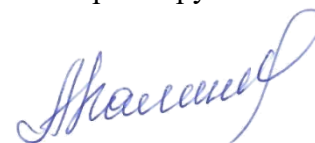


На правах рукописи



Калинина Александра Александровна

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

1.4.7 "Высокомолекулярные соединения (химические науки)"

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2026

Работа выполнена в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук (ИСПМ РАН)

- Научный консультант:** **Музафаров Азиз Мансурович**
доктор химических наук, академик РАН,
главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов
им. Н. С. Ениколопова Российской академии наук, г. Москва
- Официальные оппоненты:** **Антипин Игорь Сергеевич,**
доктор химических наук, член-корреспондент РАН,
профессор кафедры органической и медицинской химии
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», г. Казань
- Бадамшина Эльмира Рашатовна,**
доктор химических наук, профессор,
советник научного руководителя, главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук,
Московская обл., г. Черноголовка
- Исламова Регина Маратовна,**
доктор химических наук, профессор кафедры химии
высокомолекулярных соединений Института химии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. Санкт-Петербург
- Ведущая организация:** **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева Российской академии наук**

Защита состоится «25» июня 2026 года в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 24.1.116.01 в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН по адресу: 117393, Москва, ул. Профсоюзная, 70.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН и на сайте института <https://ispm.ru/>

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 24.1.116.01



Д. Х. Н.

Борщев О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Представленные в данной работе исследования проведены в рамках основного направления Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПИМ РАН - создания новых подходов к синтезу полиорганосилоксанов заданной структуры, основанных на принципах бесхлорной химии или третьего технологического уклада силиконов, в основе которой лежит прямой синтез алкоксисиланов и их переработка в кремнийорганические олигомеры и полимеры. Эта идеология нашла отражение в «Стратегии развития производства силиконов в России», утвержденной на XVI Андриановской конференции 2024 года. Данная стратегия подразумевает переход на новые бесхлорные методы получения силиконов и новые подходы к управлению 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, 1,5 - ди(натрийокси)гексаорганотрисилоксанов, активной среды, новых методов гидролитической поликонденсации (ГПК) приводит к открытию этих материалов фактически заново. 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 [1]. Фактически контроль сводится к управлению брутто-параметрами процесса, обеспечивающими 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 силсесквиоксановых частиц определенного размера [2], СВЧ – в каталитическом гидролизе алкоксисиланов для ускорения процессов и получения метилсилсесквиоксанов кубического строения [3].

К началу данного исследования было также 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 [1]. 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 [4-7]. В 2009 году в Лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ РАН был описан и доказан механизм взаимодействия избытка безводной уксусной кислоты с алкоксисиланами [8]. 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 алококсисиланов 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 процессов 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 позволяло 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 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** работы обозначена актуальность исследований в области разработки направленных методов получения функциональных силоксановых олигомеров с использованием в качестве основного подхода ГПК алкоксисиланов, обусловленная широким спектром практических применений олигомеров и фактически невозможностью контроля за структурой образующихся продуктов при их получении традиционным гидролизом хлорсиланов; сформулированы цели и задачи работы. **Основная часть** диссертации состоит из 5 основных разделов и представляет собой обзор литературных данных с расширенным описанием полученных диссертантом результатов, раскрывающий актуальность и роль проведенных исследований в области химии силиконов и перспективы практического применения полученных продуктов. **Первый раздел** посвящен анализу современного

состояния исследований в области ГПК функциональных силанов, описанию и сравнению закономерностей ГПК органохлорсиланов и каталитической ГПК органоалкоксисиланов, в том числе с использованием карбоновых кислот в качестве катализаторов, описанию механизмов поликонденсации алкоксисиланов в активной среде. **Второй раздел** посвящен исследованию поликонденсации алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды в качестве метода получения олигомеров и полимеров заданной структуры и включает в себя рассмотрение возможностей ее регулирования в сторону селективного образования циклических или линейных олигосилоксанов, а также ее использования для получения органорастворимых метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемой молекулярной массой и функциональных олигомеров сложного сополимерного состава (связующие, наногели, компаунды). **Третий раздел** посвящен закономерностям ГПК алкоксисиланов в неорганических средах и при различных вариантах активации и включает в себя описание процессов: ГПК алкоксисиланов в угольной кислоте и некаталитических условиях под давлением и условий их регулирования для получения линейных, в том числе гидридсодержащих, олигосилоксанов и высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров, а также ГПК алкоксисиланов в некаталитических условиях под воздействием УЗИ и СВЧ на примере метилтриметоксисилана для получения высокофункциональных метилсилсесквиоксановых олигомеров. **В четвертом разделе** продемонстрированы перспективы использования разработанных подходов для получения уже известных продуктов, в частности антиструктурирующих добавок, олигометилфенильных жидкостей и гидрофобизирующих жидкостей, а также метилсилсесквиоксановых олигомеров в качестве основы составов для гидрофобизации тканей, пеногасителей и связующих для древесностружечных плит (ДСП). **Пятый раздел** - экспериментальная часть.

1 Парадигма «зеленой химии» в химии силиконов

Традиционно основным промышленным методом получения полиорганосилоксанов различного строения является гидролитическая гомо- или сополиполиконденсация соответствующих органохлорсиланов – сложный гетерофазный многостадийный массообменный процесс, состоящий из ряда параллельно-последовательных стадий гидролиза, гомо- и гетерофункциональной конденсаций функциональных групп органохлорсиланов и силоксанов и их гидроксисодержащих производных. Силоксановая цепь формируется в водной фазе за счет гомофункциональной конденсации силанольных групп, а в органической фазе – за счет гетерофункциональной конденсации образующихся силанолов с хлорсилильными группами, при этом определяющий вклад в образование полиорганосилоксанов вносит гетерофункциональная конденсация. Реакционная способность органохлорсиланов падает с уменьшением функциональности мономеров (числа атомов хлора) в ряду $\text{SiCl}_4 > \text{RSiCl}_3 > \text{R}_2\text{SiCl}_2 > \text{R}_3\text{SiCl}$, при этом быстрее всего гидролизует 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.

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 органоалкоксисиланов в качестве исходных реагентов.

В отличие от органохлорсиланов, органоалкоксисиланы характеризуются меньшей реакционной способностью, а выделяющийся при гидролизе алкоксигрупп спирт приводит к гомогенизации реакционной системы. В то же время для процессов ГПК алкоксисиланов в нейтральных условиях характерны низкие скорости процессов гидролиза и поликонденсации, и эта проблема решается использованием 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 алкоксигруппе ($\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > t\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}$), поэтому 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.

В тоже время появившиеся в 2009 г. работы [8, 9] 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. [10]. 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. [11]. 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 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 [4]. 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 [5]. Однако, эта схема у авторов не нашла своего подтверждения.

И только подробное изучение механизма взаимодействия алкоксисилана и избытка безводной карбоновой 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, уксусной кислотой и описать суммарный механизм процесса [8]. 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 1).

