после конденсации приведена в таблице 19, №5. Полученный полиметилфенилсилоксан подвергали фракционированию дробным осаждением из раствора в толуоле спиртом. Одну из фракций подвергали конденсации в вакууме в присутствии CsF, с дальнейшим выделением продукта аналогично вышеописанным условиям. Выход продукта составил

95%. Характеристика продукта до и после конденсации приведена в таблице 19, №6.

Смесь олигометилфенилсилоксана, содержащего 2 % циклических примесей, и 1 мас.% ацетата калия, растворенного в уксусной кислоте, перемешивали в вакууме при 1 мм.рт.ст. при 180°C в течение 5 часов. Полученный продукт растворяли в толуоле и отмывали дистиллированной водой, сушили над сульфатом натрия. Затем растворитель отгоняли на роторном испарителе образовавшийся продукт вакуумировал при 50°C (1 мм.рт.ст.). Выход продукта 4,4 г (88%). Анализ продукта проводили методом ГПХ. Характеристика продукта до и после конденсации приведена в таблице 19, №7.

Доконденсацию метилбензилсилоксановых, диэтилсилоксановых и метилвинилсилоксановых и метилвинил(диметил)силоксановых олигомеров проводили аналогично описанному для олигометилфенилсилоксанов. Более подробное описание представлено в работах [8, 204].

5.3.2 Поликонденсация алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды как контролируемый метод получения силоксановых связующих, сополимеров сложного состава и MQ-наногелей

Общая методика поликонденсации метилтриэтоксисилана в активной среде

Смесь метилтриэтоксисилана, безводной уксусной кислоты и соответствующих добавок при их наличии (этанол, вода, хлористый ацетил, серная кислота) (загрузки приведены в таблице 44) кипятили при 120 °С до полной конверсии этокси-групп или его равновесного значения – неизменного содержания алкокси-групп между двумя соседними пробами – с помощью спектроскопии ЯМР ¹H отвакуумированных до постоянного веса проб реакционной массы. После чего продукт отмывали в МТБЭ до нейтральной

среды и сушили над сульфатом натрия. Для дальнейшего анализа проводили блокирование гидроксильных групп продукта винилдиметилхлорсиланом. Результаты анализа приведены в таблице 21.

Общая методика блокирования продуктов поликонденсации метилтриэтоксисилана

Полученный полиметилсилсесквиоксан (2.77 г; 0,04 моль) в растворе МТБЭ добавили по каплям к раствору винилдиметилхлорсилана (9,8 г; 0,08 моль) и пиридина (6,4 г; 0,08 моль) в МТБЭ (30 мл). Кипятили при перемешивании 4 ч. Полученный продукт отмывали до нейтральной среды, выдерживали над сульфатом натрия для удаления остатков воды, отгоняли летучие. Масса продукта – 2.68 г, выход 84%.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ (м.д.): 0-0.2 (уш.с., $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 0.17 (ш.с., $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 5.65–6.25 (м. $\text{SiCH}=\text{CH}_2$).

Таблица 44 - Загрузки реагентов и результаты анализа продуктов поликонденсации метилтриэтоксисилана в активной среде

№ п/п	МТЭОС		Уксусная кислота		Добавка			Время реакции, ч
	г	моль	г	моль	Название	г	моль	
1	10.0	0.06	16.8	0.28	-		-	33
2	10.0	0.06	25.3	0.42	-		-	27
3	10.0	0.06	33.7	0.56	-		-	19
4	10.0	0.06	16.8	0.28	AcCl	0.01	-	12
5	10.0	0.06	16.8	0.28	AcCl	0.02	-	7.5
6	10.0	0.06	16.8	0.28	H ₂ O	1.00	0.06	18
7	10.0	0.06	16.8	0.28	EtOH	2.58	0.06	35.5
8	10.0	0.06	16.8	0.28	EtOH	1.29	0.03	25
9	10.0	0.06	3.4	0.06	H ₂ SO ₄	0.02	-	8
10	10.0	0.06	4.0	0.07	H ₂ SO ₄	0.02	-	8
11	10.0	0.06	4.7	0.08	H ₂ SO ₄	0.02	-	8
12	10.0	0.06	5.4	0.09	H ₂ SO ₄	0.02	-	8
13	10.0	0.06	6.7	0.11	H ₂ SO ₄	0.02	-	8

Методики синтеза полимеров сложного состава в условиях активной среды

Сополимер №1, таблица 25. Смесь 283.4 г (1.52 моль) тетраметилдивинилдисилоксана, 269.2 г (1.66 моль) гексаметилдисилоксана, 516.5 г (2.11 моль) дифенилдиметоксисилана, 1485,6 г (7.49 моль), фенилтриметоксисилана, 450.0 г (3.04 моль) винилтриметоксисилана, 410.6 г (3.01 моль) метилтриметоксисилана, 5791.5 г (96.53 моль) уксусной кислоты и 11 г (0.14 моль) хлористого ацетила перемешивали при 95°C в течение 7,5 ч в роторном испарителе в режиме кипячения, затем отгоняли легколетучие компоненты («головку») при 95°C, затем добавили 3 л толуола и 3 л воды, интенсивно перемешали, дали отстояться, нижний водный слой слили, к верхнему слою добавили еще 2 л толуола и отогнали азеотроп при 70°C. Далее органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, после чего отфильтровали и отогнали летучие. Получили 2323.5 г (Выход 97.5%). Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25 – 0.5 (уш.с., 38H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 5.65–6.25 (уш.с., 8H, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$); 7.0 – 7.9 (уш.с, 28 H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Спектр ^{29}Si ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -(80 – 78) $((\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{1,5}, (\text{CH}=\text{CH}_2)\text{SiO}_{1,5})$; -(66 – 63) $((\text{CH}_3)\text{SiO}_{1,5})$; -(47 – 45) $((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO})$; -(2.4 – 1.4) $((\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0,5})$; 9 –12 $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0,5})$.

Сополимер №2, таблица 25. Смесь 20.0 г (0.082 моль) дифенилдиметоксисилана, 41.2 г (0.278 моль) винилтриметоксисилана, 94.1 г (0.475 моль) фенилтриметоксисилана, 30.4 г (0.291 моль) триметилметоксисилана, 8.8 г (0.065 моль) тетраметилдисилоксана, 453.8 г (7.56 моль) уксусной кислоты и 0.2 г (2.8 ммоль) хлористого ацетила кипятили в течение 12 ч. Затем добавляли толуол, отмывали полученный раствор водой до нейтральной реакции, органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, толуол удаляли в вакууме. Получили 133.0 г (Выход 100 %) продукта. Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25–0.5 (уш.с., 55 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 4.5–4.9 (уш.с., 2 H, SiH); 5.65–6.25 (уш.с., 13 H, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$); 7.0 – 7.9 (уш.с, 51 H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Сополимер №3, таблица 25. Смесь 30.0 г (0.123 моль) дифенилдиметоксисилана, 25.80 г (0.174 моль) винилтриметоксисилана, 85.2 г (0.430 моль) фенилтриметоксисилана, 38.0 г (0.364 моль) триметилметоксисилана, 417.5 г (6.96 моль) уксусной кислоты и 1.1 г (0.014 моль) хлористого ацетила кипятили в течение 5 ч. Затем добавляли толуол, отмывали полученный раствор водой до нейтральной реакции, органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, летучие удаляли в вакууме. Получили 120.25 г (выход 97.6%) продукта. Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25 – 0.5 (уш.с., 17H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 5.65–6.25 (уш.с., 2.5 H, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$); 7.0 – 7.9 (уш.с, 19H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Сополимер №4, таблица 25. Смесь 40.0 г (0.164 моль) дифенилдиметоксисилана, 21.6 г (0.164 моль) метилвинилдиметоксисилана, 81.1 г (0.409 моль) фенилтриметоксисилана, 25.6 г (0.245 моль) триметилметоксисилана, 392.8 г (6.56 моль) уксусной кислоты и 1.32 г (16.8 ммоль) хлористого ацетила кипятили в течение 8 ч. Затем добавляли толуол, отмывали полученный раствор водой до нейтральной реакции, органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, летучие удаляли в вакууме. Получили 116.5 г (выход 97,6%) продукта.

Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25 – 0.5 (уш.с., 15H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 5.65–6.25 (уш.с., 2.6 H, $\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)$); 7.0 – 7.9 (уш.с, 22.5H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Сополимер №5, таблица 25. Смесь 4.4 г (0.018 моль) дифенилдиметоксисилана, 10.0 г (0.061 моль) триэтоксисилана, 14.9 г (0.075 моль) фенилтриметоксисилана, 6.6 г (0.064 моль) триметилметоксисилана, 83.8 г (1.40 моль) уксусной кислоты и 0.1 г (1.4 ммоль) хлористого ацетила

кипятят в течение 8 ч. Затем добавляли толуол, отмывали полученный раствор водой до нейтральной реакции, органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, летучие удаляли в вакууме. Получили 21.0 г (выход 96.7%) продукта. Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25–0.5 (уш.с., 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 4.5–4.9 (уш.с., 1.7H, SiH); 7.0 – 7.9 (уш.с, 19H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Сополимер №6, таблица 25. Смесь 10.2 г (0.042 моль) дифенилдиметоксисилана, 4.5 г (0.042 моль) метилдиметоксисилана, 20.5 г (0.104 моль) фенилтриметоксисилана, 6.8 г (0,065 моль) триметилметоксисилана, 97.0 г (1.62 моль) уксусной кислоты и 0.44 г (5.6 ммоль) хлористого ацетила кипятили в течение 7 ч. Затем добавляли толуол, отмывали полученный раствор водой до нейтральной реакции, органический слой сушили над безводным сульфатом натрия, летучие удаляли в вакууме. Получили 29.3 г (выход 99,4%) продукта. Результаты анализа продукта приведены в таблице 25.

Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), $\delta(\text{м.д.})$: -0.25–0.5 (уш.с., 19H, $\text{Si}(\text{CH}_3)$); 4.5–4.9 (уш.с., 1H, SiH); 7.0 – 7.9 (уш.с, 25H, $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$).

Методики синтеза фенильных MQ-наногелей в условиях активной среды

Смесь тетраэтоксисилана, соответствующего моноалкоксисилана и безводной уксусной кислоты кипятил до равновесного содержания остаточных алкокси-групп (загрузки реагентов приведены в таблице 45). Затем продукт растворяли отмывали в МТБЭ до нейтральной среды, сушили над безводным сульфатом натрия. После чего летучие удаляли, определяли выход. Пробу продукта блокировали винилдиметилхлорсиланом аналогично вышеописанной методике для метилсилсесквиоксановых связующих и анализировали полученный продукт методами ЯМР, ИК-спектроскопии и ГПХ. Результаты анализа представлены в таблице 26.

Таблица 45 – Загрузки реагентов для синтеза фенильных MQ-наногелей

№ п/п	Тетраэтоксисилан		Уксусная кислота		Моноалкоксисилан			Время реакции, ч
	г	моль	г	моль	Формула	г	моль	
1	50.0	0.24	310	5.2	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiOC_2H_5$	43.2	0.24	
2	50.0	0.24	383	6.4	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiOC_2H_5$	64.8	0.36	
3	50.0	0.24	455	7.6	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiOC_2H_5$	86.4	0.48	
4	50.0	0.24	599	10.0	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiOC_2H_5$	129.6	0.72	
5	50.0	0.24	743	12.4	$(C_6H_5)(CH_3)_2SiOC_2H_5$	172.8	0.96	
6	50.0	0.24	360	6.0	$(C_6H_5)_2(CH_3)SiOC_2H_5$	58.1	0.24	
7	50.0	0.24	457	7.6	$(C_6H_5)_2(CH_3)SiOC_2H_5$	87.1	0.36	
8	50.0	0.24	554	9.2	$(C_6H_5)_2(CH_3)SiOC_2H_5$	116.2	0.48	
9	50.0	0.24	747	12.4	$(C_6H_5)_2(CH_3)SiOC_2H_5$	174.2	0.72	
10	50.0	0.24	940	15.7	$(C_6H_5)_2(CH_3)SiOC_2H_5$	232.3	0.96	

Спектральные данные для блокированных производных фенильных MQ-наногелей [11]:

1H ЯМР ($CDCl_3$), δ (м.д.):

а) с $M=[(C_6H_5)(CH_3)_2SiO_{0.5}]$

MQ=1/1: 0.06-0.32 (м, 20H, Si- \underline{CH}_3), 7.16-7.53 (м, 11.71H, Si- \underline{C}_6H_5), 5.64-6.18 (м, 3H, Si- $\underline{CH}=\underline{CH}_2$);

MQ=1/1.5: 0.06-0.32 (м, 15.8H, Si- \underline{CH}_3), 7.23-7.55 (м, 5.43H, Si- \underline{C}_6H_5), 5.69-6.13 (м, 3H, Si- $\underline{CH}=\underline{CH}_2$);

MQ=1/2: 0.04-0.33 (м, 14.6H, Si- \underline{CH}_3), 7.20-7.55 (м, 4.74H, Si- \underline{C}_6H_5), 5.77 (м, 3H, Si- $\underline{CH}=\underline{CH}_2$);

MQ=1/3: 0.07-0.34 (m, 10.64H, Si-CH₃), 7.25-7.55 (m, 3.45H, Si-C₆H₅), 5.82 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

MQ=1/4: 0.06-0.34 (m, 9.3H, Si-CH₃), 7.25-7.55 (m, 3.11H, Si-C₆H₅), 5.75-6.14 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

б) с M=[(C₆H₅)₂(CH₃)SiO_{0.5}], ¹H ЯМР (CDCl₃), δ(м.д.):

MQ=1/1: 0.10-0.60 (m, 10.37H, Si-CH₃), 7.2-7.57 (m, 17.92H, Si-C₆H₅), 5.67-6.14 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

MQ=1/1.5: 0.06-0.60 (m, 8.32H, Si-CH₃), 7.22-7.57 (m, 9.6H, Si-C₆H₅), 5.75-6.20 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

MQ=1/2: 0.04-0.61 (m, 8.2H, Si-CH₃), 7.20-7.58 (m, 9.31H, Si-C₆H₅), 5.53-6.21 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

MQ=1/3: 0.12-0.60 (m, 8H, Si-CH₃), 7.22-7.57 (m, 5.77H, Si-C₆H₅), 5.67-6.14 (m, 3H, Si-CH=CH₂);

MQ=1/4: 0.05-0.60 (m, 7H, Si-CH₃), 7.22-7.57 (m, 6H, Si-C₆H₅), 5.67-6.20 (m, 3H, Si-CH=CH₂).

²⁹Si ЯМР (59.6 МГц, толуол; δ, ppm):

а) с M=[(C₆H₅)(CH₃)₂SiO_{0.5}]

MQ=1/1: -90.38...-121.79 (SiO₂), 6.46...-2.60 (C₆H₅(CH₃)₂SiO_{0.5});

MQ=1/1.5: -48.26...-146.70 (SiO₂), 10.61...-5.16 (C₆H₅(CH₃)₂SiO_{0.5});

MQ=1/2: -93.45...-140.03 (SiO₂), 7.32...-5.74 (C₆H₅(CH₃)₂SiO_{0.5});

MQ=1/3: -63.91...-150.97 (SiO₂), 11.70...-11.33 (C₆H₅(CH₃)₂SiO_{0.5});

MQ=1/4: -55.79...-154.41 (SiO₂), 16.60...-15.25 (C₆H₅(CH₃)₂SiO_{0.5});

б) с M=[(C₆H₅)₂(CH₃)SiO_{0.5}]

MQ=1/1: -96.73...-120.13(SiO₂), 4.33...-3.27, -4.32...-13.14 (CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0.5});

MQ=1/1.5: -83.59...-125.26 (SiO₂), 5.03...-3.12, -4.48...-13.31 (CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0.5});

MQ=1/2: -76.70...-135.91 (SiO₂), 6.34...-3.17, -4.15...-13.89 (CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0.5});

MQ=1/3: -69.98...-144.41 (SiO₂), 7.09...-2.95, -4.31...-16.01
(CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0.5});

MQ=1/4: -67.18...-154.22 (SiO₂), 10.79...-3.40, -4.08...-15.02
(CH₃(C₆H₅)₂SiO_{0.5}).

Методики синтеза винилсодержащих MQ-наногелей в условиях активной среды и методы их анализа подробно изложены в работах [13, 218].

5.3.3 Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в неорганических средах

Общая методика проведение гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте

Процесс проводили в герметичном автоклаве высокого давления при различных внешних условиях (температура и давление) (условия приведены в таблице 27). В автоклав помещали 10 мл диметилдиэтоксисилана и 5 мл воды Milli-Q. Затем в автоклав подавали газ CO₂ при определенном давлении (в пределах от 150 до 350 атм). С помощью электронного термостата задавали желаемую температуру внутри автоклава (в пределах от 20 до 110 °С). Время проведения реакции варьировали от 10 минут до 3 часов. После сброса давления первичный анализ продуктов реакции осуществляли методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные продукты фракционировали и блокировали диметилвинилхлорсиланом по методике, описанной для олигодиметилсилоксанов в активной среде, что позволяло количественно определить содержание гидроксильных групп и соотношение циклических и линейных продуктов. Результаты приведены в таблице 27.

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана под давлением

В автоклав из нержавеющей стали объемом 20 мл, снабженный герметичной крышкой, загружали диметилдиэтоксисилана и

деионизированную воду Milli-Q. Нагрев автоклава осуществляли с помощью термостата фирмы «Binder». Загрузки реагентов, температура и продолжительность реакции указаны в таблице 28. Во всех экспериментах, кроме №1 (таблица 28), проводили предварительную обработку автоклава раствором диметилдихлорсилана в толуоле (2 мас.%), затем выдерживали 30 мин при температуре 150 °С в сушильном шкафу, после чего автоклав промывали дистиллированной водой и сушили при 150°С в течение 2 ч. Методика выделения и характеристики продуктов аналогична для процесса в угольной кислоте. Результаты анализа приведены в таблице 28.

Типичные спектральные данные реакционной массы для процессов ГПК диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте и в воде под давлением:

спектр ЯМР ^1H (хлороформ-d, δ , м.д.): 0.08 – 0.17 (м, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 1.22 – 1.27 (м, 3 H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$); 3.68 – 3.77 (м, 2 H, CH_3CH_2); ИК-спектр, ATR-установка (алмаз), ν/cm^{-1} : 3600, 3450 (-OH).

Типичные спектральные данные для блокированных винилдиметилхлорсиланом олигодиметилсилоксанов, полученных ГПК в угольной кислоте и в воде под давлением:

спектр ЯМР ^1H (хлороформ-d, δ , м.д.): 0 – 0.14 (м, 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 0.15 (м, 6 H, $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Si}(\text{CH}_3)_2$); 5.65 – 6.25 (м., 3 H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$); ИК-спектр, ATR-установка (алмаз), ν/cm^{-1} : отсутствуют сигналы 3600, 3450 (-OH).

Общая методика проведения гидrolитической поликонденсации метилфенилдиэтоксисилана под давлением

В автоклав из нержавеющей стали объемом 20 мл, снабженный герметичной крышкой, загружали 10 г (0.05 моль) метилфенилдиэтоксисилана и 5 г (0.28 моль) деионизированной воды. Обработку автоклава проводили во всех экспериментах с метилфенилдиэтоксисилана по методике, аналогичной для ГПК диметилдиэтоксисилана. В экспериментах без перемешивания нагрев кюветы осуществляли с помощью термостата. Если перемешивание

осуществляли при помощи магнитной мешалки, то реакционную массу нагревали на масляной бане [16].

