

Министерство просвещения Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Тульский государственный педагогический  
университет им. Л.Н. Толстого»  
(ТГПУ им. Л. Н. Толстого)

УДК 541.6  
Per. № НИОКТР 122122800095-6  
Per. № ИКРБС

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научно-исследовательской работе  
ФГБОУ ВО «ТГПУ им. Л. Н. Толстого»  
д-р пед. наук, профессор



Е.Ю. Ромашина  
2023 г.

**ОТЧЕТ**  
**О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ**  
**СОЗДАНИЕ БЕСХЛОРНОГО МЕТОДА ПРОИЗВОДСТВА**  
**ФЕНИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ И ПОЛУЧЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ИННОВАЦИОННЫХ**  
**МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

в рамках государственного задания Министерства просвещения РФ  
(Доп. соглашение № 073-03-2023-030/2 от 14.02.2023)

(промежуточный, этап 2)

Руководитель НИР,  
зав. лаб., канд. хим. наук

Темников М.Н.

Тула 2023

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР, зав.лаб., к.х.н.	 25.12.23 (подпись, дата)	М.Н. Темников (введение, заключение)
Исполнители: с.н.с., канд.хим.наук	 25.12.23 (подпись, дата)	А.А. Анисимов (раздел 2)
с.н.с., канд. техн.наук	 26.12.23 (подпись, дата)	С.М. Чистовалов (раздел 1)
м.н.с.	 25.12.23 (подпись, дата)	И.Н. Крижановский (раздел 1)
м.н.с.	 26.12.23 (подпись, дата)	Я.К. Хасяк (раздел 3)
м.н.с.	 25.12.23 (подпись, дата)	Т.О. Ершова (раздел 3)
м.н.с.	 29.12.23 (подпись, дата)	К.Л. Болдырев (раздел 1)
лаборант- исследователь	 25.12.23 (подпись, дата)	М.А. Кравченко (раздел 2)
инженер- исследователь	 25.12.23 (подпись, дата)	Е.А. Манохина (раздел 2)
м.н.с.	 25.12.23 (подпись, дата)	Е.О. Миняйло (раздел 3)
инженер- исследователь	 25.12.23 (подпись, дата)	А.К. Ратников (раздел 1)
н.с.	 25.12.23 (подпись, дата)	И.И. Устинов (раздел 2)

## РЕФЕРАТ

Отчет 52 с., 1 кн., 42 рис., 11 табл., 23 источн., 0 прил.

ТЕТРААЛКОКСИСИЛАН, БЕСХЛОРНЫЙ СИНТЕЗ, ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВ, ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАН, АРХИТЕКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНОВ, ПЕРЕРАБОТКА ПДМС

В настоящей работе объектом исследования являются полиорганосилоксаны различного строения и функциональности. Акцент делается на бесхлорный способ получения данных соединений.

Основная цель проекта создание бесхлорного метода производства алкоксисиланов для синтеза силиконовых полимеров со строго определенной молекулярной структурой, перспективных в процессах создания инновационных продуктов, таких как универсальные связующие, модификаторы полимерных композиций, гидрофобизирующих составов.

Для реализации данной цели на данном этапе проекта были проведены следующие работы:

Собран вибростенд, включающий в себе механохимический реактор (30 л) и вибропривод. Проведены кратковременные пробные запуски. Спроектирован термотат, для обеспечения температуры в реакторе до 300 °С.

Вторая часть работы заключается в разработке подходов для модификации полиорганосилоксанов. мПо реакции гидросилилирования полидиметилсилоксанов с распределенными по цепи гидридсилильными функциональными группами 9-аллил-м-карбораном получен ряд поликарборансилоксанов с сопоставимой молекулярной массой (25.5 – 31.3 kDa) и строго определенным содержанием карборанильных фрагментов (2 – 15 масс. %) с высокими выходами (92-96%). Предложенный подход позволяет определить степень влияния структуры поликарборансилоксанов на термические и реологические, чего не было сделано ранее. Разработан подход к получению стабильного при хранении кремнийорганического модификатора с диоксаборолановой защитной группой. Показана его высокая реакционная способность и селективное присоединение против правила Марковникова в реакциях гидросилилирования с силоксанами различного строения. Описана возможность удаления защитной группы в мягких условиях с использованием воды как с исходного модификатора, так и с его силоксановых производных с выходами продукта до 96%.