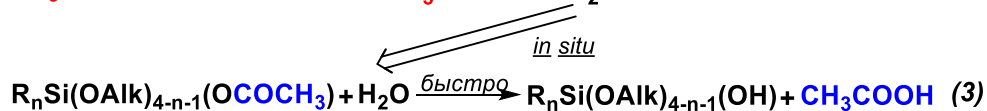
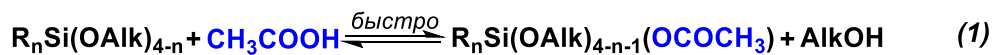


Рисунок 1 – Механизм поликонденсации алкоксисиланов в активной среде

Лимитирующей стадией такого процесса является взаимодействие уксусной кислоты и спирта, 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 1, 2);
- катализатора, который расходуется на первой стадии ацидолиза и приводит к образованию ацетоксипроизводного алкоксисилана (Рисунок 1, 1) и регенерируется обратно в результате гидролиза ацетоксисилана (Рисунок 1, 3) или его конденсации с гидроксипроизводным силана (Рисунок 1, 4,);

- и гомогенизирующего растворителя - избыток уксусной кислоты, способный растворять одновременно все реагенты, промежуточные и финальные продукты. Именно эта совокупность функций положена 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. 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. 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» и РХТУ им. Д. И. Менделеева. Применительно к такому варианту проведения поликонденсации в активной среде используется термин ацидогидролитическая поликонденсация алкоксисиланов, однако сам процесс протекает по описанному на рисунке 1 механизму, с возможным одновременным протеканием гидролиза непосредственно алкоксигрупп и увеличенным вкладом гомофункциональной конденсации силанольных производных в образование силоксанового продукта (Рисунок 2).

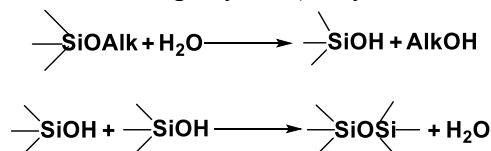


Рисунок 2 – Гидролиз алкокси-групп и гомофункциональная конденсация силанолов

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 алкоксигруппу 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

Дифункциональные органосиланы – исходные реагенты для получения самой весомой группы кремнийорганической продукции, выпускающейся в промышленности, к которой относятся кремнийорганические жидкости, каучуки, герметики и резины. Учитывая высокую термодинамически предопределенную склонность к циклообразованию короткоцепных диорганосилоксановых олигомеров, 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, вторые – полимеризационного. Такое исследование проводили в модельном варианте активной среды – избытке безводной уксусной кислоты – на примере диметилдиэтоксисилана (Рисунок 3).

В условиях избытка безводной уксусной кислоты формирование силоксанового скелета осуществляется за счет гетерофункциональной конденсации ацетокси- и гидроксисилильных групп и продолжается практически до полного исчерпания алкокси- и ацетоксигрупп

соответственно. Очевидно, что на скорость процесса до полной конверсии алкокси-групп и состав продукта будут оказывать влияние температура, соотношение исходных реагентов и порядок их введения, добавки компонентов, которые образуются в ходе каскадного процесса, а именно воды и спирта, регулирующих количество воды в реакционной системе, и катализаторов.

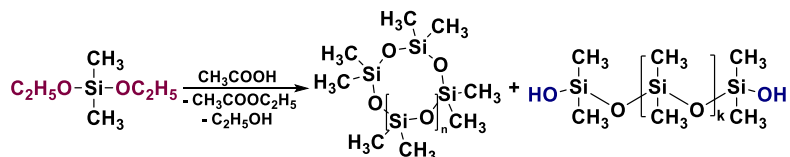


Рисунок 3 – Схема поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде

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 1).

Таблица 1 - 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-OAlk-групп

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

Влияние же этих параметров на строение образующихся продуктов носит неоднозначный характер, и для каждого соотношения реагентов изменение температуры процесса приводит к различным результатам, так как эти параметры по-разному влияют на стадию гидролиза и гетерофункциональной конденсации. Изменение соотношения исходных реагентов и температуры процесса позволяет получить продукт с ~90 % содержанием линейных олигодиметилсилоксанов и длиной цепи ~15 звеньев (Таблица 1, №2 и 8). Однако максимальное значение содержания циклосилоксанов в продуктах поликонденсации в исследуемых условиях не превышал 55 %.

Порядок введения реагентов оказался эффективным инструментом для увеличения селективности 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 образуются линейные олигодиметилсилоксаны с выходом до ~90 %, характеризующиеся узким молекулярно-массовым распределением (Таблица 2, Рисунок 4).

Таблица 2 – 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

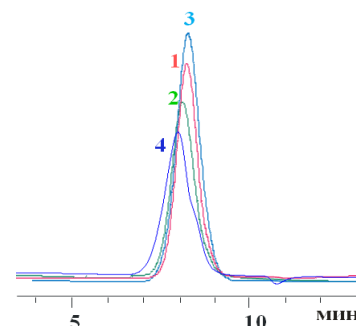


Рисунок 4 – ГПХ образцов олигодиметилсилоксанов №1–4 (Таблица 2)

Такой порядок введения реагентов обеспечивает снижение концентрации воды в реакционной системе, постоянный приток ацетоксисилильных групп в зоне реакции и, как следствие, преимущественное расходование ацетоксигрупп по реакции гетерофункциональной конденсации (Рисунок 1, 4), приводящей к росту цепи на самых «опасных» коротких длинах цепи (для диметилсилоксанов – от 4 до 6 звеньев), а не гидролиза (Рисунок 1, 3), приводящего к образованию гидроксильных групп. То есть фактически управление структурой образующихся продуктов происходит за счет скорости образования воды в системе и направления преимущественного расходования ацетокси-групп по гетерофункциональной конденсации.

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 (Таблица 3).

Таблица 3 - Влияние соотношения реагентов на состав продуктов

№ п/п	Соотношение (CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂ /CH ₃ COOH/ C ₂ H ₅ OH, моль	Состав продукта, %					D _n /L _n , %
		D ₃	D ₄	D ₅	≥D ₆	L _n	
1	1/3/0.5	19	40	9	-	32	68/32
2	1/3/5	4	39	24	-	33	67/33
3	1/10/0.5	-	42	18	18	22	78/22
4	1/10/2.5	-	52	15	6	27	73/27

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.

В качестве катализаторов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в активной среде были использованы хлористый ацетил как прекурсор сухого хлороводорода, трифторуксусная кислота и сульфокатиониты. Введение этих катализаторов позволяет ускорить протекание этерификации кислоты спиртом даже при комнатной температуре и, как следствие, увеличить количество образующейся воды, что по аналогии с добавками спирта должно способствовать увеличению выхода циклосилоксанов. Одновременно с этим, использование этих кислот в качестве катализаторов делает в принципе возможными проведение поликонденсации при комнатной температуре, использование меньших количеств уксусной кислоты и сокращение времени до полной конверсии алкоксигрупп.

Результаты исследования показали, что введение каталитических количеств хлористого ацетила позволяет значительно уменьшить продолжительность поликонденсации диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты при кипячении с 4-8 ч без катализатора до 1 ч с достижением высокой селективности в сторону образования циклосилоксанов – 80 %, а при комнатной температуре делает в принципе возможным протекание процесса до полной конверсии алкоксигрупп (53 ч), но без изменений селективности: содержание циклосилоксанов составляет 42 %, что сопоставимо с кипячением диметилдиэтоксисилана в избытке уксусной кислоты без катализатора.

Использование трифторуксусной кислоты в силу ее большей активности по сравнению с уксусной кислотой возможно в двух вариантах – в каталитических количествах и в ее избытке в качестве активной среды. Исследование проводили для мольных соотношений диметилдиэтоксисилан/трифторуксусная кислота/уксусная кислота, равных 1/0.5/2.5 в первом случае и 1/3/0 и 1/1.5/0 во втором соответственно. В первом варианте поликонденсация протекает при комнатной температуре, однако время достижения полной конверсии алкоксигрупп достаточно велико (> 100 ч), так как после исчерпания трифторуксусной кислоты процесс образования воды лимитируется скоростью этерификации уксусной кислоты и этанола. Во втором случае поликонденсация диметилдиэтоксисилана в избытке трифторуксусной кислоты идет при комнатной температуре, и за 4 ч достигается полная конверсия алкоксигрупп. Однако с точки зрения селективности реакции в сторону образования циклосилоксанов процесс в трифторуксусной кислоте не приводит к положительному результату - выход циклических продуктов составлял ~ 40 %.