Типичные спектральные данные олигометифенилсилоксана до блокирования:

спектр ЯМР ^1H (хлороформ-d, δ , м.д.): 0.1 – 0.65 (м, 3 H, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$); 7.1 – 7.8 (м, 5 H, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$); ИК-спектр: 3300 (ОН).

Типичные спектральные данные олигометифенилсилоксана до блокирования:

Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.1—0.65 (м, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$); 0.1—0.65 (м, 3 H, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$); 7.1—7.8 (м, 5 H, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{Si}$). ИК-спектр, (ATR-установка (алмаз), ν/cm^{-1}): отсутствуют сигналы 3300 (ОН).

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации диметилдиметокси-, диметилдипропокси-, диметилдиизопропокси- и диметилдибутоксисиланов под давлением

В автоклав из нержавеющей стали объемом 20 мл. снабженный герметичной крышкой. загружали 10 г соответствующего диметилдиалкоксисилана и 5 г (0.28 моль) деионизированной воды. Обработку автоклава проводили во всех экспериментах по методике, аналогичной для ГПК диметилдиэтоксисилана. В экспериментах без перемешивания нагрев автоклава осуществляли с помощью термостата. Если перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки, то реакционную массу нагревали на масляной бане. Методика выделения и анализа продуктов аналогична методике ГПК диметилдиэтоксисилана. Условия ГПК диметилдиалкоксисиланов и характеристика полученных продуктов приведены в таблице 29.

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации метилтриалкоксисиланов под давлением

В автоклав объемом 20 мл загружали 10 мл метилтриалкоксисилана и 5 мл деионизированной воды. В экспериментах без перемешивания нагрев

кюветы осуществляли с помощью термостата. Если перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки, то реакционную массу нагревали на масляной бане. В экспериментах с использованием ультразвука. автоклав нагревали в УЗ-ванне.

После охлаждения автоклава реакционную массу анализировали методами ГЖХ, ГПХ, ИК- и ЯМР-¹H-спектроскопии. Выход реакционной массы количественный. Затем к реакционной смеси добавляли этилацетат и насыщенный водный раствор NaCl, отделяли силоксановый слой от водного и сушили его над Na₂SO₄ или CaCl₂.

Типичный спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ, м.д.): 0.03—0.40 (м, 3 H, SiCH₃); 3.59—3.73 (м, 2 H, CH₃CH₂OH.); 3.73—3.91 (м, 6 H, Si(OCH₂CH₃)₃). ИК, ATR-установка (алмаз), см⁻¹: 3400, 2970, 2910, 1720, 1620, 1400, 1350.

Для определения наличия концевых гидроксисилильных и алкоксисильных групп проводили блокирование силоксанового слоя винилдиметилхлорсиланом. Результаты анализа приведены в таблице 32.

Общая методика проведения некаталитической гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана

В автоклав из нержавеющей стали объемом 20 мл, снабженный герметичной крышкой, загружали метилдиэтоксисилан и деионизированную воду. Процесс проводили без перемешивания. Нагрев автоклава осуществляли с помощью термостата фирмы «Binder». Мольные соотношения реагентов, температура и продолжительность реакции указаны в таблице 31. Загрузки метилдиэтоксисилана для образцов 1–6 составили 9.4 г. воды – 5 г для образцов 1–4. 1.1 и 0.6 г для 5 и 6 соответственно.

После окончания реакции и охлаждения автоклава реакционную массу анализировали методами ГПХ, ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. Выход реакционной массы количественный. Затем к реакционной смеси добавляли МТБЭ и отделяли силоксановый слой от водно-спиртового и сушили его над Na₂SO₄. Полученные олигометилсилоксаны блокировали

триметилхлорсиланом⁵³, отгоняли летучие компоненты, проводили анализ состава летучей части методом ГЖХ с использованием стандартов, а для кубового остатка определяли содержание гидроксильных групп по увеличению значения интегральных интенсивностей протонов MeSiO-групп по отношению к протонам HMeSiO-групп, вычисленных из данных спектров ЯМР ¹H. Результаты анализа приведены в таблице 31.

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана в угольной кислоте

В автоклав объемом 20 мл, снабженный капилляром с краном для подачи сжиженного CO₂, загружали метилдиэтоксисилан и деионизированную воду. Затем кювету заполняли CO₂. Давление контролировали манометром. Процесс проводили без перемешивания. Нагрев автоклава осуществляли с помощью термостата фирмы «Binder». Загрузки метилдиэтоксисилана для образцов 7–9 (таблица 31) составили 9.4 г, в образце 10 – 6.3 г, воды – 5 г для образцов 7–10 соответственно.

После охлаждения автоклава и сброса давления реакционную массу анализировали аналогично методике, описанной выше для некаталитической гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана. Выход реакционной массы количественный. Результаты анализа приведены в таблице 31. Спектральные данные полученных продуктов аналогичны приведенным для продуктов некаталитической гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана.

Типичные спектральные данные для продуктов ГПК метилдиэтоксисилана:

спектр ЯМР ¹H (хлороформ-d, δ, м.д.): 0.17 – 0.20 (с, 3 H, Si(CH₃)); 1.10 – 1.20 (м, 0.79 H, (CH₃CH₂O)); 3.45 – 3.55 (м, 0.67 H, CH₃CH₂OH); 3.58 – 3.67 (м, 0.02 H, CH₃CH₂OSi-); 4.51 – 4.62 (с, 0.90 H, HSi).

ИК-спектр, ATR-установка (алмаз), ν/см⁻¹: наличие полос 3600, 3450 (-OH), 2150 (-SiH).

Типичные спектральные данные для блокированных триметилхлорсиланом олигогидрометилсилоксанов:

спектр ЯМР ^1H (хлороформ-d, δ , м.д.): 0.17 – 0.20 (с, 3.5 H, $\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)$); 1.10 – 1.20 (м, 0.03 H, $(\text{C}\underline{\text{H}}_3\text{CH}_2\text{O})$); 3.58 – 3.67 (м, 0.02 H, $\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{OSi}$ -); 4.51 – 4.62 (с, 0.90 H, $\underline{\text{H}}\text{Si}$).

ИК-спектр, ν/cm^{-1} : наличие полос 3600, 3450 (-OH), 2150 (-SiH).

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации метилтриалкоксисиланов в угольной кислоте

В автоклав объемом 20 мл, снабженный капилляром с краном для подачи сжиженного CO_2 , загружали 10 мл мономера и 5 мл деионизированной воды. Затем кювету заполняли CO_2 . Давление контролировали манометром. Нагрев автоклава осуществляли с помощью термостата. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки и реакционную массу нагревали на масляной бане. Анализ проводили аналогично методике для ГПК метилтриалкоксисиланов в автоклаве.

Спектр ЯМР- ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.03—0.40 (м, 3 H, $\text{Si}\underline{\text{C}}\text{H}_3$; 3.59—3.73 (м, 2 H, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$); 3.73—3.91 (м, 6 H, $\text{Si}(\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3)_3$). ИК, ATR-установка (алмаз), cm^{-1} : 3400, 2970, 2910, 1720, 1620, 1400, 1350. Для определения наличия концевых гидроксисилильных и алкоксисильных групп проводили блокирование силоксанового слоя винилдиметилхлорсиланом. Результаты анализа приведены в таблице 32.

Методика увеличения молекулярной массы полиметилсилсесквиоксана №1, таблица 32

20%-ный раствор полиметилсилсесквиоксана в этилацетате кипятили с насадкой Дина-Старка в течение требуемого количества времени (Таблица 33). после чего блокировали диметилфинилхлорсиланом для определения остаточного количества гидрокси- и алкоксисилильных групп и определения молекулярно-массовых характеристик продукта. Результаты анализа представлены в таблице 33.

Методика блокирования полиметилсилсесквиоксанов

К раствору 1.8 г (0.015 моль) Ввинилдиметилхлорсилана и 1.16 г (0.015 моль) пиридина в 20 мл МТБЭ добавили раствор 0.5 г (0.0059 моль) силоксанового продукта в этилацетате. Реакцию массу кипятили при перемешивании в течение 8 часов. Затем органический слой отмывали водой от осадка. сушили над Na_2SO_4 или CaCl_2 . Полученные продукты были проанализированы методами ГПХ, ИК- и ЯМР- ^1H -спектроскопии. Спектр ЯМР- ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.03—0.40 (м, 3 H, SiCH_3); 3.59—3.73 (м, 2 H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.); 3.73—3.91 (м, 6 H, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$); 5.63—6.22 (м, 5 H, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$). ИК, ATR-установка (алмаз), cm^{-1} : 2962, 2904, 1596, 1271, 1508, 787.

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации метилтриметоксисилана под воздействием УЗИ на ультразвуковом генераторе

В реактор поместили навески метилтриметоксисилана и воды, соответствующие исследуемым соотношениям. Процесс проводили при заданных условиях температуры, мощности, времени облучения и соотношениях исходных реагентов (Таблица 34). Температурный режим осуществляли с помощью масляной бани или проточного водяного охлаждения реактора. По окончании процесса проводили блокирование реакционной смеси винилдиметилхлорсиланом. Блокирование реакционной смеси проводили по методике, описанной выше для метилсилсесквиоксановых связующих. Летучие фракции блокированного продукта анализировали методом ГЖХ. Нелетучие фракции анализировали методами ГПХ, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Спектр ^1H ЯМР блокированного продукта ГПК метилтриметоксисилана (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.03—0.21 (м, SiCH_3); 3.48—3.53 (м, OCH_3); 5.70—6.21 (м, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$).

Спектр ^{29}Si ЯМР заблокированного продукта ГПК метилтриметоксисилана (CDCl_3 , δ , м.д.): -1.96... -3.63 ($\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$); -56.17...-58.46 ($\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$); -64.99... -67.19 ($\text{O}_{1.5}\text{Si CH}_3$).

ИК спектр заблокированного продукта ГПК метилтриметоксисилана (ATR-установка (алмаз)), ν/cm^{-1} : 3051 сл. 2961 (C–H) сл; 1595 (C=C) сл; 1406 (C=C) сл; 1267 сл. 1252 (Si–C) сл; 1029 с. 954(Si–O) сл; 835 ср. 780 с. 704 сл. 518 (Si–C) сл.

Общая методика проведения гидролитической поликонденсации метилтриметоксисилана под воздействием СВЧ

Реакции проводили в микроволновой печи CEM Discover System Model 908,010 (Matthews, NC, USA), оснащенной программируемым контроллером давления и температуры. Контроль температуры осуществлялся с помощью ИК-датчика, встроенного в микроволновую печь, с предварительной калибровкой относительно ртутного термометра. Расчетное количество метилтриметоксисилана и воды помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, исходя из требуемого молярного соотношения реагентов, и подвергали СВЧ-воздействию в течение заданного времени при начальном давлении и заданной температуре. Условия реакции, соотношение реагентов и результаты анализа приведены в таблице 34.

Блокирование продуктов проводили аналогично метилсилсесквиоксановым связующим.

ГХ–МС спектр низкомолекулярной фракции заблокированного продукта: 171,0 $[\text{Si}_2\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}]^+$; 191,0 $[\text{Si}_2\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3]^+$; 261,1 $[\text{Si}_3\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3]^+$; 331,1 $[\text{Si}_4\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3]^+$; 351,1 $[\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{O}_5]^+$.

ИК-спектр олигомерной фракции заблокированного продукта (ATR-установка (алмаз)), ν/cm^{-1} : 3051, 2961 (C–H); 1595 (C=C); 1406 (C=C); 1267, 1252 (Si–C); 1029, 954 (Si–O); 835, 780, 704, 518 (Si–C).

Спектр ЯМР ^1H олигомерной фракции блокированного продукта (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.03–0.21 (м, SiCH_3); 3.48–3.53 (м, OCH_3); 5.70–6.21 (м, $\text{SiCH}=\text{CH}_2$).

5.3.4 Практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры

Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве гидрофобизаторов

В качестве объектов исследования использовали костюмную полиэфирную (ПЭФ) ткань полотняного переплетения поверхностной плотностью 180 г/м^2 и сорочечную хлопко-полиэфирную ткань состава 50 % полиэфир, 50 % хлопок (ХлПЭФ 50:50) ткань полотняного переплетения поверхностной плотностью 90 г/м^2 , полиэфир ткачеством выведен на лицевую сторону ткани.

В качестве пропитывающих составов использовали продукт ГПК метилтриэтоксисилана водой в автоклаве с мольным соотношением реагентов, равным 1/1.5 соответственно.

Ткань предварительно готовили к гидрофобизации: для этого образцы ткани обрабатывали раствором сульфосида 61 с концентрацией смачивателя 2 г/л при температуре $70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут (модуль ванны 1:10), после чего их промывали последовательно теплой, холодной водопроводной и трижды дистиллированной водой и высушивали на воздухе.

Образцы полиэфирсодержащей ткани пропитывали растворами олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в этаноле с концентрацией 5 % и 2,5 % в течение 1-2 минут, отжимали до 100 %-го привеса. Затем образцы подвергались термообработке при температуре $130 \text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу в течение 10 мин. Аналогичным образом пропитывали образцы ткани раствором промышленной гидрофобизирующей жидкости ГКЖ 136-41 в уайт-спирите.

Краевой угол смачивания водой измеряли методом лежащей капли [372]. Водопоглощение тканей определяли в соответствии с ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81) как количество воды, удерживаемой образцом ткани после полного погружения его в жидкость в течение одного часа. Проводили по 5 параллельных измерений.

Текстуру волокнистого материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «VEGA 3 SBH» (TESCAN)

Устойчивость эффекта гидрофобности к истирающим воздействиям оценивали по изменению величины краевого угла смачивания полиэфирсодержащей ткани с нанесенным гидрофобизатором после 50-кратного истирающего воздействия с использованием специального прибора оценки устойчивости окраски к трению ПТ-4 [373].

Жесткость ткани определяли в соответствии с ГОСТ 10550 - 93 упрощенным консольным методом, основанном на изгибе полоски ткани под действием собственной силы тяжести без принудительной деформации образца. Образец ткани размером 4 x 6 см закрепляли в специальном зажиме в виде консоли за один узкий конец. Через 20 секунд измеряли угол отклонения образца под действием собственного веса. Расчет жесткости производили по результатам 5 параллельных измерений по формуле:
$$G = \frac{\varphi_{\text{кон}} - 90}{\varphi_{\text{исх}} - 90},$$

где G – жесткость ткани, $\varphi_{\text{кон}}$ – угол отклонения образца с покрытием, градус, $\varphi_{\text{исх}}$ – угол отклонения исходного образца, градус.

Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве пеногасителей

Эффективность пеногашения определяли с помощью метода барботирования. В стеклянный цилиндр, объемом 1000 мл добавлялось 100 мл 1-% раствора вспомогательного агента ОП-7 (ОП-7 – Продукты обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена, фирмы «ЭКОТЕК» с содержанием основного вещества не менее 88 мас.%), барботер,

представляющий собой стеклянный диффузор, с керамическим диском для увеличения площади образования пузырьком. Скорость подачи воздуха контролировалась с помощью ротаметра и редуктора, и составляла 500 мл/мин на протяжении всего эксперимента. Время барботирования равнялось 2 минутам, далее фиксировали высоту полученной пены и время полного падения пены с помощью секундомера. Для калибровки прибора первое измерение проводили без пеногасителя, а затем в раствор ОП-7 добавляли раствор пеногасителя в количестве от 0,5 до 5,5 мл. В качестве пеногасителей использовались олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны, полученные методом ГПК метилтриэтоксисилана в автоклаве в соотношениях мономер/вода, равных 1/6 и 1/1.5.

Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов в качестве связующих для древесно-стружечных плит

В качестве связующего использовали 44 мас.% водно-спиртовой раствор олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксана – продукта ГПК метилтриэтоксисилана водой в автоклаве при мольном соотношении мономер/вода, равном 1/1.5.

Древесная стружка, основа ДСтП, из елово-сосновых пород, состояла из трех фракций: крупной (длина стружки от 200 до 530 мм), средней (длина стружки от 50 до 199 мм), мелкой (менее 50 мм). Соотношение крупной/средней/мелкой фракций составляло 1:3:8. Средняя ширина и толщина стружки (по основной, мелкой фракции) была 7 мм и 0,02 мм, соответственно. Влажность стружки составляла 6 – 9 %.

Композицию для прессования готовили путем перемешивания стружки с 44 мас.% водно-спиртовым раствором олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксана, варьируя содержание связующего от 20 до 50 мас.% в расчете на массу наполнителя, выдерживали в течение 1 ч при комнатной температуре в открытом режиме и затем упаковывали в герметичную тару для транспортировки и прессования. В ходе тестовых

испытаний было выявлено, что оптимальной являлась композиция с содержанием олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксана 30 мас.%. в расчете на массу наполнителя. Дальнейшую оптимизацию условий прессования проводили, используя этот состав.

Плиты из полученных композиций размером 250x250x16 мм получали методом горячего прессования на прессе KuPY 400 autom. Режим прессования выбирали по аналогии с режимом прессования ДСтП с формальдегидными связующими: температура 90-120°C, давление 7-10 МПа, время 90-120 мин.

Определение физико-механических характеристик проводили на испытательной машине серии РКМ 5.2 svo. Измерения механических характеристик, влажности, водопоглощения и разбухания композитов проводили согласно ГОСТ 10632-2014 и ГОСТ 32399-2013.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были разработаны и научно обоснованы принципиально новые подходы к проведению ГПК алкоксисиланов, реализуемые в гомофазных условиях активной среды. Предложенные методы представляют собой универсальную технологическую платформу, которая открывает возможности для получения до 90% номенклатуры существующих кремнийорганических продуктов. Ключевым преимуществом разработанных подходов является не только достижение принципиально более высоких выходов целевых продуктов, но и значительное упрощение набора технологических операций. Это, в свою очередь, ведет к заметному улучшению технико-экономических показателей процессов за счет сокращения энергозатрат, стадийности и расхода реагентов.

Важнейшим результатом работы стало доказательство того, что управление структурой формирующихся олигомеров и полимеров в гомофазных условиях позволяет в большинстве случаев достичь улучшения качества конечных продуктов по сравнению с традиционными гетерофазными методами. Возможность направленно регулировать молекулярно-массовое распределение, соотношение линейных и циклических фрагментов, а также тип функциональных групп открывает путь к созданию материалов с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

Особого внимания заслуживает блок исследований, посвященный разработке методов некаталитической активации процессов ГПК алкоксисиланов. Использование физических воздействий (УЗ, СВЧ) и неорганических сред (угольная кислота, вода) позволило не просто интенсифицировать известные процессы, но и выйти на принципиально новый уровень — получение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов. Синтез подобных продуктов с высоким и контролируемым содержанием гидроксильных групп традиционными каталитическими подходами

невозможен из-за их термодинамической нестабильности или протекания нежелательных побочных реакций.

Разработка методов стабилизации и направленного синтеза олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов имеет не просто научное, но и стратегическое значение. Появление этих новых продуктов открывает качественно новые направления практического применения силиконов, что может привести к существенному изменению структуры рынка кремнийорганических материалов. Высокая реакционная способность и уникальные свойства полученных соединений позволяют рассматривать их как основу для создания новых поколений связующих, пленкообразователей для водно-дисперсионных составов, реакционноспособных наногелей и функциональных наполнителей.