Наконец третья часть посвящена получению различных полиорганосилоксанов. Показано, что образование цикла является первым актом образования ср-ПФСС. При этом конечные блокированный ср-ПФСС обладают выдающимися термическими

характеристиками. Большой цикл работ проделан по синтезу и утилизации кремнийорганических полимеров в среде аммиака. Представлен подход к синтезу Л-ПФСС с тонкой регулировкой молекулярной массы (1,7 – 250 кДа). Связано это с низкой температурой стеклования (-60 °С), что является беспрецедентным значением для полимеров такого класса. Разработана методика получения телехеливого ПДМС с низким содержанием циклов, путем его конденсации в среде аммиака. Разработан метод утилизации силиконовых резиновых отходов путем их разложения в среде аммиака.

Полученные результаты позволят создавать силиконы с заданными свойствами, перспективными в качестве потенциальных материалов для авиационной, машиностроительной, приборостроительной и др. отраслях.

## СОДЕРЖАНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	6
ВВЕДЕНИЕ .....	7
1 РАЗРАБОТКА И УСТАНОВКА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА. ....	9
1.1 ПЕРВИЧНАЯ СБОРКА ВИБРОСТЕНДА. ....	9
1.2 ПРОБНЫЙ ПУСК ВИБРОСТЕНДА И ИСПРАВЛЕНИЕ ВЫЯВЛЕННЫХ НЕПОЛАДОК .....	13
1.3 ПРОЕКТИРОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОСТАТА .....	14
1.4 ПРОЕКТИРОВАНИЕ АППАРАТОВ И АРМАТУРЫ ВВОДА И ВЫВОДА ВЕЩЕСТВ В РЕАКТОР.....	16
2 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	17
2.1 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ И ВВЕДЕНИЕ ИХ В ПОЛИСИЛОКСАНЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ.....	17
2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ КАРБОРАНОВ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОРАНСИЛОКСАНОВ .....	24
3 ПОЛУЧЕНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ.....	31
3.1 ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СВЕРХРАЗВЕТВЛЁННЫХ ПОЛИФЕНИЛСИЛЕСЕКВИОКСАНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО РЕАКЦИИ ПИРСА- РУБИНШТЕЙНА .....	31
3.2 СИНТЕЗ Л-ПФСС ОПРЕДЕЛЕННОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ. ....	38
3.3 ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА СИЛИКОНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В СРЕДЕ АММИАКА.....	42
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	50
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	50

## Определения, обозначения и сокращения

В настоящем отчете о ПНИЭР применяют следующие сокращения с соответствующими определениями:

kDa или кДа – килоДальтон  
°C – градус Цельсия  
ГЖХ – газо-жидкостная хроматография  
л – литр  
d – диаметр  
мм или mm – миллиметр  
мл/мин или ml/min – миллилитров в минуту  
г – грамм  
т.е. – то есть  
мкм – микрометр  
nm – нанометр  
h или ч – час  
ЯМР – ядерный магнитный резонанс  
ГПХ – гельпроникающая хроматография  
ppm – миллионные доли  
FTIR – Fourier-Transform Infrared Spectroscopy – ИК-спектроскопия  
ПФСС – полифенилсилсесквиоксан  
Л-ПФСС – лестничный ПФСС  
ср-ПФСС – сверхразветвленный ПФСС  
ММ – молекулярная масса  
ММХ – молекулярно массовые характеристики  
см. – смотри  
ТГФ – тетрагидрофуран  
rt – room temperature – комнатная температура  
PDI – polydispersity index – индекс полидисперсности  
масс% - массовый процент  
M<sub>w</sub> – средневесовая молекулярная масса  
M<sub>n</sub> - среднечисловая молекулярная масса  
Reflux – кипячение с дефлегматором  
Me – метил  
Et – этил  
n-Bu – н-бутил  
tol – toluene– толуол  
СРП – сверхразветвлённые полимеры  
Ph – фенил  
Alk – алкил  
in situ – (латынь) в месте нахождения, прямо в процессе опыта  
BCF – трис-пентафторфенилбор  
СРПС – сверхразветвленный полиалкоксисилан  
PDEDMS – фенилдиэтоксидиметилдисилоксан  
DMPS – диметилфенилсиланом  
DB – степень ветвления полимера

## Введение

Силиконовые полимеры и материалы на их основе находят применение практически во всех отраслях человеческой деятельности: от использования силиконовых форм для выпечки хлебных изделий до защитных материалов космических кораблей. Мировое производство силиконовых полимеров основано на гидролизе органохлорсиланов. Основным методом получения органохлорсиланов является их прямой синтез из металлического кремния и органогалогенида. Данный метод имеет существенные недостатки, главные из которых трудноразделимая смесь органохлорсиланов, получающаяся после прямого синтеза, а также токсичность хлорсиланов, образование большого количества солянокислых отходов после их гидролиза.