Наиболее эффективными катализаторами среди исследованных вариантов оказались сульфокатиониты. В работе были использованы сульфокатиониты, различающиеся значениями обменной емкости и величиной удельной площади поверхности, в частности макропористые КУ-23 30/100, Purolite CT175 и гелевые КУ-2-8, Lewatite Mono Plus S108H. Оказалось, что использование макропористых катионитов позволяет не только сократить время до полной конверсии алкокси-групп до 1 ч при снижении температуры реакции до 50 °С и количества уксусной кислоты до 3х кратного мольного избытка в расчете на мономер, но и получить циклосилоксаны с практически количественным выходом (Таблица 4). 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 ГПК диметилдиэтоксисилана в активной среде в качестве реальной альтернативы гидролизу диметилдихлорсилана концентрированной соляной кислотой, реализованному в непрерывном режиме [12].

Таблица 4 – Условия поликонденсации диметилдиэтоксисилана в избытке безводной уксусной кислоты в присутствии сульфокатионита Purolite CT175 и состав продукта

№ п/п	Состав реакционной массы			Время полной конверсии этокси-групп, ч	Состав продуктов по ГЖХ, %					D _n /L _n , %
	Соотношение (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	1/10	20	1	150	3	33	12	3	49	51/49
2	1/10	20	10	2	2	62	22	6	8	92/8
3	1/3	20	10	4	-	67	2	6	2	98/2
4	1/3	50	10	1	1	70	23	5	1	99/1
5	1/3	50	1	5	-	71	22	5	2	98/2
6*	Гидролизат (CH ₃) ₂ SiCl ₂					79			9	91/9

* согласно данным патента [12]

Таким образом, введение катализаторов оказывает интенсифицирующее влияние на стадию этерификации, позволяет снизить температуру проведения процесса, уменьшить избыток используемой уксусной кислоты, время до полной конверсии алкоксигрупп при достижении высокой селективности в сторону образования диметилсилоксанов циклического строения.

Формирование линейных диметилсилоксановых олигомеров в каталитическом варианте активной среды возможно только в присутствии обрывателя цепи, например, гексаметилдисилоксана (Рисунок 5).

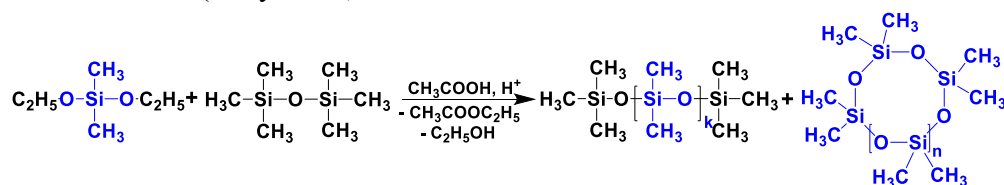


Рисунок 5 – Общая схема поликонденсации диметилдиэтоксисилана в стехиометрическом количестве уксусной кислоты в присутствии гексаметилдисилоксана и серной кислоты в качестве катализатора

Так, было обнаружено, что при поликонденсации диметилдиэтоксисилана в стехиометрическом количестве уксусной кислоты, то есть в мольном соотношении 1 к 2 соответственно, в присутствии гексаметилдисилоксана и серной кислоты в качестве катализатора образуются короткоцепные нефункциональные диметилсилоксаны линейного строения с не менее чем 90 % выходом. При этом изменение мольного соотношения диметилдиэтоксисилан/гексаметилдисилоксан позволяет регулировать длину образующихся продуктов (Таблица 5).

Таблица 5 – Влияние соотношения реагентов на состав продуктов поликонденсации диметилдиэтоксисилана в стехиометрическом количестве уксусной кислоты в присутствии гексаметилдисилоксана и серной кислоты в качестве катализатора

№п/п	$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2/(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3/\text{CH}_3\text{COOH}$, моль	Время полной конверсии этокси-групп, ч	Конверсия L_2 , %	D_n/L_n , %	Состав продуктов									
					L_3	L_4	L_5	L_6	L_7	L_8	L_9	L_{10-15}	D_n	
1	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	

Основные фракции этих олигомеров составляют основу коммерческих полиметилсилоксановых жидкостей ПМС-1 и ПМС-1.5.

Таким образом, 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.

Дальнейшее распространение закономерностей по селективному формированию циклических и линейных продуктов поликонденсации диорганодиаалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды, выявленных на примере диметилдиэтоксисилана, на другие мономеры – метилфенил-, метилбензил- и диэтилдиалкоксисиланы, позволило разработать оптимальные условия получения циклосилоксанов и линейных олигомеров и определить границы их применимости.

Так, введение дополнительных количеств спирта в реакционную массу позволило получить диорганоциклосилоксаны с 80-90 % выходом. В таблице 6 представлены примеры с максимальным выходом циклосилоксанов в исследованных условиях.

Таблица 6 – Примеры получения циклосилоксанов поликонденсацией диорганодиаалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды с добавлением спирта

Мономер	Мономер/ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, моль	Состав продуктов					D_n/L_n , %
		D_3	D_4	D_5	$\geq D_6$	L_n	
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1/10/0.5	-	42	18	18	22	78/22
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1/10/3.25	25	59	-	-	16	84/16
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1/3/5	58	18	-	-	34	76/34
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	1/3/5	72	19	-	-	9	91/9

При этом закономерно с увеличением объема заместителя у атома кремния максимально возможный выход циклосилоксанов увеличивается, как и растет селективность в сторону образования напряженных шестичленных циклов - содержание

гексаорганосилоксанов с метилбензильными и диэтильными заместителями составляет 58 и 72 % соответственно.

Такое селективное формирование напряженных циклосилоксанов имеет широкие перспективы использования в неравновесных процессах полимеризации с получением силоксановых каучуков с узким молекулярно-массовым распределением.

Использование каталитического варианта активной среды позволяет увеличить выход циклосилоксанов до количественного (Таблица 7) с сохранением высокой селективности по размеру цикла. Так, в оптимальных условиях содержание октаметилциклотетрасилоксана составляет 70 %, гексаэтилциклотрисилоксана – 76 %, при этом процесс идет при температуре 25-50 °С, и полная конверсия алкокси-групп достигается 1-3 ч в зависимости от температуры и соотношения реагентов.

Таблица 7 – Примеры получения циклосилоксанов поликонденсацией диорганодиаалкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды в присутствии Purolite СТ 175

Мономер	Мономер/ CH ₃ COOH, моль	Т, °С/т, 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, 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-дигидроксиолигодиетилсилоксанов.

Таблица 8 – 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) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	смешение	55/45	1700
2		медленное введение	12/88	1700
3	(CH ₃)(C ₆ H ₅)Si(OC ₂ H ₅) ₂	смешение	43/57	1600
4		медленное введение	16/84	1600
5	(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)Si(OC ₂ H ₅) ₂	смешение	42/58	900
6		медленное введение	34/66	900
7	(C ₂ H ₅) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	смешение	47/53	800
8		медленное введение	45/55	900

При этом молекулярная масса образующихся линейных олигомеров практически одинакова, составляет 800 – 1700 а.е.м., и не зависит от условий проведения процесса.

Как показали наши исследования, невысокая степень полимеризации линейных диметилсилоксановых олигомеров, образующихся в условиях активной среды, обусловлено наличием равновесия между гидроксильными и ацетокси-группами, которое устанавливается в реакционной системе после исчерпания алкокси-групп (Рисунок 6).