В более широком контексте это создает предпосылки для значительного смещения целевых установок в промышленном органическом синтезе. Разработанные методы формируют спрос на смещение приоритетов с традиционного производства диметильных мономеров в сторону увеличения объемов выпуска метилтриалкоксисиланов. Именно последние становятся ключевым сырьем для получения широкой гаммы продуктов на основе метилсилсесквиоксановых жидкостей, что, в конечном итоге, способно изменить всю технологическую цепочку — от сырьевой базы до выпуска высокотехнологичных материалов с улучшенными и ранее недоступными свойствами.

ВЫВОДЫ

1. В качестве необходимой составляющей третьего технологического уклада - бесхлорной химии силиконов - разработан гомофазный синтез основных типов кремнийорганических соединений: циклосилоксанов, линейных и разветвленных функциональных олигомеров методом гидролитической поликонденсации алкоксисиланов. Во всех случаях достигнута высокая селективность процессов и количественные выходы целевых продуктов (80–99 %).

2. Впервые в рамках концепции активной среды разработаны «one-pot» методы получения разветвленных кремнийорганических связующих, позволяющие добиться количественных выходов, высокой воспроизводимости и управления свойствами продуктов путем регулирования молекулярно-массовых характеристик без использования дополнительных стадий усреднения состава (каталитической перегруппировки). В частности, таким образом получены сополимерные связующие сложного состава, состоящие из более чем 5 мономерных единиц различной функциональности и метилфенилсилоксановые наногели с регулируемым соотношением кремнеземных и концевых звеньев.

3. Впервые на основе процесса гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды разработаны «one-pot» методы получения органоциклосилоксанов с количественными выходами независимо от типа органических заместителей у атомов кремния. При этом добавление сульфокатионита позволяет не только сократить продолжительность процесса до полной конверсии алкокси-групп до 1 ч и направить его на селективное формирование циклосилоксанов, но и достичь высоких выходов циклов определенного размера, так, содержание октаметилциклотетрасилоксана в смеси циклических продуктов может составлять 70 %, а напряженного гексаэтилциклотрисилоксана – 80 %.

4. На основе гидролитической поликонденсации органоалкоксисиланов в активной среде разработаны методы селективного получения линейных олигомеров с молекулярной массой в диапазоне от 800 до 2000, выход которых для ряда $[\text{Me}_2\text{SiO}]_n-[\text{MePhSiO}]_n-[\text{MeBnSiO}]_n-[\text{Et}_2\text{SiO}]_n$ составляет 90–80–65–55 %. Показано, что путем дальнейшей термической конденсации молекулярной массы полученных жидких каучуков достигают 70000–19000–7000–800 Да соответственно.

5. С использованием концепции активной среды разработан метод синтеза многокомпонентных (6 мономеров различного строения) полиметил(фенил)(винил)(гидро)силоксановых олигомеров сложного сополимерного состава с буквальным соответствием полученного продукта заданному соотношению мономерных звеньев без дополнительных операций усреднения состава, что является критически важным для применения светотехнических компаундов с заданными оптическими характеристиками.

6. Впервые в рамках реализации некаталитических подходов к интенсификации взаимодействия алкоксисиланов с водой разработаны методы получения метилсилсесквиоксановых функциональных олигомеров с высоким (от 10 до 27 мас.%) содержанием гидроксильных групп, стабильных при хранении. Данные методы являются основой одностадийных и безотходных технологических процессов получения водно-дисперсионных (водно-спиртовых) составов с широким спектром практических применений.

7. На примере метилтриметоксисилана показано, что некаталитические методы активации гидролитической поликонденсации (УЗ и СВЧ излучения) оказывают интенсифицирующее действие на процессы гидролиза алкоксисиланов в неорганической среде, при этом за 10 мин достигается полная конверсия мономера и не менее 75 % конверсии алкокси-групп.

8. На примере метилдиэтоксисилана установлено, что гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в угольной кислоте и с некаталитическими

методами активации (под давлением) являются перспективными подходами для получения олигометилгидросилоксанов без потерь лабильных гидросилильных групп и, соответственно, без образования «дефектных» звеньев, при этом варьирование условий гидролитической поликонденсации позволяет направить процесс в сторону преимущественного формирования линейных олигомеров (75 %).

9. На основе синтезированных функциональных кремнийорганических олигомеров линейного строения получены антиструктурирующие добавки, стабильные при хранении; на основе синтезированных полигидроксилсодержащих метилсилсесквиоксановых олигомеров разработаны гидрофобизирующие составы для текстиля с краевым углом смачивания не ниже 120° , по характеристикам сопоставимых с полиметил(гидро)силоксановыми жидкостями, но существенно превосходящие их по доступности исходного сырья, простоте и безопасности синтеза и применения.

10. Использование олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов в качестве пеногасителей, демонстрирует эффективность пеногашения (94 %), сопоставимую с коммерческими аналогами, позволяет заменить традиционные полидиметилсилоксановые олигомеры на более простые и доступные аналоги.

11. Продемонстрирована перспективность использования олигометил(гидрокси)силсесквиоксановых олигомеров в качестве экологичных связующих для влагостойких древесно-стружечных плит, вместо мочевиноформальдегидных составов, не отвечающих современным требованиям по экологичности как в процессе производства, так и в процессе использования изделий на их основе.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ГПК – гидролитическая поликонденсация

УЗ (УЗИ) – ультразвуковое излучение

СВЧ – сверхвысокие частоты

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК- спектроскопии

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрией

D_n – диорганосилоксаны, где n - число силоксановых звеньев в цикле

L_n – линейные диорганосилоксаны, где n - число силоксановых звеньев в структуре

D_nV_m – смешанные циклосилоксаны, где n и m – количество диметил- и метилвинилсилоксановых звеньев в структуре

V_{3-7} – метилвинилциклосилоксаны с числом звеньев в цепи от 3 до 7

ТФУК – трифторуксусная кислота

ПМССО – полиметилсилсесквиоксан

One-pot синтез – многостадийный синтез, проходящий в одном реакторе

МТБЭ – метил-*трет*-бутиловый эфир

ПЭФ ткани – полиэфирные ткани

ХлПЭФ – смесовые ткани из хлопка и полиэфира

ДСтП – древесно-стружечные плиты

ДМДЭС – диметилдиэтоксисилан

M_n – среднечисловая молекулярная масса,

M_w - среднемассовая молекулярная масса

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Получение бензилметилалкоксисиланов и полибензилметил-
силоксановых полимеров на их основе / С. А. Миленин, **А. А. Калинина**, В. В.
Городов [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2015. – Т.64,
№ 10. – С. 2498–2498. [Synthesis of alkoxybenzylmethylsilanes and
polybenzylmethylsiloxane polymers on their basis / S. A. Milenin, **A. A. Kalinina**,
V. V. Gorodov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, No. 10. – P.
2498–2504. – DOI 10.1007/s11172-015-1183-0].
2. Синтез фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и их
применение для получения стабильных гидрофобных покрытий на основе
эпоксидной смолы / М. А. Солдатов, Н. А. Шереметьева, **А. А. Калинина** [и
др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2014. – №1. – С. 267–272.
[Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the
preparation of stable hydrophobic coatings based on the epoxy binder / M. A.
Soldatov, N. A. Sheremetéva, **A. A. Kalinina** [et al.] // Russian Chemical Bulletin.
– 2014. – Vol. 63, No. 1. – P. 267–272. – DOI 10.1007/s11172-014-0422-0].
3. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / **A.**
Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko [et al.] // Silicon. – 2015. – Vol. 7, No. 2. –
P. 95–106. – DOI 10.1007/s12633-014-9233-z.
4. Comb-Like Polymethylsiloxanes. Synthesis, Structure and Properties /
M. A. Obrezkova, **A. A. Kalinina**, I. V. Pavlichenko [et al.] // Silicon. – 2015. –
Vol. 7, No. 2. – P. 177–189. – DOI 10.1007/s12633-014-9257-4.
5. Hydrolytic polycondensation of diethoxydimethylsilane in carbonic
acid / **A. A. Kalinina**, M. N. Temnikov, A. M. Muzafarov [et al.] // RSC Advances.
– 2015. – Vol. 5, No. 8. – P. 5664-5666. – DOI 10.1039/c4ra13619e.
6. Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под
давлением / **А. А. Калинина**, Д. Н. Холодков, И. Б. Мешков [и др.] // Известия

Академии наук, Серия химическая. – 2016. – № 4. – С. 1104–109. [**Kalinina, A. A.** Hydrolytic polycondensation of methylalkoxysilanes under pressure / **A. A. Kalinina**, D. N. Kholodkov, I. B. Meshkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P. 1104–1109. – DOI 10.1007/s11172-016-1419-7].

7. Синтез диметилциклосилоксанов в условиях активной среды / **А. А. Калинина**, Е. В. Талалаева, А. И. Демченко [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2016. – №4. – С. 1013–1019. [**Kalinina, A. A.** Synthesis of dimethylcyclosiloxanes in the active medium / **A. A. Kalinina**, E. V. Talalaeva, N. G. Vasilenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P. 1013–1019. – DOI 10.1007/s11172-016-1405-0].

8. Некаталитическая гидролитическая поликонденсация диорганодиакокисиланов под давлением / **А. А. Калинина**, А. С. Жильцов, М. А. Пигалева [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2017. – №2. – С. 355–361. [**Kalinina, A. A.** Non-catalytic hydrolytic polycondensation of dialkoxydiorganosilanes under elevated pressure / **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov, A. S. Zhiltsov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66, No. 2. – P. 355–361. – DOI 10.1007/s11172-017-1740-9].

9. Полидиметилсилоксановые покрытия с эффектом самозалечивания / К. М. Борисов, Е. С. Бокова, **А. А. Калинина** [и др.] // Пластические массы. – 2017. – № 11–12. – С. 43–48.

10. Исследование возможности получения товарных полиэтилсилоксановых жидкостей методом гидролитической поликонденсации смеси этилэтоксисиланов в активной среде безводной уксусной кислоты / В. В. Прохорцев, П. А. Стороженко, **А. А. Калинина** [и др.] // Химическая промышленность сегодня. – 2018. – № 2. – С. 15–21.

11. Iron-containing polymethylsilsesquioxane hydrogels as polymer bases for sorbents of hydrogen sulfide from environment / I. B. Meshkov, N. G. Mazhorova, **A. A. Kalinina** [et al.] // INEOS OPEN. – 2019. – Vol. 2, No. 4. – P. 140–144. – DOI 10.32931/io1920a.

12. Polyfunctional branched metallocsiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina** [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 868. – P. 112–121. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.04.011.
13. Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media / F. V. Drozdov, A. L. Krapivko, **A. A. Kalinina** [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 921. – P. 121398. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2020.121398.
14. Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation / N. G. Yakhontov, O. B. Gorbatshevich, **A. A. Kalinina** [et al.] // Mendeleev Communications. – 2020. – Vol. 30, No. 3. – P. 336–338. – DOI 10.1016/j.mencom.2020.05.025.
15. Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina**, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3, No. 4. – P. 118–132. – DOI 10.32931/io2022r.
16. Selective formation of 1,5-disodiumoxyhexamethyltrisiloxane in the reaction of dimethylsiloxanes and sodium hydroxide / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, N. G. Vasilenko [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 906. – P. 121050. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2019.121050.
17. Amphiphilic molecular brushes with regular polydimethylsiloxane backbone and poly-2-isopropyl-2-oxazoline side chains. 1. Synthesis, characterization and conformation in solution / S. Rodchenko, A. Amirova, **A. Kalinina** [et al.] // European Polymer Journal. – 2020. – Vol. 140. – P. 110035. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2020.110035.
18. New principles of polymer composite preparation. Mq copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers / I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina**, V. V. Gorodov [et al.] // Polymers. – 2021. – Vol. 13, No. 17. – P. 2848. – DOI 10.3390/polym13172848.

19. M. Synthesis and properties of MQ resins with phenyl groups in monofunctional units / К. М. Borisov, **A. A. Kalinina**, G. V. Cherkaev [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32, No. 2. – P. 164-166. – DOI 10.1016/j.mencom.2022.03.003.
20. Гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана под давлением / **A. A. Калинина**, Т. А. Пряхина, Е. В. Талалаева [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – Т. 71, № 8. – С. 1648-1655. [Hydrolytic polycondensation of diethoxymethylsilane under pressure / **A. A. Kalinina**, Т. А. Pryakhina, E. V. Talalaeva [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2022. – Vol. 71, No. 8. – P. 1648-1655. – DOI 10.1007/s11172-022-3574-3].
21. Chemical Recycling of High-Molecular-Weight Organosilicon Compounds in Supercritical Fluids / I. V. Elmanovich, V. E. Sizov, **A. A. Kalinina** [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 23. – P. 5170. – DOI 10.3390/polym14235170.
22. Synthesis of 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-7, 7-diorganocyclotetrasiloxanes and its copolymers / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, E. V. Chernov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 1. – DOI 10.3390/polym14010028.
23. True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V. Bakirov, S. V. Krashennnikov, **A. A. Kalinina** [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, No. 1. – P. 48. – DOI 10.3390/polym15010048.
24. Synthesis of Multifunctional Oligomethylsilsesquioxanes by Catalyst-Free Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane under Microwave Radiation / **A. A. Kalinina**, O. B. Gorbatshevich, N. G. Yakhontov [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, No. 2. – P. 291. – DOI 10.3390/polym15020291.
25. Материалы и конструкции диэлектрических эластомерных актюаторов / И. В. Безсуднов, А. Г. Хмельницкая, **A. A. Калинина**, С. А. Пономаренко // *Успехи химии*. – 2023. – Т. 92, № 2. – RCR5070. – DOI 10.57634/RCR5070. [Bezsudnov, I. V. Dielectric elastomer actuators: Materials and

design / Bezsudnov, I. V. E., Khmel'nitskaia, A. G., **Kalinina, A. A.**, Ponomarenko, S. A. // Russ. Chem. Rev. – 2023. – V. 92. – Is. 2.]

26. Парадигма зеленой химии в современном органическом синтезе / С. Г. Злотин, К. С. Егорова, **А. А. Калинина** [и др.] // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 12. – С. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104. [Zlotin, S. G. The green chemistry paradigm in modern organic synthesis / S. G. Zlotin, K. S. Egorova, **A. A. Kalinina** // Russ. Chem. Rev. – 2023. – Vol. 92, No. 12. – P. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104].

27. Methyl-diphenylsiloxane MQ Nanogels as Viscosity Regulators for Liquid Sealing Compositions / I. B. Meshkov, **A. A. Kalinina**, N. G. Mazhorova [et al.] // INEOS OPEN. – 2023. – Vol. 6, No. 3. – P. 86–90. – DOI 10.32931/io2315a.

28. Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in An Active Medium / A. G. Khmel'nitskaia, **A. A. Kalinina**, I. B. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2024. – Vol. 16, No. 2. – 257. – DOI 10.3390/polym16020257.

29. Synthesis of Cyclic Oligomethylphenylsiloxanes in an Active Medium / E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 63–65. – DOI 10.32931/io2427a.

30. Synthesis of Low-Molecular-Weight Oligodimethylsiloxanes in an Active Medium / A. A. Trishina, E. V. Talalaeva, **A. A. Kalinina**, A. M. Muzafarov // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 75-76. – DOI 10.32931/io2431a.

31. Polymethylsilsesquioxane Oligomers as Ecologically Friendly Binding Agents for Particle Boards / E. A. Litvinov, D. M. Borisova, **A. A. Kalinina** [et al.] // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 42–43. – DOI 10.32931/io2419a.

32. PDMS/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer actuators / A. G. Khmel'nitskaia, G. S. Ghazaryan, **A. A. Kalinina** [et al.] // ИИЭОС OPEN. – 2025. – Vol. 8, No. 4. – P. 184–187. – DOI 10.32931/io2570a.

33. Evolution of Methylsilsesquioxane: From Hydrolytic Polycondensation Product to Xerogel / I. B. Meshkov, N. G. Mazhorova, **A. A. Kalinina** [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 3. – P. 279. – DOI 10.3390/polym17030279.

34. Synthesis of Nonfunctional Zirconium Siloxanes and Their Use as Modifying Agents for Polymethylphenylsiloxane Oils / N. G. Mazhorova, A. N. Tarasenkov, **A. A. Kalinina** // ИНЭОС OPEN. – 2025. – V. 8, No. 4. – 188–192. – DOI 10.32931/io2567a

35. Придание полиэфирсодержащим тканям гидрофобных свойств с использованием гидроксилсодержащих полиметилсилсесквиоксановых олигомеров / Н. П. Пророкова, Т. Ю. Кумеева, **A. A. Калинина** [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2025. – №6. – 197–205. – DOI 10.47367/0021-3497_2025_6_197.

36. Synthesis of Vinyl-Containing MQ Copolymers in Active Medium / A. Khmel'nitskaia, **A. Kalinina**, I. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2026. – V. 18. – Is. 3. – 315. – DOI 10.3390/polym18030315.

Монография:

1. БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ / А.А. Анисимов, А.В. Арзуманян, А.В. Быстрова, Н.Г. Василенко, М.О. Галлямов, Е.В. Егорова, А.Б. Зачернюк, **А.А. Калинина**, Ю.Н. Кононевич, В.М. Котов, И.Б. Мешков, С.А. Миленин, Ю.А. Молодцова, А.М. Музафаров, А.С. Тарасенков, М.Н. Темников, Д.И. Шрагин, И. В. Эльманович; под ред. А. М. Музафарова. – М. : «Перо», 2018. – 308 с. ISBN 978-5-00122-811-0

Патенты:

1. Пат. 2565674 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Полиметилбензилсилоксаны и способ их получения / Музафаров А. М., Миленин С. А., **Калинина А. А.**, Василенко Н. Г.— № 2014122008/04 ; заявл. 30.05.2014 ; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. — 11 с.

2. Пат. 2565671 Рос. Федерация, МПК C08G 77/24, C08G 77/06, C09D 183/08. Разветвленные фторсодержащие кремнийорганические сополимеры, способ их получения и гидрофобное полимерное покрытие на их основе / Музафаров А. М., Солдатов М. А., **Калинина А. А.**, Шереметьева Н. А.,

Демченко Н. В., Серенко О. А. — № 2014122010/04 ; заявл. 30.05.2014 ; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. — 11 с.

3. Пат. 2576311 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06. Способ получения полиорганосилоксанов / Музафаров А. М., **Калинина А. А.**, Темников М. Н., Эльманович И. В., Пигалёва М. А., Жильцов А. С., Галлямов М. О. — № 2014147095/04 ; заявл. 25.11.2014 ; опубл. 27.02.2016, Бюл. № 6. — 10 с.

4. Пат. 2601561 Рос. Федерация, МПК C08G 77/12. Способ получения полиметилгидросилоксанов / Музафаров А. М., Пряхина Т. А., **Калинина А. А.**, Котов В. М., Болдырев К. Л., Молодцова Ю. А., Эльманович И. В., Пигалёва М. А., Галлямов М. О. — № 2015153281/04 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. — 8 с.

5. Пат. 2615507 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов / **Калинина А. А.**, Холодков Д. Н., Мешков И. Б., Пигалева М. А., Эльманович И. В., Молодцова Ю. А., Галлямов М. О., Музафаров А. М. — № 2015153282 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 05.04.2017, Бюл. № 10. — 7 с.