На сегодняшний день в России практически полностью отсутствует производство кремнийорганических мономеров. Воссоздание хлорсиланового прямого синтеза лишено смысла. Связано это с тем, что данный процесс был разработан в Советском союзе в 50-60х годах XX века и к настоящему времени морально устарел, по сравнению со своими зарубежными аналогами. Кроме того, данный процесс не удовлетворяет современным требованиям перехода к бесхлорному производству.

Выходом из данной ситуации может стать разработка прямого синтеза алкоксисиланов. Из данных мономеров могут также получаться силиконовые полимеры. При гидролизе алкоксисиланов выделяется спирт, утилизация которого значительно дешевле и безопасней.

Нами разработан принципиально новый подход к прямому синтезу тетраалкоксисилана, основанный на механохимии. На сегодня мы имеем лабораторную установку. Дальнейшая задача заключается в масштабировании данной установки, ее усовершенствовании с целью оптимизации всех основных технологических параметров.

Еще одной проблемой является переход к получению силиконовых полимеров с строго заданной молекулярной структурой. В настоящее время свойства кремнийорганической полимерной продукции в основном найдены эмпирически. Такой метод имеет следующие недостатки. Во-первых, он трудоемок. Во-вторых, требует тщательного подхода к воспроизведению условий синтеза силиконовых полимеров. В противном случае свойства получаемых полимеров будут не воспроизводимы. К настоящему моменту производство всей номенклатуры кремнийорганических полимеров в России прекращено. Соответственно со временем будут утеряны и все технологические регламенты данных производств. Это означает, что при воссоздании силиконовой продукции в РФ, мы столкнемся с описанной выше проблемой.

Выходом из сложившейся ситуации может стать синтез силиконовых полимеров с строго заданной молекулярной структуры. Свойства таких полимеров полностью определяется их архитектурой. Это значит, что при данном подходе мы не попадаем в ситуацию, когда необходимых свойств нужно добиваться эмпирическим подбор исходных условий синтеза, а направлено выбираем необходимые нам свойства путем тонкого варьирования молекулярной структуры целевого продукта. Наша команда имеет значительный опыт создания таких полимеров на основе алкоксисиланов.

На втором этапе проекта, работы были выстроены следующим образом:

- 1) Разработка и установка пилотной установки прямого синтеза тетраэтоксисилана.
- 2) Разработка методов модификации кремнийорганических соединений
- 3) Получение кремнийорганических полимеров сложной архитектуры



## **1 Разработка и установка пилотной установки прямого синтеза тетраэтоксисилана**

На данном этапе проекта мы продолжили работы по разработке и установке готовых деталей пилотного реактора тетраэтоксисилана.

### **1.1 Первичная сборка вибростенда**

На данном этапе проекта, выполняется работа по проектированию, изготовлению и пусконаладке пилотного аппарата для прямого синтеза тетраэтоксисилана. Также в ходе работы был выполнен обзор рынка инженерных комплектующих, представленных на российском рынке, выбраны необходимые изделия, оформлены документы для проведения закупок.

Основные узлы установки:

- вибропривод
- механохимический реактор
- термостат
- блок подачи реагентов
- блок сбора продуктов реакции

Установка прямого синтеза собирается на основе разработанного и исполненного вибростенда. В его состав входят:

- массивное металлическое основание
- рама крепления реактора
- электродвигатель асинхронный 3ф. 380 В, 2,2 кВт
- реактор механохимического синтеза из нерж. стали
- набор опорных пружин
- соединительная муфта (составная)
- эксцентриковый вал с подшипниковыми узлами.