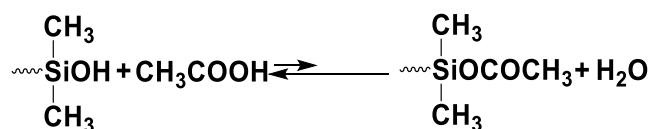


Рисунок 6 – Схема равновесия функциональных групп в реакционной смеси после исчерпания алкокси-групп

В то же время эта длина обеспечивает возможность проведения их дальнейшей доконденсации (постконденсации) без внутримолекулярной циклизации. 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.

Таблица 9 – Условия доконденсации линейных олигомеров и характеристика продуктов

№	RR'SiO	Условия доконденсации		Характеристики продуктов			
		Катализатор	T, °C	до доконденсации		после доконденсации	
				M _п	D _n , %	M _п	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	-	20	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

Термическая доконденсация в вакууме при различных температурах оказалась эффективным методом для увеличения молекулярной массы α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанов вплоть до 70000 а.е.м. (Таблица 9), при этом во всех случаях образцы характеризовались мономодальностью и отсутствием низкомолекулярных фракций. 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.

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 (№№ 5-6, Таблица 9), что свидетельствовало о протекании деполимеризации полимерной цепи с образованием циклических компонентов. Более успешным было использование в качестве катализатора гомоконденсации ацетата калия. При этом был получен полиметилфенилсилоксан и полиметилбензилсилоксан с молекулярной массой 19000 а.е.м, и 7000 а.е.м. соответственно и процесс не сопровождался нежелательной деполимеризацией. Снижение молекулярной массы, достигаемой при доконденсации, при переходе к метилбензильным заместителям у атома кремния носит ожидаемый характер ввиду возникающих стерических затруднений, и в случае α,ω-дигидроксиолигодиетилсилоксанов

доконденсация в вакууме даже в присутствии каталитических добавок, не привела к заметному изменению молекулярной массы.

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, 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.

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

Стабильность силанолов в продуктах ГПК алкоксисиланов в активной среде, отмеченная ранее, имеет большое значение для получения кремнийорганических полимеров на основе три- и более высокофункциональных соединений, для которых проблема стабилизации функциональных групп имеет большое практическое значение, в частности, при производстве кремнийорганических связующих и лаков на их основе. Перспективы использования поликонденсации алкоксисиланов в активной среде для получения этого класса силиконов были продемонстрированы на примере полиметилсилсесквиоксанового связующего, главной проблемой синтеза которого является трудность контроля молекулярной массы и гелеобразования из-за малого содержания органической части.

О сложности получения этого продукта говорит многостадийность процесса его получения. 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. Альтернативный вариант с предварительной трансформацией метилтрихлорсилана в триацетоксисилан, также технологически довольно сложен и затратен по времени и количеству технологических операций [1].

Проведение ГПК метилтриалкоксисилана в условиях активной среды позволило решить эту проблему. 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 7, результаты исследований в таблице 10 и на рисунке 8.

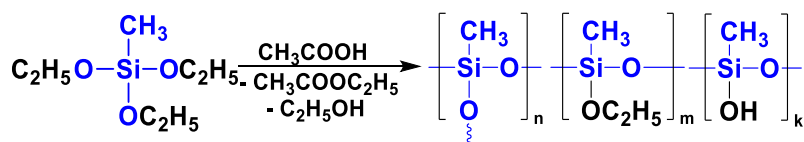


Рисунок 7 - Общая схема поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды

Таблица 10 – Условия поликонденсации метилтриэтоксисилана в гомофазных условиях активной среды

№	Условия поликонденсации				Количество остаточных групп				Молекулярная масса, $\text{MM} \cdot 10^{-3}$ (ГПХ)	Конверсия функциональных групп, %
	Соотношение мономер/ CH_3COOH , моль	Добавка		Время реакции, ч	моль в расчете на 1 моль $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$		%, мас.			
		Формула	Кол-во		OC_2H_5	OH	OC_2H_5	OH		
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_2O	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_2SO_4	0.2*	8	0.159	0.06	9.70	1.51	$>500 \div 1$, $M_n=3$	93
10	1/1.2	H_2SO_4	0.2*	8	0.033	0.11	2.19	2.66	$100 \div 1$, $M_n=3$	95
11	1/1.4	H_2SO_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_2SO_4	0.2*	8	0.013	0.14	0.89	3.39	$186 \div 1$, $M_n=3.9$	95
13	1/2	H_2SO_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
 ** - мольное соотношение добавка/мономер

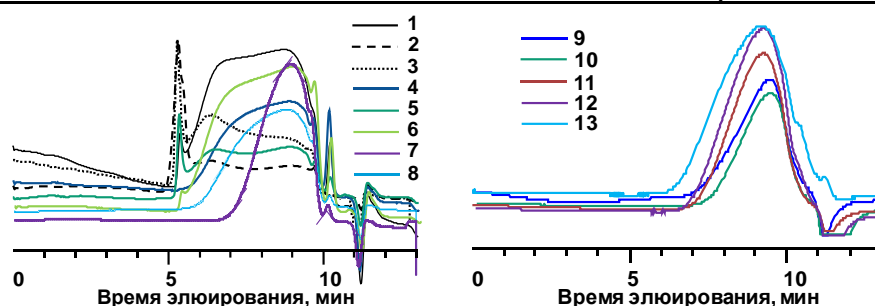


Рисунок 8 – ГПХ-кривые полиметилсилсесквиоксанов, полученных в примерах 1-13 (Таблица 10) соответственно

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 следующие закономерности:

- 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), формированию полиметилсилсесквиоксана с широким молекулярно-массовым распределением и увеличению доли высокомолекулярной фракции (Рисунок 8, № 1-3), существенному (более чем в 4 раза) сокращению содержания остаточных этоксигрупп (с 17.9 до 4.2 мас.%) при практически неизменном (5-6 мас.%) содержании гидроксисилильных групп в структуре продукта (Таблица 10, № 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 10, № 1, 4-5) при сохранении широкого молекулярно-массового распределения (Рисунок 8, № 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 алкоксигрупп в структуре продукта (№ 1,6, Таблица 10), добавление же 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 алкоксигрупп в полиметилсилсесквиоксане (Таблица 10 и Рисунок 8, № 1, 7-8);

- переход на каталитический вариант активной среды (Таблица 10, № 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 алкоксигрупп (с 0.67 до 9.7 мас.% соответственно) и снижается содержание гидроксильных групп (с 3.97 до 1.51 мас.%) в структуре продукта.

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 по ряду ключевых параметров (Таблица 11) показало эффективность последнего как по количеству отходов, так и по выходу и производительности процесса [9].

Исследование 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 и структурными характеристиками.

Таблица 11 - Сравнение основных показателей технологии получения полиметилсилсесквиоксанового лака [9]

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

Если молекулярно-массовые характеристики отчетливо отражены в данных ГПХ, то об особенностях структуры полученных продуктов можно судить, сопоставляя количество функциональных групп, данные ГПХ и вискозиметрии. Совокупность этих данных позволяет уточнить структуру продуктов с точностью до соотношения линейных и силсесквиоксановых звеньев.

Таким образом, использование метода активной среды для синтеза полиметилсилсесквиоксановых связующих позволяет резко сократить время реакции, обеспечить воспроизводимость основных характеристик и регулирование молекулярно-массовых параметров в широких пределах.

2.2.2 Методы синтеза полимеров сложного состава

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, реализуемый в условиях активной среды в одну стадию без проведения дополнительных стадий каталитической перегруппировки.