6. Пат. 2697476 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06, C08G 77/44. Способ получения гидроксилсодержащих полиметилсилоксанов / Музафаров А. М., **Калинина А. А.**, Поляков Г. В., Быстрова А. В., Щеголихина О. И. — № 2018147586 ; заявл. 29.12.2018 ; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23. — 7 с. ; заявка РСТ/RU2019/000867 от 29.11.2019.

7. Пат. 2712558 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, B82Y 40/00, C09K 3/10. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И. Б., **Калинина А. А.**, Городов В. В., Музафаров А. М. — № 2019131557 ; заявл. 07.10.2019 ; опубл. 29.01.2020, Бюл. № 4. — 6 с.

8. Пат. 2659077 Рос. Федерация, МПК C08G 77/28. Способ получения гибких силоксановых аэрогелей / Музафаров А. М., Темников М. Н., Кононевич Ю. Н., **Калинина А. А.**, Мешков И. Б., Эльманович И. В., Галлямов

М. О., Бузин М. И., Васильев В. Г., Никифорова Г. Г. — № 2017143635 ; заявл. 13.12.2017 ; опубл. 28.06.2018, Бюл. № 19. — 6 с.

9. Пат. 2766219 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, C07F 7/02, C07F 15/02. Композиции для получения кремнийорганических материалов с эффектом самозалечивания / Борисов К. М., Тарасенков А. Н., **Калинина А. А.**, Быстрова А. В., Меллер М., Музафаров А. М. — № 2020144113 ; заявл. 30.12.2020 ; опубл. 09.02.2022, Бюл. № 4. — 8 с.

10. Пат. 2791684 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Фенилсодержащие наногели и способ их получения / Музафаров А. М., Борисов К. М., Татарина Е. А., **Калинина А. А.**, Василенко Н. Г., Быстрова А. В., Меллер М. — № 2021139967 ; заявл. 30.12.2021 ; опубл. 13.03.2023, Бюл. № 8. — 9 с.

11. Пат. 2797942 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов / Казакова В. В., Василенко Н. Г., **Калинина А. А.**, Яхонтов Н. Г., Горбацевич О. Б., Демченко Н. В., Музафаров А. М. — № 2022135307 ; заявл. 29.12.2022 ; опубл. 13.06.2023, Бюл. № 17. — 9 с.

12. Пат. 2854178 Рос. Федерация, МПК C09J 183/06, C09J 183/07, C08G 77/18, B27N 3/04. Органосилсесквиоксановое связующее для древесно-стружечных плит, способ его получения (варианты) и композиция для получения древесно-стружечных плит / **Калинина А. А.**, Литвинов Е. А., Борисова Д. М., Яхонтов Н. Г., Василенко Н. Г., Музафаров А. М. — № 2024137678 ; заявл. 15.12.2024 ; опубл. 29.12.2025, Бюл. № 1. — 21 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

В завершение диссертации считаю необходимым выразить глубокую признательность тем, без кого выполнение этой работы было бы невозможным.

Прежде всего от всей души благодарю своего Учителя и научного консультанта данной работы, академика Музафарова Азиза Мансуровича, за оказанную честь работать в одной команде, методическую поддержку и наставничество и старшее поколение сотрудников Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров (Василенко Н.Г., Тебенева Н.А., Казакову В.В., Гетманову Е.В., Горбацевич О.Б., Красовского В.Г., Демченко Н.В., Игнатьеву Г.М., Мякушева В.Д), являющих собой научный и духовный фундамент, на котором строится развитие Лаборатории в целом и каждого сотрудника по отдельности.

Благодарю Черкаева Г.В. и Мозолеву А.П. (ИСПМ РАН) за исследование образцов методом спектроскопии ЯМР; Якушина Н.Г. и Демченко Н.В. (ИСПМ РАН) за исследование молекулярно-массовых характеристик полученных продуктов; Красовского В.Г. (ИСПМ РАН) за регистрацию ИК-Фурье спектров; Галлямова М.О. (ИНЭОС РАН) за возможность проведения синтезов в угольной кислоте Таказову Р.У. (ИНЭОС РАН) определение состава продуктов методом элементного анализа; Васильева С.Г. (ИПХФ РАН) за исследования методом твердотельной спектроскопии ЯМР.

Искренне признательна сотрудникам, аспирантам и студентам Лаборатории, принимавшим участие в выполнении эксперимента.

Благодарю весь коллектив Института за взаимопомощь, выручку и возможность работать в дружеской обстановке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Rebrov, E. A. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: Synthesis and properties / E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov // *Heteroatom Chemistry*. – 2006. – Vol. 17, No. 6. – P. 514-541.
- 2 Comb-Like Polymethylsiloxanes. Synthesis, Structure and Properties / M. A. Obrezkova, A. A. Kalinina, I. V. Pavlichenko [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 177–189. – DOI 10.1007/s12633-014-9257-4.
- 3 Polyfunctional branched metallocsiloxane oligomers and composites based on them / N. A. Tebeneva, I. B. Meshkov, A. A. Kalinina [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2018. – Vol. 868. – P. 112–121. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2018.04.011
- 4 Selective formation of 1,5-disodiumoxyhexamethyltrisiloxane in the reaction of dimethylsiloxanes and sodium hydroxide / E. V. Talalaeva, A. A. Kalinina, N. G. Vasilenko [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2020. – Vol. 906. – P. 121050. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2019.121050.
- 5 Synthesis of 1,1,3,3,5,5-hexamethyl-7, 7-diorganocyclotetrasiloxanes and its copolymers / E. V. Talalaeva, A. A. Kalinina, E. V. Chernov [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 1. – DOI 10.3390/polym14010028.
- 6 Polycondensation of alkoxysilanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes / E. V. Egorova, N. G. Vasilenko, N. V. Demchenko [et al.] // *Doklady Chemistry*. – 2009. – Vol. 424, No. 1. – P. 15-18. – DOI 10.1134/S0012500809010042.
- 7 Condensation of methylphenylalkoxysilanes in an active medium as a selective method for synthesis of cyclic or linear methylphenylsiloxanes / A. A. Bychkova (Kalinina), A. M. Muzafarov, F. V. Soskov [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011. – Vol. 60, No. 11. – P. 2384-2389. – DOI 10.1007/s11172-011-0366-6.

8 Получение бензилметилалкоксисиланов и полибензилметил-
силоксановых полимеров на их основе / С. А. Миленин, А. А. Калинина, В. В.
Городов [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2015. – Т.64,
№ 10. – С. 2498–2498. [Synthesis of alkoxybenzylmethylsilanes and
polybenzylmethylsiloxane polymers on their basis / S. A. Milenin, A. A. Kalinina,
V. V. Gorodov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2015. – Vol. 64, No. 10. – P.
2498–2504. – DOI 10.1007/s11172-015-1183-0].

9 Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / A.
Kalinina, N. Strizhiver, N. Vasilenko [et al.] // Silicon. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P.
95–106. – DOI 10.1007/s12633-014-9233-z.

10 Синтез диметилциклосилоксанов в условиях активной среды / А.
А. Калинина, Е. В. Талалаева, А. И. Демченко [и др.] // Известия Академии
наук, Серия химическая. – 2016. – №4. – С. 1013–1019. [Synthesis of
dimethylcyclosiloxanes in the active medium / A. A. Kalinina, E. V. Talalaeva, N.
G. Vasilenko [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P.
1013–1019. – DOI 10.1007/s11172-016-1405-0].

11 Synthesis and properties of MQ resins with phenyl groups in
monofunctional units / К. М. Borisov, А. А. Kalinina, G. V. Cherkaev [et al.] //
Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32, No. 2. – P. 164-166. – DOI
10.1016/j.mencom.2022.03.003.

12 Synthesis of Vinyl-Containing Polydimethylsiloxane in An Active
Medium / A. G. Khmel'nitskaia, А. А. Kalinina, I. B. Meshkov [et al.] // Polymers.
– 2024. – Vol. 16, No. 2. – 257. – DOI 10.3390/polym16020257.

13 Synthesis of Vinyl-Containing MQ Copolymers in Active Medium / А.
Khmel'nitskaia, А. Kalinina, I. Meshkov [et al.] // Polymers. – 2026. – V. 18. – Is. 3.
– 315. – DOI 10.3390/polym18030315.

14 Hydrolytic polycondensation of diethoxydimethylsilane in carbonic
acid / А. А. Kalinina, М. N. Temnikov, А. М. Muzafarov [et al.] // RSC Advances.
– 2015. – Vol. 5, No. 8. – P. 5664-5666. – DOI 10.1039/c4ra13619e.

15 Гидролитическая поликонденсация метилтриалкоксисиланов под давлением / А. А. Калинина, Д. Н. Холодков, И. Б. Мешков [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2016. – № 4. – С. 1104–109. [Hydrolytic polycondensation of methylalkoxysilanes under pressure / A. A. Kalinina, D. N. Kholodkov, I. B. Meshkov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Vol. 65, No. 4. – P. 1104–1109. – DOI 10.1007/s11172-016-1419-7].

16 Некаталитическая гидролитическая поликонденсация диорганодиалкоксисиланов под давлением / А. А. Калинина, А. С. Жильцов, М. А. Пигалева [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2017. – №2. – С. 355–361. [Non-catalytic hydrolytic polycondensation of dialkoxydiorganosilanes under elevated pressure / A. A. Kalinina, A. M. Muzafarov, A. S. Zhiltsov [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66, No. 2. – P. 355–361. – DOI 10.1007/s11172-017-1740-9].

17 Hydrolytic polycondensation of trimethoxymethylsilane under ultrasonic irradiation / N. G. Yakhontov, O. B. Gorbatshevich, A. A. Kalinina [et al.] // Mendeleev Communications. – 2020. – Vol. 30, No. 3. – P. 336–338. – DOI 10.1016/j.mencom.2020.05.025.

18 Гидролитическая поликонденсация метилдиэтоксисилана под давлением / А. А. Калинина, Т. А. Пряхина, Е. В. Талалаева [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71, № 8. – С. 1648-1655. [Hydrolytic polycondensation of diethoxymethylsilane under pressure / A. A. Kalinina, T. A. Pryakhina, E. V. Talalaeva [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71, No. 8. – P. 1648-1655. – DOI 10.1007/s11172-022-3574-3].

19 Synthesis of Multifunctional Oligomethylsilsesquioxanes by Catalyst-Free Hydrolytic Polycondensation of Methyltrimethoxysilane under Microwave Radiation / A. A. Kalinina, O. B. Gorbatshevich, N. G. Yakhontov [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, No. 2. – P. 291. – DOI 10.3390/polym15020291.

20 Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее / А. А. Анисимов, А. В. Арзуманян, А. В. Быстрова, Н. Г. Василенко, М. О. Галлямов, Е. В.

Егорова, А. Б. Зачернюк, А. А. Калинина, Ю. Н. Кононевич, В. М. Котов, И. Б. Мешков, С. А. Миленин, Ю. А. Молодцова, А. М. Музафаров, А. С. Тарасенков, М. Н. Темников, Д. И. Шрагин, И. В. Эльманович; под ред. А. М. Музафарова. – М. : «Перо», 2018. – 308 с. ISBN 978-5-00122-811-0

21 Хананашвили, Л. М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров: учебник для студентов вузов, обучающихся по спец. "Хим. технология высокомолекуляр. соединений" / Л. М. Хананашвили. – М. : Химия, 1998. — 528 с.

22 Donatti, D. A. A Study of the Hydrolysis Pathway in Oxalic Acid Catalyzed Reacting TMOS-Water Mixtures Under Ultrasound Stimulation / D. A. Donatti, D. R. Vollet, A. I. Ruiz // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2000. – Vol. 18, No. 1. – P. 5-9.

23 Donatti, D. A. Calorimetric study of the effect of water quantity on tetramethoxysilane hydrolysis under ultrasound stimulation / D. A. Donatti, D. R. Vollet, A. Ibañez Ruiz // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – Vol. 107, No. 13. – P. 3091-3094.

24 Iwamura, T. Simple and Rapid Eco-friendly Synthesis of Cubic Octamethylsilsesquioxane Using Microwave Irradiation / T. Iwamura, K. Adachi, Y. Chujo // Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 39, No. 4. – P. 354-355.

25 Лезнов, Н. С. Полидиэтилсилоксановые жидкости. V. К вопросу о механизме реакции диэтилдиэтоксисилана с уксусной кислотой / Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов // Журнал общей химии. – 1959. – Т. 29, № 5. – С. 1518-1522.

26 Долгов, Б. Н. Исследования в области алкоксисиланов. VII. Изучение реакции тетраацетоксисилана со спиртами. Синтез тетраалкокси- и алкоксиацетоксисиланов / Б. Н. Долгов, В. П. Давыдова, М. Г. Воронков // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27, № 4. – С. 921-926.

27 Pope, E. J. A. Sol-gel processing of silica. 2. The role of catalyst / E. J. A. Pope, J. D. Mackenzie // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1986. – Vol. 87, No. 1-2. – P. 185-198.

28 Chemical modification of TEOS with acetic acid / A. Campero, R. Arroyo, C. Sanchez, J. Livage // *Ultrastructure processing of advanced ceramics* / ed. by John D. Mackenzie, Donald R. Ulrich. – New York : John Wiley & Sons, 1988. – P. 327-332.

29 De, G. Hydrolysis-condensation reaction of TEOS in presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature / G. De, B. Karmakar, D. Ganguli // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10, No. 10. – P. 2289-2293.

30 Emblem, H. G. Preparation and properties of some acyloxysilanes / H. G. Emblem, K. Hargreaves, C. E. Oxley // *Journal of Applied Chemistry*. – 1968. – Vol. 18, No. 4. – P. 97-99.

31 Парадигма зеленой химии в современном органическом синтезе / С. Г. Злотин, К. С. Егорова, А. А. Калинина [и др.] // *Успехи химии*. – 2023. – Т. 92, № 12. – С. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104. [The green chemistry paradigm in modern organic synthesis / S. G. Zlotin, K. S. Egorova, A. A. Kalinina // *Russ. Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 92, No. 12. – P. RCR5104. – DOI 10.59761/RCR5104].

32 Horváth, I. T. Innovations and green chemistry / I. T. Horváth, P. T. Anastas // *Chemical Reviews*. – 2007. – Vol. 107, No. 6. – P. 2169-2173.

33 Sheldon, R. A. The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability / R. A. Sheldon // *Green Chemistry*. – 2017. – Vol. 19, No. 1. – P. 18-43.

34 Beletskaya, I. P. Organometallic chemistry of transition metals: challenges and prospects for the development of sustainable catalytic processes / I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov // *Chemical Reviews*. – 2022. – Vol. 122, No. 21. – P. 16110-16193.

- 35 Lakhani, P. Support materials impact on green synthesis and sustainable processing via heterogeneous catalysis / P. Lakhani, D. Bhanderi, C. K. Modi // *Discover Catalysis*. – 2024. – Vol. 1, No. 1. – 2.
- 36 Chaudhary, H. R. Recent trends for chemoselectivity modulation in one-pot organic transformations / H. R. Chaudhary, D. M. Patel // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14, No. 42. – P. 31072-31116.
- 37 Upitak, K. One-Pot Catalysis: A Privileged Approach for Sustainable Polymers? / K. Upitak, C. M. Thomas // *Accounts of Chemical Research*. – 2022. – Vol. 55, No. 16. – P. 2168-2179.
- 38 Magnetic nanoparticle-catalysed one-pot multicomponent reactions (MCRs): a green chemistry approach / V. Kasi, M. E. S. Abdelsalam Zaki, H. B. Nabisahebgari [et al.] // *Catalysts*. – 2025. – Vol. 15, No. 9. – 800.
- 39 Li, M. B. Efficient heterogeneous palladium catalysts in oxidative cascade reactions / M. B. Li, J. E. Bäckvall // *Accounts of Chemical Research*. – 2021. – Vol. 54, No. 9. – P. 2275-2286.
- 40 Peterson, G. I. Cascade polymerizations: recent developments in the formation of polymer repeat units by cascade reactions / G. I. Peterson, T. L. Choi // *Chemical Science*. – 2020. – Vol. 11, No. 19. – P. 4843-4854.
- 41 Cascade reactions in chain-growth polymerization / J. Yuan, W. Wang, Z. Zhou, J. Niu // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53, No. 14. – P. 5655-5673.
- 42 Green solvents in organic synthesis / X. F. Wu, Z. Yin, L. N. He, F. Wang. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2024. – 454 p.
- 43 Nechifor, M. Green solvents in polymer synthesis / M. Nechifor, F. Tanasă, C. A. Teacă // *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* / ed. by Altalhi T. – Elsevier, 2023. – P. 51-84.
- 44 Green Synthesis of Polymer Membranes: Green Solvents and Solvent Recovery / D. Stević, R. Kukobat, S. G. Atlagić, S. Popović // *Chemical Engineering & Technology*. – 2026. – Vol. 49, No. 1. – e70157.

- 45 Green fluid—process in the synthesis of nanomaterials from supercritical water and their environmental applications / P. Wang, W. Su, Y. Xing [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 2024. – Vol. 48, No. 35. – P. 15266-15280.
- 46 Application of fluids in supercritical conditions in the polymer industry / K. Tutek, A. Masek, A. Kosmalka, S. Cichosz // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 5. – 729.
- 47 Are supercritical fluids solvents for the future? / Ž. Knez, M. Pantić, D. Cör, Z. Novak, M. K. Hrnčič // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2019. – Vol. 141. – 107532.
- 48 Organosilicone compounds in supercritical carbon dioxide / V. E. Sizov, V. V. Zefirov, M. O. Gallyamov, A. M. Muzafarov // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 12. – 2367.
- 49 Recent advancement in oxidation or acceptorless dehydrogenation of alcohols to valued products using manganese based catalysts / P. Chandra, T. Ghosh, N. Choudhary [et al.] // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2020. – Vol. 411. – 213241.
- 50 TEMPO in chemical transformations: from homogeneous to heterogeneous and from batch to continuous flow systems / H. A. Beejapur, Q. Zhang, K. Hu [et al.] // *ACS Catalysis*. – 2019. – Vol. 9, No. 4. – P. 2777-2830.
- 51 Electrochemistry in organics: a powerful tool for "green" synthesis / Y. H. Budnikova, E. L. Dolengovski, M. V. Tarasov, T. V. Gryaznova // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2024. – Vol. 28, No. 3. – P. 659-676.
- 52 Zhang, Q. Electrochemical polymerization for two-dimensional conjugated polymers / Q. Zhang, H. Dong, W. Hu // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2018. – Vol. 6, No. 40. – P. 10672-10686.
- 53 Ultrasonics in polymer science: applications and challenges / A. R. S. Kumar, A. Padmakumar, U. Kalita [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2023. – Vol. 136. – 101113.