Рисунок 1 - Фото станины и рамы крепления реактора (в сборе)

- для размещения станда было спроектировано и собрано основание из виброустойчивой листовой резины (Рисунок 1), подобранной и закупленной непосредственно для данной установки

- эксцентриковый узел установлен на раму крепления реактора с использованием специального крепежа с защитой от отвинчивания под влиянием вибрации Рисунок 2



Рисунок 2 – Фото эксцентрикового узла закрепленного на раме крепления реактора  
- на раму установлен виброреактор, с использованием аналогичного спец. крепежа (Рисунок 3):



Рисунок 3 – Фото реактора установленного на раму  
- для управления электродвигателем подобран и установлен частотный преобразователь Mitsubishi FR-S 500E (Рисунок 4):



Рисунок 4 – Фото стенда с частотным преобразователем  
- изготовлена соединительная муфта, соединяющая вал электродвигателя и эксцентриковый вал виброреактора. Муфта состоит из дюритового шланга и двух втулок с отверстиями со шпоночными пазами и антифрикционной насечкой снаружи. Для изготовления муфт были разработаны эскизы (Рисунок 5) в электронном виде и переданы подрядчику для электроэрозионной резки.

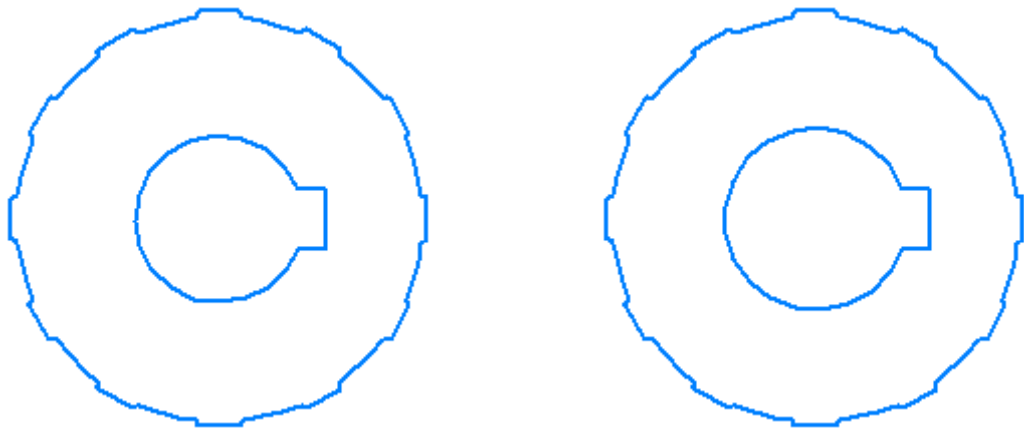


Рисунок 5 – Эскизы, выполненные для изготовления на ЧПУ станке электроэрозионной резки (размеры не приведены)

После изготовления втулок, муфта была установлена на установку (Рисунок 6):



Рисунок 6 – Фото установленной муфты



Рисунок 7 – Фото виброреактора в сборе

Таким образом, к отчетному периоду, мы имеем собранную пилотную установку  
Рисунок 7

## **1.2 Пробный пуск вибростенда и исправление выявленных неполадок**

Произведен холостой пуск пустого реактора для настройки частотного преобразователя, а также для проверки надежности крепления деталей между собой.

По итогам холостого пуска сделаны следующие выводы:

- 1) Проведена калибровка соответствия частоты вращения вала эксцентрика и частоты тока, выставленной на частотном преобразователе
- 2) Проведено испытание подшипников на перегрев при длительной работе на различных частотах вращения. Выявлено, что один из подшипников перегревается, а также обнаружено вытекание смазки через уплотнения по бокам подшипников. Также предположительно установлено, что изготовитель использовал ненадлежащую марку смазки для подшипников.
- 3) Выявлено отсутствие соосности вала двигателя и вала эксцентрика, ранее невидимое невооруженным глазом.

В настоящий момент проводятся работы по устранению данных неполадок.

### 1.3 Проектирование высокотемпературного термостата

Высокотемпературный термостат нужен для обогрева механохимического реактора, температура в котором должна доходить до 250-300 °С. Поскольку нам не удалось найти в продаже готовые циркуляционные термостаты объемом порядка 50 л, способные подавать масло с высокой производительностью, было принято решение проектировать и изготавливать такой термостат самостоятельно.