Так, 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 9), состав которых согласно данным спектроскопии ¹H ЯМР (Рисунок 10, Таблица 12), соответствует расчетному количеству загруженных мономеров, характеризующихся узким молекулярно-массовым распределением.

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

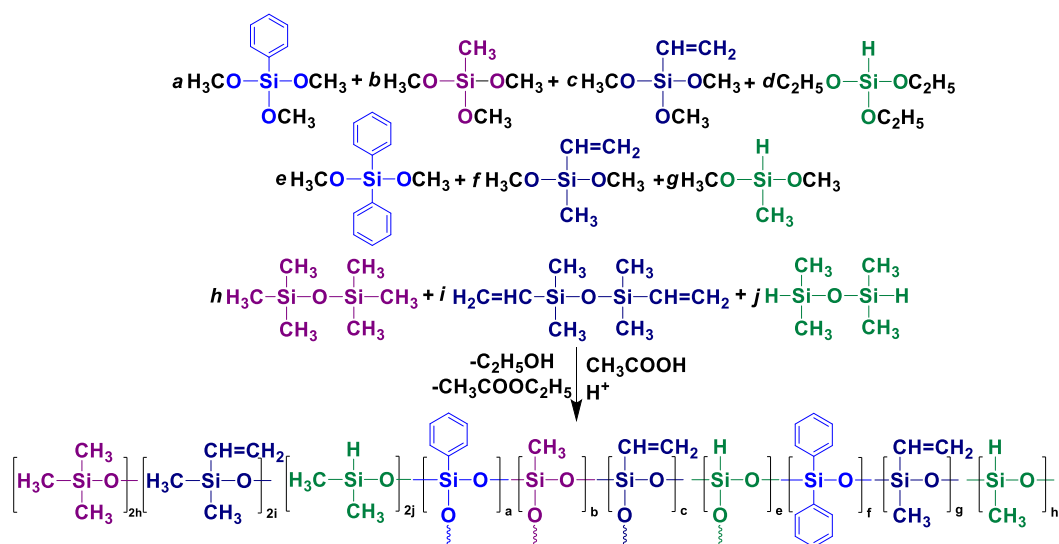


Рисунок 9 – Схема получения сополимеров сложного состава в активной среде

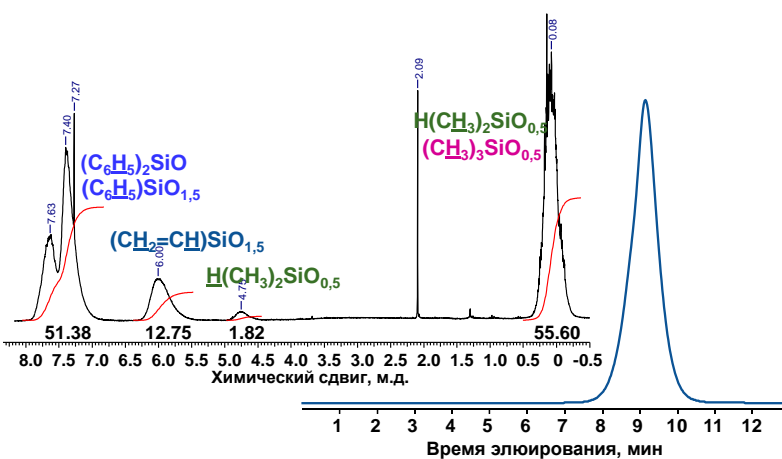


Рисунок 10 – Спектр ^1H ЯМР и кривая ГПХ сополимера 2 (Таблица 12)

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).

Этот результат важен для всех типов кремнийорганических полимеров, особенно для сополимерных жидкостей, связующих и компаундов, которые широко используются в высокотехнологичных отраслях промышленности – авиакосмической, радио- и микроэлектронной и медицине.

Таблица 12 – 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 =C HSi	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. Такие системы известны очень давно, простота их синтеза привела к широкому применению в качестве модифицирующих добавок в составе различных полимерных композиций, однако исследования их молекулярной структуры и связанных с этим свойств появились значительно позже.

ГПК алкоксисиланов в условиях активной среды оказалась эффективным методом получения метильных MQ-сополимеров различного состава и структуры. 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, играющих роль полимерной матрицы, пластификатора и наноразмерного наполнителя, соотношение которых зависит от условий получения наногелей и определяет их свойства.

Кроме метил-, известны и фенилзамещенные MQ-сополимеры, синтез которых имеет определенные особенности. При синтезе MQ-сополимеров с фенильными группами в условиях классической поликонденсации частично проходит отдельная конденсация 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 11) и в этом случае обеспечивает получение сополимерных систем с композиционной однородностью сополимеров и полным соответствием расчетному составу в одну стадию (Таблица 13).

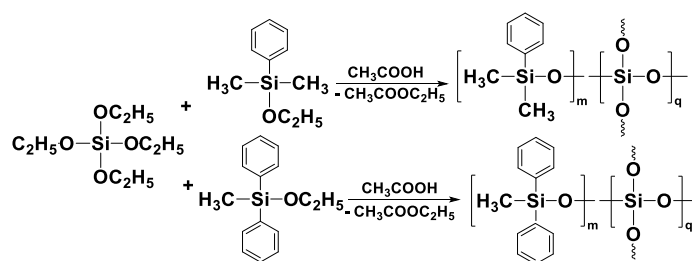


Рисунок 11 – Схема получения метилфенильных MQ-наногелей

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 и наполнителей, загустителей, пластификаторов при создании силоксановых самозалечивающихся материалов.

Таблица 13 – Характеристики синтезированных MQ-наногелей

№	M/Q теор	Элементный анализ (теор./найд.)			M/Q практ (²⁹ Si ЯМР)	Содержание OH- групп, мас.%*	M _w	Выход, %	T _g , °C
		Si, %	C, %	H, %					
M=[(C₆H₅)(CH₃)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=[(C₆H₅)₂(CH₃) 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 ¹ H ЯМР образцов, блокированных диметилвинилхлорсиланом.									
** температура деструкции									

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).

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

Широкое распространение процессов, осуществляемых в сверхкритическом CO₂, позволило по-новому оценить перспективы использования угольной кислоты в синтезе полисилоксанов. Уникальность угольной кислоты заключается в том, что положение равновесия (Рисунок 12) эффективно регулируется давлением, что в свою очередь позволяет автоматически контролировать кислотность среды в довольно широких пределах, а именно, от значения pH = 3,9 при давлении в 10 атм. до значения pH = 2,8 при давлении в 200 атм. [13, 14]

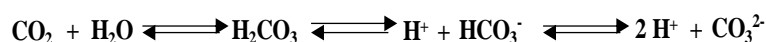


Рисунок 12 – Схема равновесия водного раствора CO₂

Эти возможности были использованы нами при изучении взаимодействия диметилдиэтоксисилана с угольной кислотой (Рисунок 13).

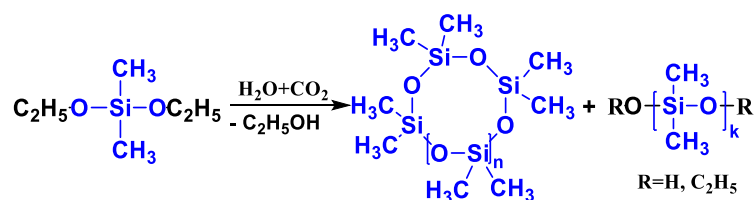


Рисунок 13 – Схема ГПК диметилдиэтоксисилана в угольной кислоте

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, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученные продукты фракционировали и блокировали диметилвинилхлорсиланом, что позволило количественно определить содержание гидроксильных групп и соотношение циклических и линейных продуктов. Результаты анализа приведены в Таблице 14.