- 54 Bhanvase, B. A. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: A review / B. A. Bhanvase, S. H. Sonawane // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2014. – Vol. 85. – P. 86-107.
- 55 Belkhir, K. Polymer processing under microwaves / K. Belkhir, G. Riquet, F. Becquart // *Advances in Polymer Technology*. – 2022. – Vol. 2022, No. 1. –3961233.
- 56 Starvaggi, J. Microwave-assisted organic synthesis: An eco-friendly method of green chemistry / J. Starvaggi, R. Ettari // *Pharmaceuticals*. – 2025. – Vol. 18, No. 11. – 1692.
- 57 Sharma, N. Microwave-assisted organic synthesis: overview of recent applications / N. Sharma, U. K. Sharma, E. V. Van der Eycken // *Green techniques for organic synthesis and medicinal chemistry* / ed. by Wei Zhang. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2018. – P. 441-468.
- 58 Michelin, C. Photocatalysis applied to organic synthesis – A green chemistry approach / C. Michelin, N. Hoffmann // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2018. – Vol. 10. – P. 40-45.
- 59 Photocatalysis in organic and polymer synthesis / N. Corrigan, S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – Vol. 45, No. 22. – P. 6165-6212.
- 60 Photochemistry for Well-Defined Polymers in Aqueous Media: From Fundamentals to Polymer Nanoparticles to Bioconjugates / K. M. Burrige, T. A. Wright, R. C. Page, D. Konkolewicz // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2018. – Vol. 39, No. 12. – 1800093.
- 61 Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии / Г. А. Абакумов, А. В. Пискунов, В. К. Черкасов [и др.] // *Успехи химии*. – 2018. – Т. 87, № 5. – С. 393-507.
- 62 Muzafarov, A. M. (Monosodiumoxy) Organoalkoxysilanes (Rebrov salts)—polyfunctional monomers for silicone syntheses / A. M. Muzafarov //

Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds / ed. by Robert L. O. – Cambridge : Academic Press, 2016. – P. 179-181.

63 Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems / D. Migulin, E. Tatarinova, I. Meshkov [et al.] // Polymer International. – 2016. – Vol. 65, No. 1. – P. 72-83.

64 Sodium 3-azidopropyldialkoxysilanolate - A versatile route towards new functional 1,2,3-triazole based hyperbranched polyorganoalkoxysiloxanes / D. Migulin, S. Milenin, G. Cherkaev [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 154. – 104648.

65 New approach to the synthesis of polymethylsilsesquioxane dendrimers / K. Boldyrev, E. Tatarinova, I. Meshkov [et al.] // Polymer. – 2019. – Vol. 174. – P. 159-169.

66 New sparse polymethylsiloxane dendrimers / E. Y. Katarzhnova, E. A. E. Tatarinova, G. M. Ignat'eva [et al.] // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31, No. 3. – P. 393-396.

67 New functional metallosiloxanes with partially siloxy substituted metal atom and their use in silicone compositions / A. N. Tarasenkov, N. A. Tebeneva, M. S. Parshina [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 906. – 121034.

68 Эволюция металлоорганосилоксанов / А. А. Анисимов, Е. О. Миняйло, А. Р. Шакирова, О. И. Щеголихина // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2023. – Т. 65, № 2. – С. 245-275.

69 Synthesis of macrocyclic siloxane polyol in carbonic acid / O. I. Shchegolikhina, A. A. Anisimov, M. V. Shchemelinina [et al.] // Macroheterocycles. – 2015. – Vol. 8, No. 2. – P. 193-198.

70 Synthesis of functional derivatives of stereoregular organocyclosilsesquioxanes by thiol-ene addition / Yu. S. Vysochinskaya, A. A.

Anisimov, F. D. Krylov [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2021. – Vols. 954-955. – 122072.

71 Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: Synthesis and properties / Yu. S. Vysochinskaya, A. A. Anisimov, A. S. Peregudov [et al.] // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. – 2019. – Vol. 57, No. 11. – P. 1233-1246.

72 Пат. 2697476 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06, C08G 77/44. Способ получения гидроксилсодержащих полиметилсилоксанов / Музафаров А. М., Калинина А. А., Поляков Г. В., Быстрова А. В., Щеголихина О. И. — № 2018147586 ; заявл. 29.12.2018 ; опубл. 14.08.2019, Бюл. № 23. — 7 с. ; заявка РСТ/RU2019/000867 от 29.11.2019

73 Brook, M. A. New Synthetic Strategies for Structured Silicones Using B(C₆F₅)₃ / M. A. Brook, J. B. Grande, F. Ganachaud // Advances in Polymer Science. – 2010. – Vol. 235. – P. 161-183.

74 Synthesis of structurally precise polysiloxanes via the Piers–Rubinsztajn reaction / X. Chen, M. Yi, S. Wu [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12, No. 2. – 304.

75 A new highly efficient method for the preparation of phenyl-containing siloxanes by condensation of phenylsilanols in liquid ammonia / T. O. Ershova, A. A. Anisimov, F. D. Krylov [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2022. – Vol. 247. – 116916.

76 The use of silanols as initiators for the ROP of hexamethylcyclotrisiloxane in ammonia – from linear functional polymers to silicones of complex structure / E. O. Minyaylo, V. Y. Zubova, E. N. Teplyh [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2025. – Vol. 49, No. 8. – P. 3183-3190.

77 Condensation of α,ω -Oligodimethylsiloxanols in Ammonia: A New Method for the Synthesis of Polydimethylsiloxanes with the Low Content of Cyclosiloxanes / E. O. Minyaylo, T. O. Ershova, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov // ИХЭОС OPEN. – 2022. – Vol. 5, No. 5. – P. 133-137.

78 The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? / I. N. Krizhanovskiy, M. N. Temnikov, Yu. N. Kononevich [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – 3079.

79 Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures / I. N. Krizhanovskiy, M. N. Temnikov, F. V. Drozdov [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2023. – Vol. 8. – P. 1005-1015.

80 Feng, L. Preparation and characterization of silicone rubber cured via catalyst-free aza-Michael reaction / L. Feng, L. Zhou, S. Feng // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6, No. 113. – P. 111648-111656.

81 Bezlepkina, K. A. Azide–alkyne cycloaddition for polydimethylsiloxane chemistry / K. A. Bezlepkina, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov // *Polymer Chemistry*. – 2024. – Vol. 15, No. 48. – P. 4917-4946.

82 Catalytic activity of N-heterocyclic carbenes in ring opening polymerization of cyclic siloxanes / M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato [et al.] // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2007. – Vol. 692, No. 4. – P. 705-708.

83 Ring-opening polymerization of cyclic oligosiloxanes without producing cyclic oligomers / L. Shi, A. Boulegue-Mondiere, D. Blanc [et al.] // *Science*. – 2023. – Vol. 381, No. 6661. – P. 1011-1014.

84 Monitoring of the course of the silanolate-initiated polymerization of cyclic siloxanes. A mechanism for the copolymerization of dimethyl and diphenyl monomers / A. Zlatanovic, D. Radojicic, X. Wan [et al.] // *Macromolecules*. – 2018. – Vol. 51, No. 3. – P. 895-905.

85 Maeda, K. Recent advances on heterogeneous metal catalysts for hydrosilylation of olefins / K. Maeda, K. Motokura // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2020. – Vol. 63, No. 1. – P. 1-9.

86 Platinum-catalyzed reactions between Si–H groups as a new method for cross-linking of silicones / K. V. Deriabin, E. K. Lobanovskaia, A. S. Novikov, R.

M. Islamova // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Vol. 17, No. 22. – P. 5545-5549.

87 bis-Nitrile and bis-dialkylcyanamide platinum (II) complexes as efficient catalysts for hydrosilylation cross-linking of siloxane polymers / R. M. Islamova, M. V. Dobrynin, D. M. Ivanov [et al.] // *Molecules*. – 2016. – Vol. 21, No. 3. – 311.

88 Deriabin, K. V. Catalytic Hydroamination as a Solvent-Free Method for Silicone Materials Obtaining / K. V. Deriabin, V. P. Boyarskiy, R. M. Islamova // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2025. – Vol. 95, No. 10. – P. 3103-3110

89 Optimized synthesis of functional organosilicon monomers and polymers exploiting new types of CuAAC recoverable heterogeneous catalysts / K. A. Bezlepkina, I. I. Belikova, V. A. Aristova [et al.] // *Reaction Chemistry & Engineering*. – 2024. – Vol. 9, No. 2. – P. 448-460.

90 Direct synthesis of alkoxy silanes: current state, challenges and prospects / M. N. Temnikov, I. N. Krizhanovskiy, A. A. Anisimov [et al.] // *Russian Chemical Reviews*. – 2023. – Vol. 92, No. 7. – RCR5081.

91 Rochow, E. G. The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds / E. G. Rochow // *Journal of the American Chemical Society*. – 1945. – Vol. 67, No. 6. – P. 963-965.

92 О механизме реакций образования диалкилдихлорсиланов / С. А. Голубцов, К. А. Андрианов, Р. А. Турецкая, И. В. Трофимова // *Доклады Академии наук СССР*. – 1963. – Т. 151, № 6. – С. 1329-1332.

93 Temnikov, M. N. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxy silanes / M. N. Temnikov, A. S. Zhiltsov, V. M. Kotov [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 69-78.

94 Mechanochemistry – a new powerful green approach to direct synthesis of alkoxy silanes / M. N. Temnikov, A. A. Anisimov, P. V. Zhemchugov [et al.] // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20. – P. 1962-1969.

95 Механохимический способ получения триэтоксисилана / М. Н. Темников, А. А. Анисимов, С. М. Чистовалов [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2019. – Т. 68, № 2. – С. 270-274.

96 Direct synthesis of tetraalkoxysilanes in a high-pressure mechanochemical reactor / I. N. Krizhanovskiy, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // Reaction Chemistry & Engineering. – 2022. – Vol. 7, No. 3. – P. 769-780.

97 Contact Mass in the Direct Synthesis of Alkoxysilanes. Raman Spectroscopy Study / S. S. Bukalov, M. N. Temnikov, I. N. Krizhanovskiy, R. R. Aysin // INEOS OPEN. – 2023. – Vol. 5, No. 4. – P. 102-106.

98 Study of the Effect of Zn, Sn, and Pb Additives on the Direct Mechanochemical Synthesis of Tetramethoxysilane in the Presence of CuCl and CuO Catalysts / I. N. Kryzhanovskii, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63, No. 5. – P. 2153-2166.

99 From silicon to silicones without dimethyldichlorosilane: direct green mechanochemical synthesis of methylmethoxysilanes from silicon and dimethyl ether / I. N. Kryzhanovskii, M. N. Temnikov, A. A. Anisimov [et al.] // Green Chemistry. – 2024. – Vol. 26, No. 11. – P. 6656-6665.

100 Темников, М. Н. Бесхлорный прямой синтез органоалкоксисиланов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 1.4.8. / Темников Максим Николаевич. – Москва, 2025. – 48 с.

101 Toward a New Direct Process: Synthesis of Methylmethoxysilanes from Dimethyl Carbonate and Pentacopper Silicide / J. M. Roberts, V. V. Pushkarev, J. J. Sturm, D. E. Katsoulis // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59, No. 16. – P. 7457-7465.

102 From SiO₂ to alkoxysilanes for the synthesis of useful chemicals / W. S. Putro, V. Y. Lee, K. Sato [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No. 51. – P. 35186-35195.

103 Samorodnova, A. P. Electrochemical approaches to the synthesis of silicon-containing polymers / A. P. Samorodnova, M. N. Khrizanforov, A. A. Zagidullin // *Polymer*. – 2025. – Vol. 317. – 127925.

104 Соколов, Н. Н. Методы синтеза полиорганосилоксанов / Н. Н. Соколов. – Москва : Госхимиздат, 1959. – 197 с.

105 Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) / В. М. Копылов, Л. М. Хананашвили, О. В. Школьник, А. Г. Иванов // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 394-416.

106 Чернышев, Е. А. Химия элементоорганических мономеров и полимеров / Е. А. Чернышев, В. Н. Таланов. – Москва : КолосС, 2011. – 439 с.

107 Жинкин, Д. Я. Кинетика и механизм газофазного гидролиза алкилхлорсиланов / Д. Я. Жинкин, В. И. Иванов, В. И. Черняк // *Журнал общей химии*. – 1982. – Т. 53, № 6. – С. 1320-1323.

108 Андрианов, К. А. Химизм образования органополисилоксанов / К. А. Андрианов, Н. Н. Соколов // *Доклады Академии наук СССР*. – 1952. – Т. 82, № 6. – С. 909-912.

109 Кузнецова, А. Г. Исследование реакции гидролитической конденсации диэтилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана / А. Г. Кузнецова, К. А. Андрианов, Д. Я. Жинкин // *Пластические массы*. – 1962. – Т. 6. – С. 19-22.

110 Voronkov, M. G. The third route to the formation of the Si–O–Si-group and siloxane structures. To siloxanes through silanones / M. G. Voronkov // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1998. – Vol. 557, No. 2. – P. 143-155.

111 Андрианов, К. А. О механизме образования и превращения кремнийорганических полимеров / К. А. Андрианов // *Успехи химии*. – 1955. – Т. 24, № 4. – С. 430-439.

112 Lewis, R. N. Methylphenylpolysiloxanes / R. N. Lewis // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – Vol. 70, No. 3. – P. 1115-1117.

113 Панченко, Б. И. Изучение гидролитической поликонденсации диметилдихлорсилана в среде концентрированной соляной кислоты / Б. И.

Панченко, В. Н. Грубер, А. Л. Клебанский // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1969. – Т. 11, № 2. – С. 438-442.

114 Влияние соляной кислоты на реакцию гидролитической сополиконденсации диметилдихлорсилана с триметилхлорсиланом / В. М. Копылов, С. П. Агашков, В. В. Киреев, М. Е. Крылова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1986. – Т. 28, № 7. – С. 1465-1472.

115 Влияние соляной кислоты на циклообразование при гидролитической поликонденсации дифункциональных органохлорсиланов / В. А. Копылов, С. П. Агашков, Г. В. Сункович, П. Л. Приходько [и др.] // Журнал общей химии. – 1990. – Т. 60, № 9. – С. 2100-2106.

116 Особенности взаимного влияния растворов солей и HCl на согидролиз метилхлорсиланов / В. А. Копылов, С. П. Агашков, Г. В. Сункович, П. Л. Приходько // Журнал общей химии. – 1991. – Т. 61, № 3. – С. 762-769.

117 Иванов, П. В. Роль фазового состояния реакционной системы в процессе гидролитической поликонденсации метилфенилдихлорсилана / П. В. Иванов, Н. И. Гельперин, В. В. Киреев // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 1041-1046.

118 Иванов, П. В. Определение области протекания гидролитической поликонденсации метилфенилдихлорсилана / П. В. Иванов, Н. И. Гельперин // Химическая промышленность. – 1986. – № 3. – С. 14-17.

119 Иванов, П. В. Зона реакции гидролитической поликонденсации органохлорсиланов / П. В. Иванов, Н. И. Гельперин // Химическая промышленность. – 1989. – № 4. – С. 20-24.

120 Иванов, П. В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов (обзор) / П. В. Иванов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 3. – С. 417-444.

121 Чернышев, Е. А. Интермедиаты химической сборки олигоорганосилоксанов в гидролизе органохлорсиланов / Е. А. Чернышев, П.

В. Иванов, Н. И. Голубых // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2001. – № 11. – С. 1909-1919.

122 Голубых, Д. Н. Закономерности химической сборки органосилоксанов в частичном гидролизе диорганодихлорсиланов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.08 / Голубых Дмитрий Николаевич. – Москва, 2002. – 121 с.

123 Иванов, П. В. Теоретические основы технологии гидролитической конденсации органохлорсиланов : дис. ... д-ра хим. наук : 05.17.04 / Иванов Павел Владимирович. – Москва, 1998. – 317 с.

124 Мажорова, Н. Г. Сопоставительный анализ макрокинетических закономерностей гидролиза органохлор- и органоалкоксисиланов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.08 / Мажорова Надежда Гаврииловна. – Москва, 2015. – 133 с.

125 Cameron, J. H. Kinetics of hydrolysis reactions of phenyltrichlorosilane / J. H. Cameron, T. A. Kleinhenz, M. C. Hawley // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. – 1975. – Vol. 14, No. 4. – P. 328-333.

126 Исследование гидролитической активности органохлорсиланов / Т. Н. Сунеканц, Г. Л. Уварова, О. В. Уткин, В. В. Северный // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. 58, № 2. – С. 341-345.

127 Воронков, М. Г. Силоксановая связь / М. Г. Воронков, В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 414 с.

128 Rutz, W. Kondensation von Trimethylsilanol / W. Rutz, D. Lange, H. Kelling // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. – 1985. – Nr. 528. – S. 98-106.

129 Assink, R. A. Sol-Gel kinetics I. Functional group kinetics / R. A. Assink, B. D. Kay // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1988. – Vol. 99, No. 2-3. – P. 359-370.

- 130 Schmidt, H. Principles of hydrolysis and condensation reaction of alkoxy silanes / H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1984. – Vol. 63, No. 1-2. – P. 1-11.
- 131 Колобков, В. С. Исследование гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана водно-этанольной смесью / В. С. Колобков, О. В. Уткин // *Журнал прикладной химии*. – 1981. – Т. 54, № 3. – С. 671-674.
- 132 Андрианов, К. А. Методы элементоорганической химии : Кремний / К. А. Андрианов. – Москва : Наука, 1968. – 703 с.
- 133 Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, К. П. Гриневич [и др.]. – Москва : Химия, 1985. – 264 с.
- 134 Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева ; под общ. ред. М. В. Соболевского. – Москва : Химия, 1975. – 295 с.
- 135 Noll, W. Chemistry and Technology of Silicones / W. Noll. – New York : Academic Press, 2012. – 716 p.
- 136 Brinker, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure / C. J. Brinker // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – Vol. 100, No. 1-3. – P. 31-50.
- 137 Kantor, S. W. The Hydrolysis of Methoxysilanes. Dimethylsilanediol / S. W. Kantor // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – Vol. 75, No. 11. – P. 2712-2714. – DOI 10.1021/ja01107a048.
- 138 Hyde, J. F. Silanol Derivatives of the Dimethyl Substituted Organosilicon Compounds / J. F. Hyde // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – Vol. 75, No. 9. – P. 2166-2167.
- 139 Concentration oscillations in the condensation of organosilanols / P. V. Ivanov, V. I. Maslova, N. G. Bondareva [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 1997. – Vol. 46, No. 12. – P. 2138-2141.

- 140 Мажорова, Н. Г. Закономерности гетерофазного гидролиза метилфенилдиметоксисилана / Н. Г. Мажорова, П. В. Иванов // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8, № 5. – С. 55-60.
- 141 Sprung, M. M. Recent progress in silicone chemistry. I. Hydrolysis of reactive silane intermediates / M. M. Sprung // *Advances in Polymer Science*. – 1958. – Vol. 1. – P. 442-464.
- 142 Osterholtz, F. D. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review / F. D. Osterholtz, E. R. Pohl // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1992. – Vol. 6, No. 1. – P. 127-149.
- 143 Oostendorp, D. J. Kinetics and mechanism of the hydrolysis and alcoholysis of alkoxy silanes / D. J. Oostendorp, G. L. Bertrand, J. O. Stoffer // *Journal of Adhesion Science and Technology*. – 1992. – Vol. 6, No. 1. – P. 171-191.
- 144 Issa, A. A. Kinetics of alkoxy silanes hydrolysis: An empirical approach / A. A. Issa, M. El-Azazy, A. S. Luyt // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, No. 1. – 17624.
- 145 Issa, A. A. Kinetics of alkoxy silanes and organoalkoxy silanes polymerization: a review / A. A. Issa, A. S. Luyt // *Polymers*. – 2019. – Vol. 11, No. 3. – 537.
- 146 Factors contributing to the stability of alkoxy silanes in aqueous solution / B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Menta // *Silanes and Other Coupling Agents* / ed. by K. L. Mittal. – Utrecht : VSP, 1992. – P. 91-104.
- 147 Okumoto, S. Theoretical study of hydrolysis and condensation of silicon alkoxides / S. Okumoto, N. Fujita, S. Yamabe // *Journal of Physical Chemistry A*. – 1998. – Vol. 102, No. 22. – P. 3991-3998.
- 148 Sanchez, J. ²⁹Si NMR Kinetic Study of Tetraethoxy silane and Ethyl-Substituted Ethoxy silane Polymerization in Acidic Conditions / J. Sanchez, S. E. Rankin, A. V. McCormick // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35, No. 1. – P. 117-129.