Таблица 14 – 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 диметилциclosилоксанов и линейных олигомеров, содержащих гидроксид- и этоксисилильные концевые группы. В ходе исследования было обнаружено, что сокращение продолжительности процесса (Таблица 14, № 1-3) и увеличение температуры (Таблица 14, № 5-6) способствуют образованию преимущественно линейных продуктов, в то время как изменение давления при сохранении (Таблица 14, № 1, 4) других условий не оказывает влияние на состав продуктов поликонденсации. При этом, в отличие от традиционных каталитических процессов данный метод не требует стадий нейтрализации продуктов, так как угольная кислота распадается в процессе декомпрессии автоклава, и CO₂ самопроизвольно улетучивается.

Альтернативным вариантом проведения ГПК диметилдиэтоксисилана является гидролиз мономера в некаталитических условиях в закрытом реакционном сосуде (автоклаве) в отсутствие диоксида углерода, которое проводили в герметичном автоклаве при различных условиях (температура, время реакции, соотношение вода/мономер, гидрофобизация автоклава). Анализ строения и состава полученных продуктов проводили по аналогичной схеме (Таблица 15).

Уже первые эксперименты показали, что взаимодействие диметилдиэтоксисилана с избытком воды в автоклаве в отсутствие перемешивания при 130 °С в течение 3 часов (Таблица 15, № 1-2) проходит с полной конверсией мономера с образованием смеси диметилциклоксиланов и линейных диметилсилоксановых олигомеров, содержащих концевые гидрокси- и этокси-группы.

Таблица 15 - Условия проведения ГПК диметилдиэтоксисилана в автоклаве и характеристика продукта

№	Условия проведения			Состав и характеристика продукта							
	Моно-мер/ H ₂ O, моль	Т, °С	Вре-мя, мин	Состав продукта, % (ГЖХ)					Соотно-шение D _n /L _n , %	M _p для L _n (ГПХ)	Содер-жание AlkO/ ОН-групп, мас.%
				Моно-мер	D ₄ ^b	D ₅	D ₆	L _n ^c			
1 ^a	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 (Me ₂ SiO) ^c – L _n - диметилсилоксановые линейные олигомеры с числом звеньев n											

Как следует из данных, приведенных в таблице 15, дезактивация внутренней поверхности автоклава диметилдихлорсиланом оказывает существенное влияние на состав продуктов, и в случае использования необработанного автоклава (Таблица 15, № 1) продукт представлял собой равновесную смесь циклических и линейных олигомеров, а в случае предварительной обработки автоклава диметилдихлорсиланом (Таблица 15, № 2) на 87 % состоял из линейных олигомеров. 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 15, № 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 15, № 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 15, изменение соотношения мономер/вода от 1/4 до 1/1 (Таблица 15, № 3, 4) не оказывает влияния на состав продукта, в то время как снижение количества воды до стехиометрического - 1/0,5 (Таблица 15, № 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 кипячения 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 а.е.м.

3.1.2 Методы получения гидрофункциональных метилсилоксановых олигомеров

Полиорганосилоксаны, содержащие гидросилильные группы у атомов кремния в основной цепи, находят широкое применение в качестве гидрофобизаторов, компонентов кремнийорганических резин холодного отверждения, предкерамических материалов, а также в качестве полифункциональных полимерных матриц для получения полимеров заданного строения. Наличие SiH-связей у полигидросилоксанов определяет разнообразие подходов к их модификации с использованием полимераналогичных превращений. 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. 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. Использование методов ГПК алкоксисиланов в угольной кислоте и в некаталитическом варианте под давлением вызывало большой интерес как с точки зрения экологичности процесса, так и с точки зрения его управления структурой образующихся продуктов как главного постулата бесхлорной химии силиконов.

Результаты исследования влияния условий данных вариантов проведения ГПК метилдиэтоксисилана приведены в таблице 16, схема реакции приведена на рисунке 14.

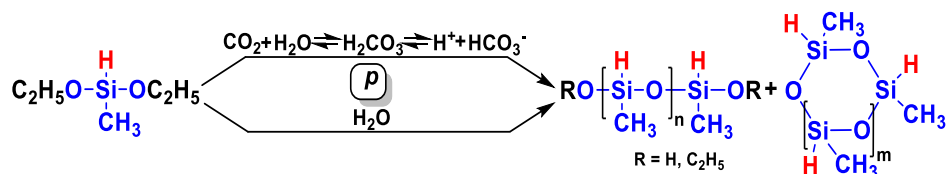


Рисунок 14 – Схема ГПК метилдиэтоксисилана в угольной кислоте и в некаталитическом варианте под давлением

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 15 приведены спектры исходного соединения и продукта его поликонденсации в каталитическом варианте осуществления процесса.

Из приведенных в таблице 16 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 16, образцы 4 и 9), а в случае

некаталитического гидролиза под давлением и увеличении температуры процесса от 120 °С до 180 °С (Таблица 16, образец 1).

Таблица 16 - Условия получения, состав и молекулярно-массовые характеристики полигидрометилсилоксанов

	Условия гидролиза			Характеристика продуктов								
	Мономер/ H ₂ O, моль	Т, °С	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												
7	1/4.5	120	10	0	0	43	57	0	1.8/0.4	1600	1300	1.2
8	1/4.5	120	60	0	0	47	53	0	1.2/0.7	1500	1200	1.2
9	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												

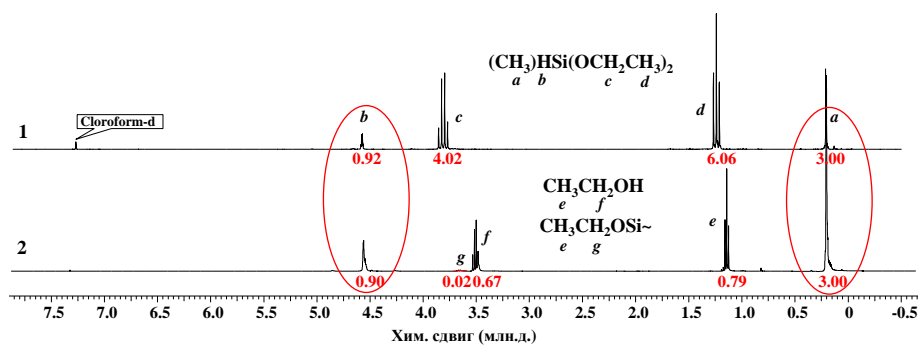


Рисунок 15 – Спектры ¹H ЯМР для метилдиэтоксисилана (1) и продукта его гидролиза в угольной кислоте (Таблица 16, образец 8)

В этом случае увеличение вклада побочных процессов по SiH-группам приводило к созданию разветвляющих 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 PhHSi(OEt)₂ в среде уксусной кислоты, 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 16, Таблица 16).

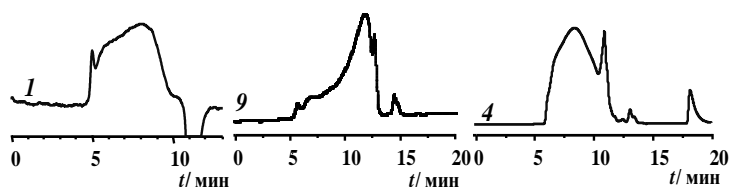


Рисунок 16 - Кривые ГПХ образцов (Таблица 16, № 1, 4, 9), содержащих разветвленные звенья

Во всех остальных случаях (Таблица 16, образцы 2, 3, 5-8, 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 16, 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 16, 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 этоксигрупп в образце 7 (Таблица 16), по сравнению с образцом 2 (Таблица 16). 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-массовые характеристики.