- 149 Chrzczonowicz, S. Bifunctional silicone monomers--hydrolysis and condensation. III. Hydrolysis of Dialkyl Dimethoxysilanes / S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki // *Roczniki Chemii*. – 1960. – Vol. 34. – P. 1662-1674.
- 150 Hook, R. J. A ²⁹Si NMR study of the sol-gel polymerisation rates of substituted ethoxysilanes / R. J. Hook // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1996. – Vol. 195, No. 1-2. – P. 1-15.
- 151 Sprung, M. M. The Partial Hydrolysis of Methyltri-n-propoxysilane, Methyltriisopropoxysilane and Methyltri-n-butoxysilane / M. M. Sprung, F. O. Guenther // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77, No. 22. – P. 6045-6047.
- 152 Colby, M. W. Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides / M. W. Colby, A. Osaka, J. D. Mackenzie // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1988. – Vol. 99, No. 1. – P. 129-139.
- 153 Bernards, T. N. M. Hydrolysis-condensation processes of the tetraalkoxysilanes TPOS, TEOS and TMOS in some alcoholic solvents / T. N. M. Bernards, M. J. van Bommel, A. H. Boonstra // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1991. – Vol. 134, No. 1-2. – P. 1-13.
- 154 Effects of Temperature and Solvent on the Hydrolysis of Alkoxysilane under Alkaline Conditions / H. Jiang, Z. Zheng, Z. Li, X. Wang // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45, No. 25. – P. 8617-8622.
- 155 Piana, K. Spectroscopic and Chromatographic Investigation of the Hydrolysis and Condensation of [(N,N-Diethylamino)propyl]trimethoxysilane / K. Piana, U. Schubert // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7, No. 10. – P. 1932-1937. – DOI 10.1021/cm00058a026.
- 156 Лезнов, Н. С. Взаимодействие альдегида и ацетона с диэтилдиэтоксисиланом / Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов // *Журнал общей химии*. – 1959. – Т. 29, № 5. – С. 1518-1523.

157 Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media: I. Oligomerization of dimethyldiethoxysilane / V. Bennevault-Celton, O. Maciejak, B. Desmazières, H. Cheradame // *Polymer International*. – 2010. – Vol. 59, No. 1. – P. 43-54.

158 Condensation of alkoxysilanes in alcoholic media: II. Oligomerization of aminopropylmethyldiethoxysilane and co-oligomerization with Dimethyldiethoxysilane / V. Bennevault-Celton, O. Maciejak, B. Desmazières, H. Cheradame // *Polymer International*. – 2010. – Vol. 59, No. 9. – P. 1273-1281.

159 Егорова, Е. В. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде - универсальный метод получения полиорганосилоксанов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Егорова Екатерина Викторовна. – Москва, 2008. – 109 с.

160 Friedel, C. Ueber das intermediäre Anhydrid von Kieselsäure und Essigsäure / C. Friedel, A. Ladenburg // *Annalen der Chemie und Pharmacie*. – 1868. – Vol. 145, No. 2. – P. 174-178.

161 Dearing, A. W. Alkyl Orthosilicates / A. W. Dearing, E. E. Reid // *Journal of the American Chemical Society*. – 1928. – Vol. 50, No. 11. – P. 3058-3062.

162 Compositions and structures of oligosiloxanes forming during the partial acidolysis of $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ / A. G. Ivanov, V. M. Kopylov, V. V. Kireev [et al.] // *Polymer Science. Series B*. – 2015. – Vol. 57, No. 1. – P. 9-15.

163 A MALDI mass spectrometry investigation of the compositions of the products of the partial acidolysis of $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ / A. G. Ivanov, V. M. Kopylov, V. V. Kireev [et al.] // *Polymer Science. Series B*. – 2014. – Vol. 56, No. 1. – P. 49-54.

164 Перспективные технологии получения олигомерных метил(фенил)силоксанов / Н. В. Климова, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко // *Полимерные материалы и технологии*. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 55-62.

165 Использование ацидогидролитической поликонденсации метилфенилалкоксисиланов в синтезе олигометилфенилсилоксанов / П. А.

Стороженко, А. В. Лебедев, А. Г. Иванов [и др.] // Химия и технология органических веществ. – 2017. – № 3. – С. 4-13.

166 Применение метилфенилэтоксисиланов для получения метилфенилсилоксановых жидкостей / И. А. Федосов, А. Г. Иванов, А. В. Лебедев, П. А. Стороженко // Полимерные материалы и технологии. – 2024. – Т. 10, № 1. – С. 52-61.

167 Synthesis of oligoorganosilsesquioxanes via acidohydrolytic polycondensation / N. S. Bredov, E. Y. Shporta, Y. Liu [et al.] // Polymer Science. Series B. – 2013. – Vol. 55, No. 7. – P. 472-477.

168 Modern Approaches to Obtaining Organofunctional Silsesquioxanes / N. S. Bredov, V. V. Kireev, V. A. Polyakov [et al.] // Polymer Science. Series C. – 2023. – Vol. 65, No. 2. – P. 180-195.

169 The influence of conditions of polycondensation in acid medium on the structure of oligosilsesquioxanes with a novel eugenol-containing substituent / A. D. Ageenkov, N. S. Bredov, A. A. Shcherbina [et al.] // Polymers. – 2024. – Vol. 16, No. 20. – 2951.

170 Strategies to Improve the Sustainability of Silicone Polymers / M. A. Brook, Y. Chen // Macromolecules. – 2025. – Vol. 58, No. 8. – P. 3742-3763.

171 Köhler, T. Industrial synthesis of reactive silicones: Reaction mechanisms and processes / T. Köhler, A. Gutacker, E. Mejía // Organic Chemistry Frontiers. – 2020. – Vol. 7, No. 24. – P. 4108-4120.

172 Carmichael, J. B. Dilution effects on dimethylsiloxane ring-chain equilibria / J. B. Carmichael, D. J. Gordon, F. J. Isackson // The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Vol. 71, No. 7. – P. 2011-2015.

173 Brown Jr, J. F. Macrocyclic polydimethylsiloxanes / J. F. Brown Jr, G. M. Slusarczuk // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – Vol. 87, No. 4. – P. 931-932.

174 Rubinsztajn, S. Condensation of model linear siloxane oligomers possessing silanol and silyl chloride end groups. The mechanism of silanol silylation

by a chlorosilane in the presence of neutral nucleophiles / S. Rubinsztajn, M. Cypryk, J. Chojnowski // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1989. – Vol. 367, No. 1-2. – P. 27-37.

175 Mark, J. *Inorganic Polymers* / J. Mark, R. West, H. Allcock. – Englewood Cliffs : Prentice-Hall, 1992. – 338 p.

176 Babu, G. N. Poly(dimethylsiloxane-co-diphenylsiloxanes): synthesis, characterization, and sequence analysis / G. N. Babu, S. S. Christopher, R. A. Newmark // *Macromolecules*. – 1987. – Vol. 20, No. 11. – P. 2654-2659.

177 Controlled cationic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane / G. Toskas, M. Moreau, M. Masure, P. Sigwalt // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, No. 14. – P. 4730-4736.

178 Synthesis of Low-Molecular-Weight Oligodimethylsiloxanes in an Active Medium / A. A. Trishina, E. V. Talalaeva, A. A. Kalinina, A. M. Muzafarov // *INEOS OPEN*. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 75-76. – DOI 10.32931/io2431a.

179 Пат. 2315781 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C07F 7/21. Непрерывный способ получения гидролизата диметилдихлорсилана / Ершов О. Л., Жигалин Г. Я., Кочурков А. А., Поливанов А. Н., Стороженко П. А. — № 2006130436/04 ; заявл. 24.08.2006 ; опубл. 27.01.2008, Бюл. № 3. — 8 с.

180 Лезнов, Н. С. Полидиэтилсилоксановые жидкости. III. Действие карбоновых кислот на диэтилдиэтоксисилан / Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов // *Журнал общей химии*. – 1959. – Т. 29, № 5. – С. 1508-1514.

181 Лезнов, Н. С. Полидиэтилсилоксановые жидкости. V. К вопросу о механизме реакции диэтилдиэтоксисилана с уксусной кислотой / Н. С. Лезнов, Л. А. Сабун, К. А. Андрианов // *Журнал общей химии*. – 1959. – Т. 29, № 5. – С. 1518-1522.

182 Gallaher, T. N. The esterification of trifluoroacetic acid / T. N. Gallaher, D. A. Gaul, S. Schreiner // *Journal of Chemical Education*. – 1996. – Vol. 73, No. 5. – P. 465-467.

183 Пат. 996646 Великобритания, МПК C08G 77/00. Organosiloxane composition / Dow Corning Corporation. — № GB33308/63 ; заявл. 22.08.1963 ; опубл. 30.06.1965..

184 Пат. 6258914 США, МПК C08G 77/00, C08K 5/00. Siloxane oligomers by phase transfer catalysis / S. H. C. Huang, H. E. Petty, F. D. Osterholtz ; заявитель и патентообладатель General Electric Co. — № 09/418,658 ; заявл. 15.10.1999 ; опубл. 10.07.2001.

185 Пат. 2507217 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C07F 7/21. Способ получения олигоорганосилоксанов / Ефремова Н. В., Мажорова Н. Г., Иванов П. В. ; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственная фирма «МИКС». — № 2012155631/04 ; заявл. 21.12.2012 ; опубл. 20.02.2014, Бюл. № 5. — 6 с..

186 Пат. 2556213 Рос. Федерация, МПК C07F 7/21, C08G 77/08. Способ получения олигоорганосилоксанов / Иванов П. В., Мажорова Н. Г., Титенок Е. Н., Ефремова Н. В. ; заявитель и патентообладатель ООО «Научно-производственная фирма «МИКС». — № 2014107509/04 ; заявл. 27.02.2014 ; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 19. — 8 с.

187 Пат. 2513022 Рос. Федерация, МПК C07F 7/21, C08G 77/08. Способ получения олигоорганосилоксанов / Жигалин Г. Я., Ершов О. Л., Кочурков А. А. [и др.] ; заявитель и патентообладатель ФГУП «ГНИИХТЭОС». — № 2013105639/04 ; заявл. 11.02.2013 ; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11. — 8 с.

188 Ring-opening polymerization (ROP) and catalytic rearrangement as a way to obtain siloxane mono-and telechelics, as well as well-organized branching centers: History and prospects / K. A. Bezlepkina, S. A. Milenin, N. G. Vasilenko, A. M. Muzafarov // Polymers. – 2022. – Vol. 14, No. 12. – 2408.

189 Practical Application of Selected Functional Organosilicone Polymers / V. I. Nedel'kin, A. V. Nedel'kin, B. A. Izmailov [et al.] // Polymer Science, Series C. – 2023. – Vol. 65, No. 1. – P. 162-172.

190 Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton / A. Zhang, M. Chen, C. Du [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2013. – Vol. 5, No. 20. – P. 10201-10206.

191 Friction and wear protection performance of synthetic siloxane lubricants / T. J. Zolper, A. Seyam, Z. Li [et al.] // *Tribology Letters*. – 2013. – Vol. 51, No. 3. – P. 365-376.

192 Soft-tribology: Lubrication in a compliant PDMS–PDMS contact / J. H. H. Bongaerts, K. Fourtouni, J. R. Stokes // *Tribology International*. – 2007. – Vol. 40, No. 10-12. – P. 1531-1542.

193 Owen, M. J. Silicone hydrophobicity and oleophilicity / M. J. Owen // *Silicon*. – 2017. – Vol. 9, No. 5. – P. 651-655.

194 Liu, J. One-step synthesis of a durable and liquid-repellent poly(dimethylsiloxane) coating / J. Liu, Y. Sun, X. Zhou [et al.] // *Advanced Materials*. – 2021. – Vol. 33, No. 23. – 2100237.

195 Park, E. J. Hydrophobic polydimethylsiloxane (PDMS) coating of mesoporous silica and its use as a preconcentrating agent of gas analytes / E. J. Park, Y. K. Cho, D. H. Kim [et al.] // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30, No. 34. – P. 10256-10262.

196 Senzai, T. Fast hydrophobicity recovery of the surface-hydrophilic poly(dimethylsiloxane) films caused by rechemisorption of dimethylsiloxane derivatives / T. Senzai, S. Fujikawa // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35, No. 30. – P. 9747-9752.

197 Zhang, H. Anti-fouling coatings of poly(dimethylsiloxane) devices for biological and biomedical applications / H. Zhang, M. Chiao // *Journal of Medical and Biological Engineering*. – 2015. – Vol. 35, No. 2. – P. 143-155.

198 Modification strategy of siloxane antifouling coating: adhesion strength, static antifouling, and self-healing properties / T. Wang, S. Chen, H. Feng [et al.] // *Surface Science and Technology*. – 2023. – Vol. 1, No. 1. – 28.

199 Jha, B. K. Silicone antifoam performance: correlation with spreading and surfactant monolayer packing / B. K. Jha, S. P. Christiano, D. O. Shah // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, No. 26. – P. 9947-9954.

200 Foaming of oils: Effect of poly(dimethylsiloxanes) and silica nanoparticles / J. Chen, X. Huang, L. He, X. Luo // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4, No. 4. – P. 6502-6510.

201 Silicones in Cosmetics / E. V. Ivanova, E. O. Minyaylo, M. N. Temnikov [et al.] // *Polymer Science, Series B*. – 2023. – Vol. 65, No. 5. – P. 578-594.

202 Chruściel, J. J. Most Important Biomedical and Pharmaceutical Applications of Silicones / J. J. Chruściel // *Materials*. – 2025. – Vol. 18, No. 11. – P. 2561.

203 Shank, P. D. Safety Assessment of Dimethicone, Methicone, and Substituted-Methicone Polymers, as Used in Cosmetics / P. D. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder. – Washington, DC : *Cosmetic Ingredient Review*, 2020. – 72 p.

204 Калинина, А. А. Поликонденсация диорганодиаалкоксисиланов в активной среде : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Калинина Александра Александровна. – Москва, 2013. – 121 с.

205 Исследование возможности получения товарных полиэтилсилоксановых жидкостей методом гидролитической поликонденсации смеси этилэтоксисиланов в активной среде безводной уксусной кислоты / В. В. Прохорцев, П. А. Стороженко, А. А. Калинина [и др.] // *Химическая промышленность сегодня*. – 2018. – № 2. – С. 15–21.

206 Synthesis of diethoxy(phenyl)silane and its polycondensation in acetic acid / S. A. Milenin, A. A. Kalinina, N. V. Demchenko [et al.] // *Russian Chemical Bulletin*. – 2013. – Vol. 62, No. 3. – P. 705-709.

207 Пат. 2565674 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Полиметилбензилсилоксаны и способ их получения / Музафаров А. М.,

Миленин С. А., Калинина А. А., Василенко Н. Г.— № 2014122008/04 ; заявл. 30.05.2014 ; опубл. 20.10.2015, Бюл. № 29. — 11 с.

208 Talalaeva, E. V. Synthesis of Cyclic Oligomethylphenylsiloxanes in an Active Medium / E. V. Talalaeva, A. A. Kalinina, A. M. Muzafarov // *INEOS OPEN*. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 63–65. – DOI 10.32931/io2427a

209 Organosilicon Polymers. IV. Infrared Studies on Cyclic Disubstituted Siloxanes / C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Currie, M. J. Hunter // *Journal of the American Chemical Society*. – 1948. – Vol. 70, No. 11. – P. 3758-3764.

210 Preparation of hexaphenylcyclotrisiloxane by the reaction of hexaphenyldichlorosilane with zinc oxide / T. Takiguchi, M. Sakurai, T. Kishi [et al.] // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1960. – Vol. 25, No. 2. – P. 310-311.

211 Hexa-n-alkylcyclotrisiloxanes—synthesis, melting behaviour and polymerization / G. J. Out, H. A. Klok, M. Möller, D. Oelfin // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – Vol. 196, No. 1. – P. 195-210.

212 Hedden, R. C. Mechanical properties and swelling behavior of end-linked poly(diethylsiloxane) networks / R. C. Hedden, H. Saxena, C. Cohen // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, No. 23. – P. 8676-8684.

213 Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, K. A. Bezlepkina [et al.] // *Macromolecules*. – 2021. – Vol. 54, No. 6. – P. 2921-2935.

214 Environment friendly process toward functional Polyorganosiloxanes with different chemical structures through CuAAC reaction / K. A. Bezlepkina, S. N. Ardabevskaia, K. S. Klokova [et al.] // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2022. – Vol. 4, No. 9. – P. 6770-6783.

215 Bezlepkina, K. A. Azide–alkyne cycloaddition for polydimethylsiloxane chemistry / K. A. Bezlepkina, S. A. Milenin, A. M. Muzafarov // *Polymer Chemistry*. – 2024. – Vol. 15, No. 48. – P. 4917-4946.

216 Brown Jr, J. F. Macrocyclic polydimethylsiloxanes / J. F. Brown Jr, G. M. Slusarczuk // Journal of the American Chemical Society. – 1965. – Vol. 87, No. 4. – P. 931-932.

217 Пат. 2456308 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/16. Способ получения линейных полидиметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами поликонденсацией диметилдиалкоксисиланов в активной среде / Музафаров А. М., Бычкова (Калинина) А. А., Василенко Н. Г., Демченко Н. В., Кондракова Н. Н. — № 2012102900/04 ; заявл. 27.01.2012 ; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. — 9 с.

218 Хмельницкая, А. Г. Синтез поли(диметил)-(метилвинил)силоксанов в активной среде, их модификация тиолами и композиции на их основе : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.7 / Хмельницкая Алина Гайфетдиновна. – Москва, 2025. – 154 с.

219 Czerwinski, W. K. Improved Increments for Characterization of Comonomer Sequencing in Binary Copolymers / W. K. Czerwinski // Polymer. – 1997. – Vol. 38, No. 6. – P. 1381-1385.

220 Study of Anionic Copolymerization of α,ω -Bis(Trimethylsiloxy) Polydimethylsiloxane with Organocyclosiloxanes / D. Shragin, V. Kopylov, P. Ivanov [et al.] // Polymer Science. Series A. – 2007. – Vol. 49, No. 4. – P. 381-387.

221 Synthesis and high temperature chemistry of methylsilsesquioxane polymers produced by titanium-catalyzed redistribution of methylhydrido-oligo- and polysiloxanes / R. M. Laine, J. A. Rahn, K. A. Youngdahl [et al.] // Chemistry of Materials. – 1990. – Vol. 2, No. 4. – P. 464-472.

222 Multifunctional polymethylsilsesquioxane (PMSQ) surfaces prepared by electrospinning at the sol–gel transition: Superhydrophobicity, excellent solvent resistance, thermal stability and enhanced sound absorption property / H. Xiang, L. Zhang, Z. Wang [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2011. – Vol. 359, No. 1. – P. 296-303.

223 Pore structure of modified cyclic silsesquioxane thin films made porous using a cyclodextrins-based porogen / J. H. Yim, M. R. Baklanov, D. W. Gidley [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, No. 26. – P. 8953-8959.

224 Abe, Y. Preparation and properties of flexible thin films by acid-catalyzed hydrolytic polycondensation of methyltrimethoxysilane / Y. Abe, H. Hatano, T. Gunji // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – Vol. 33, No. 4. – P. 751-754.

225 Preparation and properties of polysilsesquioxanes. Function and characterization of coating agents and films / Y. Abe, K. Kagayama, N. Takamura [et al.] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 261, No. 1-3. – P. 39-51.

226 Abe, Y. Oligo- and polysiloxanes / Y. Abe, T. Gunji // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol. 29, No. 3. – P. 149-182.

227 А.с. 55899 СССР, МПК С07F 7/18. Способ получения кремнийорганических соединений / К. А. Андрианов. — № 13214 ; заявл. 27.12.1937 ; опубл. 30.11.1938. — 2 с.

228 Пат. H05-125187 Япония, МПК С07F 7/21, С08G 77/08. Способ получения циклических силоксанов / Мацуи Ф., Намба Ё., Канэко Н. ; заявитель и патентообладатель Showa Denko К.К. — № JP19910221898 ; заявл. 02.09.1991 ; опубл. 21.05.1993.

229 Arkhireeva, A. Synthesis of sub-200 nm silsesquioxane particles using a modified Stöber sol-gel route / A. Arkhireeva, J. N. Hay // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003. – Vol. 13, No. 12. – P. 3122-3127.

230 Preparation and characterization of surface-functionalized polysilsesquioxane hard spheres in aqueous medium / S. Sankaraiah, J. M. Lee, J. H. Kim, S. W. Choi // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41, No. 16. – P. 6195-6204.

231 Iron-containing polymethylsilsesquioxane hydrogels as polymer bases for sorbents of hydrogen sulfide from environment / I. B. Meshkov, N. G.

Mazhorova, A. A. Kalinina [et al.] // INEOS OPEN. – 2019. – Vol. 2, No. 4. – P. 140–144. – DOI 10.32931/іо1920а.

232 Evolution of Methylsilsesquioxane: From Hydrolytic Polycondensation Product to Xerogel / I. B. Meshkov, N. G. Mazhorova, A. A. Kalinina [et al.] // Polymers. – 2025. – Vol. 17, No. 3. – P. 279. – DOI 10.3390/polym17030279.

233 Silsesquioxanes / R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95, No. 5. – P. 1409-1430.

234 Андрианов, К. А. О гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана / К. А. Андрианов, Т. В. Васильева, Б. И. Дьяченко // Известия Академии наук СССР. Серия химическая. – 1973. – Т. 22, № 1. – С. 76-79.

235 Пат. 4399266 США, МПК C08G 77/06, C07F 7/21. Process for producing siloxane oligomers / Matsumura Y., Nozue I., Tomomitsu O., Ukachi T., Suminoe T. ; заявитель и патентообладатель Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. — № 06/353,811 ; заявл. 02.03.1982 ; опубл. 16.08.1983.

236 Николай Семенович Лезнов: биография и вклад в развитие науки / Н. С. Китаева, Ю. М. Ширякина, Р. Р. Мухаметов, Р. О. Шитов // Труды ВИАМ. – 2021. – № 7 (101). – Ст. 12.

237 Fluoride catalyzed rearrangements of polysilsesquioxanes, mixed Me, vinyl T8, Me, vinyl T10 and T12 cages / M. Ronchi, S. Sulaiman, N. R. Boston, R. M. Laine // Applied Organometallic Chemistry. – 2010. – Vol. 24, No. 8. – P. 551-557.

238 Synthesis and structure characterization of ladder-like polymethylsilsesquioxane (PMSQ) by isolation of stereoisomer / H. S. Lee, S. S. Choi, K. Y. Baek [et al.] // European Polymer Journal. – 2012. – Vol. 48, No. 6. – P. 1073-1081.

239 Музафаров, А. М. Объемнорастущие полиорганосилоксаны. Возможности молекулярного конструирования в высокофункциональных

системах / А. М. Музафаров, Е. А. Ребров, В. С. Папков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 7. – С. 1596-1612.

240 Densely Cross-Linked Polysiloxane Nanogels / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Kazakova, A. I. Demchenko // INEOS OPEN. – 2020. – Vol. 3, No. 4. – P. 118-132. – DOI 10.32931/io2022r.

241 Синтез фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и их применение для получения стабильных гидрофобных покрытий на основе эпоксидной смолы / М. А. Солдатов, Н. А. Шереметьева, А. А. Калинина [и др.] // Известия Академии наук, Серия химическая. – 2014. – №1. – С. 267–272. [Synthesis of fluorine-containing organosilicon copolymers and their use for the preparation of stable hydrophobic coatings based on the epoxy binder / M. A. Soldatov, N. A. Sheremetéva, A. A. Kalinina [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2014. – Vol. 63, No. 1. – P. 267–272. – DOI 10.1007/s11172-014-0422-0].

242 Пат. 2565671 Российская Федерация, МПК С 08 G 77/24, С 08 G 77/06, С 09 D 183/08. Разветвленные фторсодержащие кремнийорганические сополимеры, способ их получения и гидрофобное полимерное покрытие на их основе / Музафаров А. М., Солдатов М. А., Калинина А. А., Шереметьева Н. А., Демченко Н. В., Серенко О. А. – № 2014122010/04 ; заявл. 30.05.2014; опубл. 20.10.2015, Бюл. №29. – 11 с. / ил.

243 Multifunctional hydrophobic coatings based on siloxane polymers with branched perfluoroalkyl substituents: Fast, simple and ecologically safe synthesis in active media / F. V. Drozdov, A. L. Krapivko, A. A. Kalinina [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – Vol. 921. – 121398. – DOI 10.1016/j.jorganchem.2020.121398.

244 Yilgör, I. Telechelic Siloxane Oligomers: Versatile Starting Materials for Novel Polymers and Applications / I. Yilgör // Silicon Compounds: Silanes and Silicones / ed. by B. Arkles, G. Larson. – 3rd ed. – Morrisville : Gelest, 2013. – P. 453-468.

- 245 Novel cross-linked luminescent silicone composites based on reactive nanostructured organosilicon luminophores / M. S. Skorotetcky, O. V. Borshchev, N. M. Surin [et al.] // *Silicon*. – 2015. – Vol. 7, No. 2. – P. 191-200.
- 246 Kamino, B. A. The use of siloxanes, silsesquioxanes, and silicones in organic semiconducting materials / B. A. Kamino, T. P. Bender // *Chemical Society Reviews*. – 2013. – Vol. 42, No. 12. – P. 5119-5130.
- 247 Silicone materials for flexible optoelectronic devices / A. S. Miroshnichenko, V. Neplokh, I. S. Mukhin, R. M. Islamova // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, No. 24. – 8731.
- 248 Steinbrück, N. Platinum free thermally curable siloxanes for optoelectronic application—synthesis and properties / N. Steinbrück, S. Pohl, G. Kickelbick // *RSC Advances*. – 2019. – Vol. 9, No. 4. – P. 2205-2216.
- 249 Steinbrück, N. Perylene polyphenylmethylsiloxanes for optoelectronic applications / N. Steinbrück, G. Kickelbick // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2019. – Vol. 57, No. 16. – P. 1062-1073.
- 250 Making silicone rubber highly resistant to bacterial attachment using thiol-ene grafting / E. P. Magennis, A. L. Hook, P. Williams, M. R. Alexander // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8, No. 45. – P. 30780-30787.
- 251 Robeyns, C. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “Augmented Review” / C. Robeyns, L. Picard, F. Ganachaud // *Progress in Organic Coatings*. – 2018. – Vol. 125. – P. 287-315.
- 252 Rheological and Rheokinetic Properties of Compositions Based on a Butyl Rubber, an MQ Copolymer, and Polymethylsilsesquioxane / M. V. Mironova, I. B. Meshkov, A. A. Shabeko [et al.] // *INEOS OPEN*. – 2020. – Vol. 3, No. 1. – P. 29-34.
- 253 Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin / D. Chen, F. Chen, X. Hu [et al.] // *Composites Science and Technology*. – 2015. – Vol. 117. – P. 307-314.

254 Preparation and property study of organosilicon antisticking coatings / Y. Zhu, B. Cao, J. Zhang [et al.] // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 2020. – 6278309.

255 Zeng, Y. UV-cured silicone pressure-sensitive adhesive with adjustable adhesion and viscoelastic properties via thiol-ene chemistry / Y. Zeng, J. Xia // *Progress in Organic Coatings*. – 2024. – Vol. 194. – 108545.

256 Study on the Influencing Factors of Rheological Properties of Silicone Pressure-Sensitive Adhesive / Y. Xu, Q. Wang, Q. Li [et al.] // *Silicone Material*. – 2025. – Vol. 39, No. 5.

257 Suppression effect and mechanism of amine-containing MQ silicone resin on the tracking and erosion resistance of silicone rubber / Y. Zhang, X. Zeng, X. Lai [et al.] // *ACS Omega*. – 2017. – Vol. 2, No. 8. – P. 5111-5121.

258 Powdered MQ resin–platinum complexes and their use as silicone-soluble hydrosilylation cure catalysts / L. N. Lewis, J. H. Wengrovius, T. B. Burnell, J. D. Rich // *Chemistry of Materials*. – 1997. – Vol. 9, No. 3. – P. 761-765.

259 Processes in the $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ –Solvent Systems. Part 2: Methylvinylsiloxane Solutions / N. V. Klimova, A. G. Ivanov, A. V. Lebedev, P. A. Storozhenko // *Doklady Chemistry*. – 2022. – Vol. 506, No. 2. – P. 216-222.

260 Tatarinova, E. Synthesis and properties of MQ copolymers: Current state of knowledge / E. Tatarinova, N. Vasilenko, A. Muzafarov // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22, No. 10. – 1768.

261 Toward structural regulation and characterization of MQ silicone resins / G. H. Zhou, Q. Zhang, D. Han, Q. Fu // *Polymer*. – 2024. – Vol. 305. – 127196.

262 Мешков, И. Б. Полиметилсилоксановые наногели и композиты на их основе : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.7 / Мешков Иван Борисович. – Москва, 2024. – 147 с.

263 Пат. 2791684 Рос. Федерация, МПК C08G 77/04, C08G 77/06. Фенилсодержащие наногели и способ их получения / Музафаров А. М., Борисов К. М., Татаринова Е. А., Калинина А. А., Василенко Н. Г., Быстрова

А. В., Меллер М. — № 2021139967 ; заявл. 30.12.2021 ; опубл. 13.03.2023, Бюл. № 8. — 9 с.

264 Molecular liquids formed by nanoparticles / A. Ya. Malkin, M. Yu. Polyakova, A. V. Subbotin [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 286. – 110852.

265 Viscosity and viscoelasticity of liquid nanoparticles with polymeric matrix / A. Ya. Malkin, M. Yu. Polyakova, A. V. Andrianov [et al.] // *Physics of Fluids*. – 2019. – Vol. 31, No. 8. – 082005.

266 Synthesis of Nonfunctional Zirconium Siloxanes and Their Use as Modifying Agents for Polymethylphenylsiloxane Oils / N. G. Mazhorova, A. N. Tarasenkov, A. A. Kalinina // *ИНЭОС OPEN*. – 2025. – V. 8, No. 4. – 188–192. – DOI 10.32931/io2567a.

267 New principles of polymer composite preparation. Mq copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, V. V. Gorodov [et al.] // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13, No. 17. – 2848 – DOI 10.3390/polym13172848.

268 True Molecular Composites: Unusual Structure and Properties of PDMS-MQ Resin Blends / A. V. Bakirov, S. V. Krashennnikov, A. A. Kalinina [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, No. 1. – P. 48. – DOI 10.3390/polym15010048.

269 Пат. 2712558 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, B82Y 40/00, C09K 3/10. Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана / Мешков И. Б., Калинина А. А., Городов В. В., Музафаров А. М. — № 2019131557 ; заявл. 07.10.2019 ; опубл. 29.01.2020, Бюл. № 4. — 6 с.

270 Methylphenylsiloxane MQ Nanogels as Viscosity Regulators for Liquid Sealing Compositions / I. B. Meshkov, A. A. Kalinina, N. G. Mazhorova [et al.] // *INEOS OPEN*. – 2023. – Vol. 6, No. 3. – P. 86–90. – DOI 10.32931/io2315a.

271 Полидиметилсилоксановые покрытия с эффектом самозалечивания / К. М. Борисов, Е. С. Бокова, А. А. Калинина [и др.] // *Пластические массы*. – 2017. – № 11–12. – С. 43–48.

272 Самозалечивание пленок на основе полидиметилсилоксана сшитого частично фенилсилоксизамещенными металлосилоксанами / Борисов К.М., Бокова Е.С., Калинина А.А. [и др.] // Вестник технологического университета. – 2020. – Т.23. – №5. – С. 49–52.

273 Пат. 2766219 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, C07F 7/02, C07F 15/02. Композиции для получения кремнийорганических материалов с эффектом самозалечивания / Борисов К. М., Тарасенков А. Н., Калинина А. А., Быстрова А. В., Меллер М., Музафаров А. М. — № 2020144113 ; заявл. 30.12.2020 ; опубл. 09.02.2022, Бюл. № 4. — 8 с.

274 Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin / D. Chen, F. Chen, X. Hu [et al.] // Composites Science and Technology. – 2015. – Vol. 117. – P. 307-314.

275 Материалы и конструкции диэлектрических эластомерных актюаторов / И. В. Безсуднов, А. Г. Хмельницкая, А. А. Калинина, С. А. Пономаренко // Успехи химии. – 2023. – Т. 92, № 2. – RCR5070. – DOI 10.57634/RCR5070. [Dielectric elastomer actuators: Materials and design / Bezsudnov, I. V. E., Khmel'nitskaia, A. G., Kalinina, A. A., Ponomarenko, S. A. // Russ. Chem. Rev. – 2023. – V. 92. – Is. 2.]

276 PDMS/MQ composites as promising materials for dielectric elastomer actuators / A. G. Khmel'nitskaia, G. S. Ghazaryan, A. A. Kalinina [et al.] // ИНЭОС OPEN. – 2025. – Vol. 8, No. 4. – P. 184–187. – DOI 10.32931/io2570a

277 Пат. 2659077 Рос. Федерация, МПК C08G 77/28. Способ получения гибких силоксановых аэрогелей / Музафаров А. М., Темников М. Н., Кононевич Ю. Н., Калинина А. А., Мешков И. Б., Эльманович И. В., Галлямов М. О., Бузин М. И., Васильев В. Г., Никифорова Г. Г. — № 2017143635 ; заявл. 13.12.2017 ; опубл. 28.06.2018, Бюл. № 19. — 6 с

278 Clifford, T. Fundamentals of Supercritical Fluids / T. Clifford. – Oxford : Oxford University Press, 1999. – 224 p.

279 Кремнийорганические соединения в сверхкритическом диоксиде углерода: синтез, полимеризация, модификация, получение новых материалов / М. А. Пигалёва, И. В. Эльманович, М. Н. Темников [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58, № 3. – С. 191-230.

280 Chemical Recycling of High-Molecular-Weight Organosilicon Compounds in Supercritical Fluids / I. V. Elmanovich, V. E. Sizov, A. A. Kalinina [et al.] // Polymers. – 2022. – Vol. 14, No. 23. – P. 5170. – DOI 10.3390/polym14235170.

281 Supercritical Fluids / ed. by E. Kiran, J. M. H. L. Sengers. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1994. – 850 p. – DOI 10.1007/978-94-015-8295-7.

282 Kirby, C. F. Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluid Solvents / C. F. Kirby, M. A. McHugh // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99, No. 2. – P. 565-602.

283 Arai, Y. Supercritical Fluids: Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications / Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi. – Berlin : Springer, 2002. – 448 p.

284 Study on the optimization of silicone copolymer synthesis and the evaluation of its thickening performance / Q. Li, Y. Wang, Q. Li [et al.] // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8, No. 16. – P. 8770-8778.

285 Phase behaviour of the two binary systems formed by CO₂ and the silane precursors N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline or (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane / Y. Sánchez-Vicente, O. Alonso-Pastor, C. Pando, A. Cabañas // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – Vol. 103. – P. 152-156.

286 Sanli, D. Silylation from supercritical carbon dioxide: a powerful technique for modification of surfaces / D. Sanli, C. Erkey // Journal of Materials Science. – 2015. – Vol. 50, No. 22. – P. 7159-7181.

287 Зилфикаров, И. Н. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами / И. Н. Зилфикаров, В.

А. Челомбитько, А. М. Алиев ; под ред. В. А. Челомбитько. – Пятигорск : ПГФА, 2007. – 244 с.

288 Сверхкритическая флюидная хроматография / под ред. Р. Смита. – Москва : Мир, 1991. – 280 с.

289 Гумеров, Ф. М. Суб- и сверхкритические флюиды в процессах переработки полимеров / Ф. М. Гумеров, А. Н. Сабирзянов, Г. И. Гумерова. – Казань : ФЭН, 2000. – 328 с.

290 Brignole, E. A. Phase Equilibrium Engineering / E. A. Brignole, S. Pereda. – Amsterdam : Elsevier, 2013. – (Supercritical Fluid Science and Technology ; vol. 3). – 368 p.

291 A biphasic H₂O/CO₂ system as a versatile reaction medium for organic synthesis / M. A. Pigaleva, I. V. Elmanovich [et al.] // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, No. 128. – P. 103573-103608.

292 Spycher, N. CO₂-H₂O mixtures in the geological sequestration of CO₂. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100°C and up to 600 bar / N. Spycher, K. Pruess, J. Ennis-King // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – Vol. 67, No. 16. – P. 3015-3031.

293 Wiebe, R. The Binary System Carbon Dioxide-Water under Pressure / R. Wiebe // Chemical Reviews. – 1941. – Vol. 29, No. 3. – P. 475-481

294 Balaban, M. O. Dense Phase Carbon Dioxide: Food and Pharmaceutical Applications / M. O. Balaban, G. Ferrentino. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2012. – 270 p.

295 M. A. Formation of Easy-to-Recover Polystyrene-block-Poly(4-vinylpyridine) Micelles Decorated with Pd Nanoparticles in Solutions of Self-Neutralizing Carbonic Acid / M. A. Pigaleva, M. V. Bulat, G. N. Bondarenko [et al.] // ACS Macro Letters. – 2015. – Vol. 4, No. 6. – P. 661-664.

296 Niemeyer, E. D. The pH within PFPE reverse micelles formed in supercritical CO₂ / E. D. Niemeyer, F. V. Bright // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Vol. 102, No. 8. – P. 1474-1478.

297 Gaining pH-control in water/carbon dioxide biphasic systems / C. Roosen, M. Ansorge-Schumacher, T. Mang [et al.] // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9, No. 5. – P. 455-458.

298 Пат. 2576311 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06. Способ получения полиорганосилоксанов / Музафаров А. М., Калинина А. А., Темников М. Н., Эльманович И. В., Пигалёва М. А., Жильцов А. С., Галлямов М. О. — № 2014147095/04 ; заявл. 25.11.2014 ; опубл. 27.02.2016, Бюл. № 6. — 10 с.

299 Ogawa, T. Catalyst-free synthesis of polyorganosiloxanes by high temperature & pressure water / T. Ogawa, J. Watanabe, Y. Oshima // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2008. – Vol. 45, No. 1. – P. 80-87.

300 Ogawa, T. Catalyst-free synthesis of polyorganosiloxanes by high temperature and pressure water. II. Understanding of the reaction process / T. Ogawa, J. Watanabe, Y. Oshima // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47, No. 10. – P. 2656-2663.