3.1.3 Методы получения метилсилсесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп

Предложенные выше методы ГПК алкоксисиланов в угольной кислоте и в некаталитических условиях под давлением были реализованы и на примере трифункционального мономера – метилтриалкоксисилана (Рисунок 17).

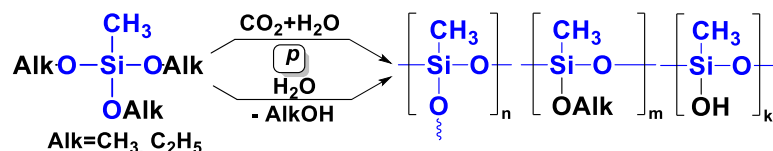


Рисунок 17 – Схема ГПК метилтриалкоксисилана в угольной кислоте и в некаталитических условиях под давлением

Результаты исследования этих процессов приведены в таблице 17. Было обнаружено, гидролиз алкоксигрупп протекает практически количественно. Соотнесение значений молекулярных масс и концентраций гидроксильных групп позволяют сделать вывод о полициклической (наногелевой) структуре полиметилсилсесквиоксанов, полученных в угольной кислоте, и разветвленной с высоким содержанием остаточных гидроксильных групп (10.8-13.3 мас.%) структуре продуктов ГПК под давлением, или олигометил(гидрокси)силсесквиоксанов. При этом если метилтриметоксисилан реагирует независимо от наличия или отсутствия перемешивания (Таблица 17, № 1, 4), то этоксисилильный аналог требует обязательного перемешивания (Таблица 17, № 3, 6, 7) или в случае некаталитического процесса более высокой температуры (Таблица 17, № 8).

Таблица 17 – Условия проведения и характеристика продуктов ГПК метилтриалкоксисилана в угольной кислоте и в нейтральной среде под давлением

№	Условия реакции				Характеристика продукта			
	Alk	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 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 - получение метилсилесквиоксановых олигомеров 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 метилсилесквиоксановых олигомеров с регулируемым содержанием функциональных групп

В качестве некаталитических методов активации ГПК алкоксисиланов были исследованы УЗ- и СВЧ-воздействия. Эти физические поля находят широкое применение в органическом синтезе, а также в ряде случаев при каталитической ГПК алкоксисиланов, синтезе и модификации силикатных частиц. 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)силесквиоксаны, 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 18). Общая схема процесса приведена на рисунке 18.

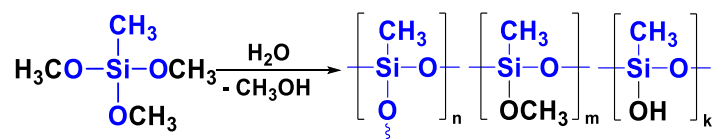


Рисунок 18 – Схема ГПК метилтриметоксисилана под воздействием УЗ и СВЧ

Таблица 18 – 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

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 19): 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.

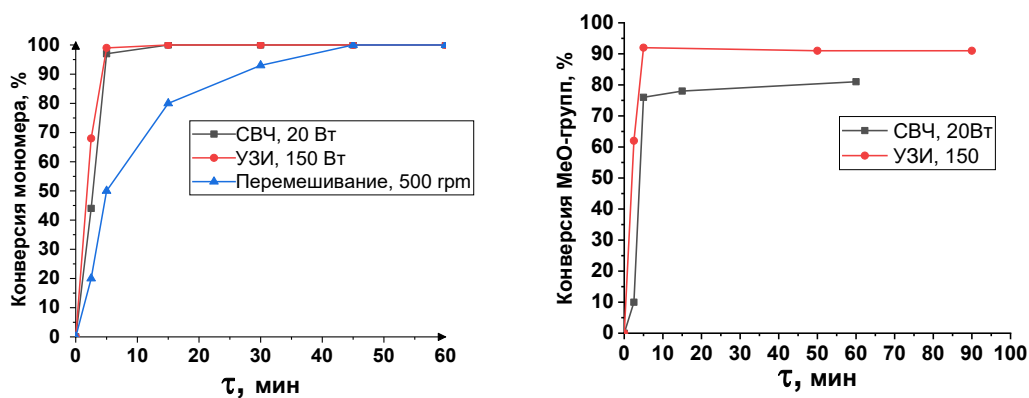


Рисунок 19 – Зависимость конверсии мономера (слева) и метокси-групп (справа) от времени при различных условиях проведения некаталитической ГПК при 30°C и мольном соотношении мономер/вода, равном 1/3

Влияние УЗИ более выражено: конверсия метоксигрупп составляет 92 % в случае УЗИ и 76 % при СВЧ (Таблица 18, № 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 18, № 8-10), а в случае СВЧ его содержание растет с 48 до 77 % без изменения структуры и молекулярно-массовых характеристик (Таблица 18, № 17-20).

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

Таким образом, на примере метилтриметоксисилана было продемонстрировано активирующее действие УЗ- и СВЧ- излучений на процессы ГПК алкоксисиланов и возможности этих методов для получения разветвленных метилсилесквиоксановых 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 спирто-водной среде.

4. Практическое применение функциональных кремнийорганических олигомеров и полимеров различной структуры

Переходя к третьему 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 метилсилесквиоксановые 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-сополимеры, 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 во втором 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 третьем разделе.

4.1 Антиструктурирующая добавка и гидрофункциональная гидрофобизирующая жидкость

Линейные диметилсилоксановые олигомеры, которые могут быть получены методами ГПК диметилдиэтоксисилана в воде под давлением, перспективны в качестве антиструктурирующей добавки при вулканизации силиконовой резины. Традиционно в качестве антиструктурирующей добавки используют олигомеры, полученные гидролизом диметилдихлорсилана в присутствии аммиака при $pH=5,5-8,5$ [15] или же нейтрализацией диметилсилоксанолятов натрия водным раствором уксусной кислоты [16]. Основной проблемой таких продуктов является сложность очистки от остатков ионных примесей, что приводит к нестабильности продукта при хранении вследствие конденсации остаточных гидроксильных групп и выделении 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.

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. 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 19).

Таблица 19 – Состав бездефектных продуктов гидролитической поликонденсации метилдиэтоксисилана и жидкости ГКЖ-94 М

№ образца	Содержание фракций по ГПХ, %		
	высокомолекулярная I		низкомолекулярная II
	$M_n = 5000-1000$	$M_n = 750-600$	$M_n \leq 500$
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 ^а	25-30	55	15-20
^а 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 % [17].

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 (Таблица 19, 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.

4.2 Применение олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов

Олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны, образующиеся путем ГПК метилтриалкоксисиланов с некаталитическими методами активации, рассмотренные в разделе 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 ДСтП, пропиточных и клеевых составов, наполнителей и антиобледенительных покрытий. В данном разделе мы сосредоточимся на трех из них: гидрофобизаторы для текстиля, пеногасители, связующее для ДСтП.

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 94М. 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 20).

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 20 – Основные характеристики водоотталкивающих свойств полиэфирсодержащих тканей, обработанных олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаном и гидрофобизирующей жидкостью ГКЖ 94М

Содержание гидрофобизатора в растворе, %	Олиго(гидрокси)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

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.

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

Пенегосащие свойства олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксанов, полученных ГПК метилтриэтоксисилана под давлением при мольных соотношениях мономер/Н₂О, равных 1/6 (Д-1) и 1/1,5 (В-1), определяли методом барботирования.

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 20-21 приведены диаграммы, демонстрирующие значения эффективности пеногашения (ПЭП) и времени пеногашения (ПГ) для сравниваемых образцов.

Представленные результаты показывают, что олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны демонстрируют ПЭП, сопоставимый с коммерческим аналогом, однако В-1 демонстрирует меньшее время пеногашения, по сравнению с D-1, что делает его использование более перспективным.

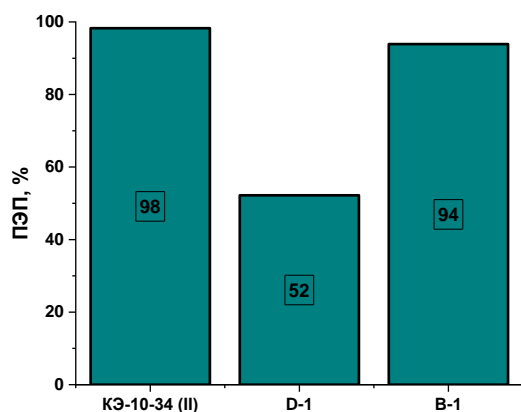


Рисунок 20 – Диаграмма зависимости ПЭП от пеногасителя

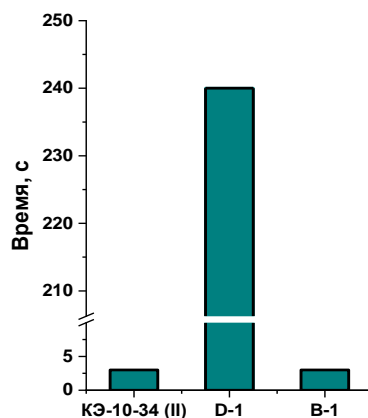


Рисунок 21 – Диаграмма зависимости времени ПГ от пеногасителя

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

Нами были получены образцы ДСтП с использованием в качестве связующего 44 мас.% водно-спиртового раствора метилсилсесквиоксановых олигомеров – продукта гидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана при мольном соотношении мономер/ $H_2O = 1/1,5$. 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 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°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.

На рисунке 22 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 22 – Полученные образцы ДСтП

Образцами сравнения служили коммерческие ДСтП: 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 ДСтП: 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 по водопоглощению и разбуханию коммерческие ДСтП, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования были разработаны методы ГПК алкоксисиланов в гомофазных условиях активной среды, которые позволяют получать 90 % номенклатуры существующих кремнийорганических продуктов с принципиально большими выходами, но более простым набором технологических операций, с заметно улучшенными показателями процессов. В большинстве случаев достигнуто улучшение качества кремнийорганических продуктов путем управления их структурой. Разработаны методы некаталитической активации процессов ГПК алкоксисиланов, за счет чего получены принципиально новые продукты - олиго(гидрокси)метилсилсесквиоксаны, синтез которых традиционными подходами невозможен и которые открывают новые направления применения силиконов с возможным существенным изменением структуры рынка и в значительной степени смещения целевых установок прямого синтеза с диметилдиалкоксисилана на метилтриалкоксисилан и метилсилсесквиоксановые жидкости, связующие, наногели, наполнители и т.д.

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 алкоксигрупп 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 $[Me_2SiO]_n$ – $[MePhSiO]_n$ – $[MeBnSiO]_n$ – $[Et_2SiO]_n$ 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 метилсилесквioxановых 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.

Содержание работы отражено в следующих публикациях:

Статьи:

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 / М. А. Obrezkova, **А. А. Калинина**, 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 / **А. А. Калинина**, 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. 1104–1109. [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. [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 диорганодилкоксисиланов 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].
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 / K. M. 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 / 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].
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. [Dielectric elastomer actuators: Materials and design / Bezsudnov, I. V. E., Khmelnitskaia, 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, **A. A. 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** [et al.] // *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. Khmelnitskaia, **A. A. Kalinina**, I. B. Meshkov [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16, No. 2. – P. 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. Khmelnitskaia, G. S. Ghazaryan, **A. A. Kalinina** [et al.] // *ИНЭОС 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. – P. 188–192. – DOI 10.32931/io2567a

35. Придание полиэфирсодержащим тканям гидрофобных свойств с использованием гидроксилсодержащих полиметилсилсесквиоксановых 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.

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. БЕСХЛОРИНАЯ 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., Кононович 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., 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.
11. Пат. 2797942 Рос. Федерация, МПК C08G 77/06, C08G 77/14. Способ получения растворимых полиметилсилсеквиоксанов / 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. Органосилсеквиоксановое 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.

Список литературы

1. Андрианов, К. А. Технология элементоорганических мономеров и полимеров / К. А. Андрианов. – М. : Химия, 1973. – 368 с.
2. Долгов, Б. Н. Исследования в области алкоксисиланов. VII. Изучение реакции тетраацетоксисилана со спиртами. Синтез тетраалкокси- и алкоксиацетоксисиланов / В. Н. Долгов, В. П. Давыдова, М. Г. Воронков // Журнал общей химии. – 1957. – Т. 27. – С. 921–926.
3. Егорова, Е. В. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / Егорова Екатерина Викторовна ; Институт синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова РАН. – Москва, 2008. – 109 с.
4. 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.
5. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М. В. Соболевский, И. И. Скороходов, К. П. Гриневич и др. ; под ред. М. В. Соболевского. – М. : Химия, 1985. – 264 с.
6. Химия и технология кремнийорганических эластомеров / В. О. Рейхсфельд, К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский и др. ; под общ. ред. В. О. Рейхсфельда. – Л. : Химия, 1973. – 176 с.
7. Пат. 2315781 Российская Федерация, МПК C08G77/06, C07F7/21. Непрерывный способ получения гидролизата диметилдихлорсилана / О. Л. Ершов, Г. Я. Жигалин, А. А. Кочурков, А. Н. Поливанов, П. А. Стороженко ; заявл. 04.08.2006 ; опубл. 27.01.2008, Бюл. № 3. – 8 с. : ил.
8. Пат. 2484103 Российская Федерация, МПК C08G77/16. Способ получения органосилоксандиолов / В. А. Бабурина, Л. З. Закирова ; заявл. 24.04.2012 ; опубл. 10.06.2013, Бюл. № 16. – 5 с. : ил.
9. Dearing, A. Alkyl orthosilicates / A. Dearing, E. E. Reid // Journal of the American Chemical Society. – 1928. – Vol. 50, № 11. – P. 3058–3062.
10. De, G. Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the 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, № 10. – P. 2289–2293.
11. Donatti, D. A study of the hydrolysis pathway in oxalic acid catalyzed reacting TMOS-water mixtures under ultrasound stimulation / D. Donatti, D. Vollet, A. I. Ruiz // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2000. – Vol. 18, № 1. – P. 5–9.
12. Polycondensation of alkoxy silanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes / E. Egorova, N. Vasilenko, N. Demchenko [et al.] // Doklady Chemistry. – 2009. – Vol. 424. – P. 15–18.
13. Friedel, C. Ueber das intermediäre anhydrid von kieselsäure und essigsäure / C. Friedel, A. Ladenburg // Justus Liebigs Annalen der Chemie. – 1868. – Vol. 145, № 2. – P. 174–178.
14. Hardman, B. Encyclopedia of polymer science and engineering / B. Hardman, A. Torkelson. – New York : Wiley, 1989. – Vol. 15. – P. 204.
15. 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, № 4. – P. 354–355.

16. 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, № 8. – P. 1474–1478.
17. Richards, R. Cyclic polysiloxanes: 5. Preparation and characterization of poly(hydrogenmethylsiloxane) / R. Richards, J. Hollingshurst, J. Semlyen // *Polymer.* – 1993. – Vol. 34, № 23. – P. 4965–4968.