301 Akiya, N. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water / N. Akiya, P. E. Savage // *Chemical Reviews*. – 2002. – Vol. 102, No. 8. – P. 2725-2750.

302 Cuddeback, R. B. The effect of pressure on diffusion in water and in sulfate solutions / R. B. Cuddeback, R. C. Koeller, H. G. Drickamer // *The Journal of Chemical Physics*. – 1953. – Vol. 21, No. 4. – P. 589-597.

303 Hyde, J. F. Silanol derivatives of the dimethyl substituted organosilicone compounds / J. F. Hyde // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. - V. 75. - P. 2166 - 2169.

304 Kantor, S. W. The Hydrolysis of Methoxysilanes. Dimethylsilanediol / S. W. Kantor // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. - V. 75. - P. 2712 – 2714.

305 Chrzczonowicz, S. Bifunctional silicone monomers – hydrolysis and condensation. III. Hydrolysis of dialkyl(aryl)dimethoxysilanes / S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki. // *Roczniki Chemii*. – 1960. - V. 34. - P. 1662 – 1674.

306 Chrzczonowicz, S. Bifunctional Silicone Monomers – Hydrolysis and Condensation. IV. Hydrolysis of ω , ω' – Dimethoxy(dialkylpolysiloxanes) / S. Chrzczonowicz, Z. Lasocki // *Roczniki Chemii*. – 1961. - V. 35. - P. 127 – 133.

307 Jermouni, T. Hydrolysis and Initial Polycondensation of Phenyltrimethoxysilane and Diphenyldimethoxysilane / T. Jermouni, M. Smaïhi, N. Hovnanian // *J. Mater. Chem.* – 1995. - V. 5. - P. 1203 – 1208

308 Davies, J. T. Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity, London, 1957. – London : Butterworths Scientific Publication, 1957. – Vol. 1. – P. 426-430.

309 Griffin, W. C. Classification of surface-active agents by "HLB" / W. C. Griffin // *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*. – 1949. – Vol. 1, No. 5. – P. 311-325.

310 Sherman, P. General properties of emulsions and their constituents / P. Sherman // *Emulsion science* / ed. by P. Sherman. – London : Academic Press, 1968. – P. 131-216.

311 Blum, Y. D. Veränderung von Hydrosiloxanpolymeren für Beschichtungsstoffanwendungn / Y. D. Blum, D. B. MacQueen // *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*. – 2001. – Vol. 84, No. 1. – P. 27-33.

312 A novel integration strategy for the foaming and hydrophobization of geopolymer foams / C. Dong, N. Shao, F. Yan [et al.] // *Cement and Concrete Research*. – 2022. – Vol. 160. – 06919.

313 Hydrophobization of cotton fabric by Gliding Arc plasma discharge / P. Cerny, P. Bartos, P. Olsan, P. Spatenka // *Current Applied Physics*. – 2019. – Vol. 19, No. 2. – P. 128-136.

314 Large-area fabrication of colorful superhydrophobic coatings with high solar reflectivity / H. Liu, F. Wang, S. Lei [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 304. – 124602.

315 Platinum-catalyzed reactions between Si–H groups as a new method for cross-linking of silicones / K. V. Deriabin, E. K. Lobanovskaia, A. S. Novikov, R.

M. Islamova // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Vol. 17, No. 22. – P. 5545-5549.

316 Deriabin, K. V. Novel cationic silicone materials based on poly(dimethylsiloxane) with pendant triphenylphosphonium groups / K. V. Deriabin, M. V. Dobrynin, R. M. Islamova // *Dalton Transactions*. – 2020. – Vol. 49, No. 26. – P. 8855-8858.

317 Computational modeling of hydrogen adsorption on silica-based nanostructures synthesized via polycondensation of polyhedral oligomeric silsesquioxanes / V. D. Khavryuchenko, I. Natkaniec, Y. A. Tarasenko [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – Vol. 108, No. 1. – P. 24-28.

318 Silica-based materials with potential for drug delivery / S. Ivanovici, C. Rill, C. Feldgitscher, G. Kickelbick // *MRS Online Proceedings Library*. – 2007. – Vol. 1007. – S12-55.

319 Synthesis and properties of porous hybrid materials from methyltriethoxysilane / K. Kita, M. Narisawa, A. Nakahira [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2010. – Vol. 45, No. 1. – P. 139-145.

320 Biomorphous SiOC ceramics prepared from wood by infiltration with liquid polysiloxane / C. Zollfrank, R. Kladny, H. Sieber, P. Greil // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 24, No. 2. – P. 479-487.

321 In situ and ex situ characterization of new hybrid siloxane–poly(oxypropylene) elastomers by solid state NMR spectroscopy / R. Kalfat, F. Babonneau, N. Gharbi, H. Zarrouk // *Journal of Materials Chemistry*. – 1996. – Vol. 6, No. 10. – P. 1673-1678.

322 Jankowiak, M. Catalytic activity of platinum(II) and platinum(0) complexes in the hydrosilylation of 1,5-hexadiene / M. Jankowiak, H. Maciejewski, J. Gulinski // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Vol. 690, No. 20. – P. 4478-4487.

323 Hydrosilylation of functionalized olefins catalyzed by rhodium siloxide complexes in ionic liquids / H. Maciejewski, K. Szubert, B. Marciniak, J. Pernak // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol. 11, No. 7. – P. 1045-1051.

324 Design of hybrid organic-inorganic materials for photonics / C. Sanchez, A. Lafuma, L. Rozes [et al.] // *Organic-Inorganic Hybrid Materials for Photonics*. – 1998. – Vol. 3469. – P. 192-200.

325 Amphiphilic molecular brushes with regular polydimethylsiloxane backbone and poly-2-isopropyl-2-oxazoline side chains. 1. Synthesis, characterization and conformation in solution / S. Rodchenko, A. Amirova, A. Kalinina [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 140. – P. 110035. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2020.110035.

326 Синтез разветвленных полиметилсилоксанов с концевыми функциональными группами и получение чувствительных к давлению покрытий на их основе / Н. А. Шереметьева, О. А. Серенко, Е. А. Татарина [и др.] // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2018. – № 8. – С. 1440-1444.

327 Chruściel, J. J. Synthesis, Characterization and Applications of Silicone Resins / J. J. Chruściel // *Reactive and Functional Polymers. Vol. One* / ed. by T. J. Gutiérrez. – Cham : Springer, 2020. – P. 329-414.

328 Hofmann, M. Rheological Properties of Polymers: Structure and Morphology of Molten Polymer Blends / M. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9, No. 10. – 534.

329 Kuciński, K. Catalytic application of lanthanides in the synthesis of silicones and organosilicon compounds / K. Kuciński, H. Stachowiak-Dłużyńska, G. Hreczycho // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 459. – 214456.

330 Corbin, R. A. Catalysis of hydrosilylation and related reactions with rhenium complexes / R. A. Corbin, E. A. Ison, M. M. Abu-Omar // *Dalton Transactions*. – 2009. – No. 15. – P. 2850-2855.

331 Aerobic cobalt-catalyzed oxidation of alcohols in water-organic systems: the decisive role of siloxane moiety / A. V. Arzumanyan, I. K. Goncharova, R. A. Novikov [et al.] // *Green Chemistry*. – 2018. – Vol. 20, No. 7. – P. 1467-1471.

332 Carbofunctional Siloxanes as Promising Substrates for Green and Sustainable Catalytic Oxidations of Alcohols with Hydrogen Peroxide / I. K. Goncharova, R. S. Tukhvatshin, D. N. Kholodkov [et al.] // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2021. – Vol. 42, No. 5. – 2000645.

333 New Approaches to the Synthesis of Polyhedral Organosiloxanes / E. P. Belov, G. N. Dubrovskaya, N. S. Efimov [et al.] // *Organosilicon Chemistry Set: From Molecules to Materials* / ed. by N. Auner, J. Weis. – Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – P. 518-521.

334 Катализ гомодегидроконденсации полиметилгидридосилоксана полиэтиленгликолевыми цепями / Б. А. Трофимов, Л. Н. Паршина, Л. А. Опарина // *Доклады Академии наук*. – 2001. – Т. 377, № 6. – С. 776-777.

335 New polysiloxane materials of designed structure for optoelectronic applications / M. Handke, B. Handke, A. Kowalewska, W. Jastrzębski // *Journal of Molecular Structure*. – 2009. – Vol. 924-926. – P. 254-263.

336 Chojnowski, J. Condensation of Hydrosiloxanes and Alkoxysilanes. A New Route to Siloxanes and Molecular Structure of Products / J. Chojnowski, W. Fortuniak, J. Kurjata [et al.] // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, No. 11. – P. 3802-3807.

337 Kuciński, K. Selective and efficient O-functionalization of POSS silanols using 1,1'-carbonyldiimidazole / K. Kuciński, H. Stachowiak, G. Hreczycho // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2020. – Vol. 7, No. 21. – P. 4190-4196.

338 Siloxane-siloxane alternating copolymers / V. Hamciuc, L. Pricop, M. Marcu [et al.] // *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. – 1998. – Vol. 35, No. 12. – P. 1957-1970.

339 Hardman, B. Silicones / B. Hardman, A. Torkelson // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. – 2nd ed. – New York : John Wiley & Sons, 1989. – Vol. 15. – P. 271-289.

340 Richards, R. D. C. Cyclic oligomers in poly(dimethylsiloxane) / R. D. C. Richards, J. Hollinghurst, J. A. Semlyen // Polymer. – 1993. – Vol. 34, No. 23. – P. 4965-4968.

341 Андрианов, К. А. Исследование процесса термической полимеризации гексаметициклотрисилоксана в присутствии щелочных катализаторов / К. А. Андрианов, Л. А. Гаврикова, Е. Ф. Родионова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1971. – Т. 13, № 4. – С. 937-940.

342 Preparation and properties of high-temperature resistant silicone resins / Y. Zhang, Z. Zhang, Q. Wang, Z. Xie // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol. 103, No. 1. – P. 153-159.

343 Unno, M. Silanols and silsesquioxanes / M. Unno, R. Tanaka // Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds / ed. by R. L. O. – Cambridge, MA : Academic Press, 2016. – P. 399-440.

344 Richards, R. D. C. Cyclic oligomers in poly(dimethylsiloxane) / R. D. C. Richards, J. Hollinghurst, J. A. Semlyen // Polymer. – 1993. – Vol. 34, No. 23. – P. 4965-4968.

345 Рейхсфельд, В. О. Синтез линейных диметилметилсилоксанов методом сополимеризации циклосилоксанов / В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова // Высокомолекулярные соединения. – 1962. – Т. 4, № 1. – С. 30-36.

346 Harris, R. K. ²⁹Si NMR studies of some oligomeric and polymeric siloxanes / R. K. Harris, B. J. Kimber // Journal of Organometallic Chemistry. – 1974. – Vol. 70, No. 1. – P. 43-50.

347 Crivello, J. V. A new free radical approach to the synthesis of polydimethylsiloxane-vinyl monomer block polymers / J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon // Advances in Elastomers and Rubber Elasticity / ed. by J. Lal, J. E. Mark. – New York : Plenum Press, 1986. – P. 157-183.

348 Synthesis and thermal and rheological properties of carboxyl-containing polydimethylsiloxanes / V. V. Gorodov, N. V. Demchenko, M. I. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66, No. 7. – P. 1290-1299.

349 Acid-Catalyzed Rearrangement of Azidopropyl-Siloxane Monomers for the Synthesis of Azidopropyl-Polydimethylsiloxane and Their Carboxylic Acid Derivatives / S. A. Milenin, F. V. Drozdov, K. A. Bezlepina [et al.] // Macromolecules. – 2021. – Vol. 54, No. 6. – P. 2921-2935.

350 Acid-catalyzed condensation of model hydroxyl-terminated dimethylsiloxane oligomers-cyclization vs. linear condensation: intra-inter catalysis / J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, L. Wilczek // Macromolecules. – 1987. – Vol. 20, No. 10. – P. 2345-2355.

351 Chojnowski, J. Polar effects of substituents in base-catalyzed polycondensation of silanediols / J. Chojnowski, S. Chrzczonowicz // Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Série des Sciences Chimiques. – 1966. – Vol. 14, No. 1. – P. 17-21.

352 Chojnowski, J. The behaviour of the silanol function in polycondensation systems / J. Chojnowski // Silicon-Containing Polymers / ed. by R. G. Jones. – Cambridge : Royal Society of Chemistry, 1995. – P. 59-72.

353 Polysiloxanol condensation and disproportionation in the presence of a superacid / A. Grzelka, J. Chojnowski, M. Cypriak [et al.] // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – Vol. 689, No. 4. – P. 705-713.

354 Пат. 2615507 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсесквиоксанов / Калинина А. А., Холодков Д. Н., Мешков И. Б., Пигалева М. А., Эльманович И. В., Молодцова Ю. А., Галлямов М. О., Музафаров А. М. — № 2015153282 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 05.04.2017, Бюл. № 10. — 7 с.

355 Polymethylsilsesquioxane Oligomers as Ecologically Friendly Binding Agents for Particle Boards / E. A. Litvinov, D. M. Borisova, A. A. Kalinina [et al.] // INEOS OPEN. – 2024. – Vol. 7, No. 1-3. – P. 42–43. – DOI 10.32931/io2419a

356 Пат. 2854178 Рос. Федерация, МПК C09J 183/06, C09J 183/07, C08G 77/18, B27N 3/04. Органосилсесквиоксановое связующее для древесно-стружечных плит, способ его получения (варианты) и композиция для получения древесно-стружечных плит / Калинина А. А., Литвинов Е. А., Борисова Д. М., Яхонтов Н. Г., Василенко Н. Г., Музафаров А. М. — № 2024137678 ; заявл. 15.12.2024 ; опубл. 29.12.2025, Бюл. № 1. — 21 с.

357 Придание полиэфирсодержащим тканям гидрофобных свойств с использованием гидроксилсодержащих полиметилсесквиоксановых олигомеров / Н. П. Пророкова, Т. Ю. Кумеева, А. А. Калинина [и др.] // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2025. – №6. – 197–205. – DOI 10.47367/0021-3497_2025_6_197.

358 Полифункциональные метилсесквиоксановые пеногасители / Д. М. Борисова, Н. Г. Мажорова, А. А. Калинина, А. М. Музафаров // XVI Андриановская конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение», Москва, 2–6 июня 2024 г. : тезисы докладов. – Москва, 2024. – С. 115.

359 Пат. 2797942 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсесквиоксанов / Казакова В. В., Василенко Н. Г., Калинина А. А., Яхонтов Н. Г., Горбацевич О. Б., Демченко Н. В., Музафаров А. М. — № 2022135307 ; заявл. 29.12.2022 ; опубл. 13.06.2023, Бюл. № 17. — 9 с.

360 Veith, C. A. Synthesis of poly(dimethylsiloxane)-nylon-6 diblock copolymers / C. A. Veith, R. E. Cohen // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. – 1991. – Vol. 42-43, No. 1. – P. 241-258.

361 Sonogels and derived materials / E. Blanco, L. Esquivias, R. Litrán [et al.] // Applied Organometallic Chemistry. – 1999. – Vol. 13, No. 5. – P. 399-418.

362 Preparation of Silica Nanoparticles Through Microwave-assisted Acid-catalysis / D. D. Lovingood, J. R. Owens, M. Seeber [et al.] // Journal of Visualized Experiments. – 2013. – No. 82. – e51022

363 De Conto, J. F. One-pot synthesis and modification of silica nanoparticles with 3-chloropropyltrimethoxysilane assisted by microwave irradiation / J. F. De Conto, M. R. Oliveira, M. M. Oliveira [et al.] // Chemical Engineering Communications. – 2018. – Vol. 205, No. 4. – P. 533-537

364 Lee, A. W. H. Rapid Covalent Modification of Silicon Oxide Surfaces through Microwave-Assisted Reactions with Alcohols / A. W. H. Lee, B. D. Gates // Langmuir. – 2016. – Vol. 32, No. 29. – P. 7284-7293

365 Trimethylsilyl ethers of amphiphilic carbosilane dendrimers of the third–fifths generations. Specific features of hydrolysis at the water-air interface / A. S. Tereshchenko, E. V. Getmanova, A. I. Buzin [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Vol. 56, No. 11. – P. 2200-2208.

366 Катаржнова, Е. Ю. Синтез и свойства гибридных карбосилансилоксановых дендримеров с пентаметилциклотри- и гептаметилциклотетрасилоксановым внешним слоем молекулярной структуры : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.7 / Катаржнова Елена Юрьевна. – Москва, 2025. – 169 с.

367 Химия и технология кремнийорганических эластомеров / под ред. В. О. Рейхсфельда. – Ленинград : Химия, 1973. – С. 130-131.

368 Пат. 2484103 Рос. Федерация, МПК C08L 83/04, C08K 5/5419. Полимерная композиция / Бабурина В. А., Закирова Л. З. ; заявитель и патентообладатель ОАО «Казанский завод синтетического каучука» (ОАО «КЗСК»). — № 2012116805/04 ; заявл. 24.04.2012 ; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. — 9 с.

369 Пат. 2601561 Рос. Федерация, МПК C08G 77/12. Способ получения полиметилгидросилоксанов / Музафаров А. М., Пряхина Т. А., Калинина А. А., Котов В. М., Болдырев К. Л., Молодцова Ю. А., Эльманович

И. В., Пигалёва М. А., Галлямов М. О. — № 2015153281/04 ; заявл. 11.12.2015 ; опубл. 10.11.2016, Бюл. № 31. — 8 с.

370 International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans / IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2004 : Lyon, France). – Lyon : IARC Press ; Geneva : Distributed by WHO Press, 2004. – 1473 p.

371 Armarego, W. L. F. Purification of Laboratory Chemicals / W. L. F. Armarego, D. D. Perrin. – 5th ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2002. – 530 p.

372 Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – Москва : Химия, 1976. – 232 с.

373 Красители для текстильной промышленности / под ред. А. Л. Бяльского, В. В. Карпова. – Москва : Химия, 1971. – 311 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

**Протокол № 20/07-06 от 16 июля 2020 года
механических испытаний силиконовой резины с
экспериментальным составом**

525-2,25гр.,

РТ1-1,8 гр.

Состав №4 со 2-ой стадией:

СКТЭ-100гр.,

Аэросил-49гр.,

Стабилизатор НД-8-10мл.,

525-2,25гр.,

РТ1-1,8 гр.

4. Результаты испытаний приведены в таблице:

Образец	Результат испытаний			
	Прочность при растяжении до разрыва, МПа	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Сопротивление раздиру Н/мм
Образец №1				
1	-	-	-	9,9
2	6,0	649	10,0	19,4
3	5,9	707	10,0	22,1
Ср. значение	5,9	678	10,0	17,1
Образец №2				
1	3,0	72	2,5	2,7
2	3,6	97	7,5	5,2
3	2,8	53	2,5	4,2
Ср. значение	3,1	74	4,2	2,6
Образец №3				
1	1,3	396	11,0	4,4
2	1,3	394	10,0	4,9
3	1,3	362	9,0	4,5
Ср. значение	1,3	384	10,0	4,6
Образец				

№4				
1	1,3	155	0,5	11,2
2	1,3	172	3,5	6,2
3	2,5	278	6,0	6,3
Ср. значение	1,7	202	3,3	7,9

Испытание провела



Игнатъева О. Н.

Проверила



Боброва О.В.