Проектируемый термостат состоит из следующих основных узлов и компонентов:

- 1) Бак для масла с патрубками и фланцевой крышкой
- 2) Насос для горячего масла
- 3) Станина (рама)
- 4) Электронагреватель
- 5) Контроллер и набор защитного электрооборудования
- 6) Высокотемпературная запорная арматура и шланги

На Рисунок 8 изображена 3D модель данного термостата в сборе.

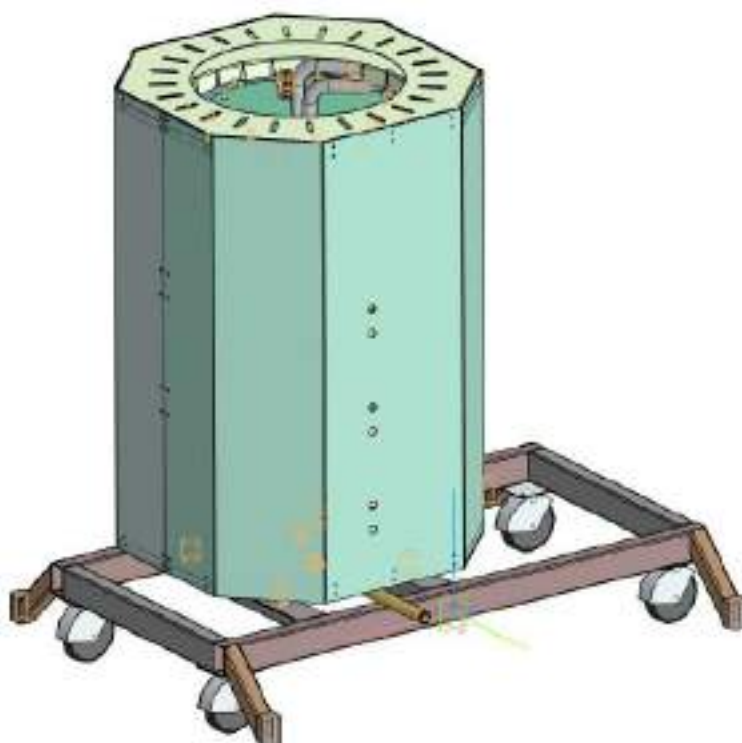


Рисунок 8 – 3D-модель термостата в сборе (покупные комплектующие и крепеж не показаны)



Бак и крышка термостата, нагревательный элемент, теплоизоляция и станина разработаны до состояния листовых разверток и исполнительных чертежей, и переданы для изготовления в соответствующие металлообрабатывающие организации. Насос для горячего масла выбран стандартный - модель K20-20-100-ГМ (Рисунок 9).



Рисунок 9 – Внешний вид насоса для горячего масла

Была подобрана высокотемпературная запорная арматура – Вентили запорные сальниковые ZETKAMA 215A, DN15-300, Ру16, Траб.-10..+300°C, корпус-серый чугун, присоединение – фланец.

Подбор соединительных рукавов (шлангов) – см. следующий пункт.

Контроллер и электрооборудование первоначально будут использованы из имеющихся в наличии. Предполагается использовать контроллер «Термодат» с твердотельными реле (силовыми блоками) (Рисунок 10). Далее предполагается после испытаний «Термодата» приобрести аналогичный или контроллер с другим набором функций.



Рисунок 10 – Внешний вид контроллера «Термодат» и силовых блоков (2 шт.)

#### **1.4 Проектирование аппаратов и арматуры ввода и вывода веществ в реактор**

Для подачи реагентов и вывода продуктов реакции было принято решение использовать гибкие металлорукава в защитной оплетке, изготовленные из нержавеющей стали, в заказной конфигурации. Был отправлен и оплачен заказ, в настоящее время ожидается их изготовление и поставка.

Параметры закупленных изделий

Металлорукав РГМ 12-80-1,50с\а:(1 конец: Гайка G 1/2" 12X18Н10Т Ниппель сфера под конус с углом 60° 12X18Н10Т; 2 конец: Гайка G 1/2" 12X18Н10Т Ниппель сфера под конус с углом 60° 12X18Н10Т); наружная оболочка: Пружина Ду 12

Штуцер с наружной резьбой G 1/2" 12X18Н10Т внутренний конус



## 2 Разработка методов модификации кремнийорганических соединений

### 2.1 Разработка метода получения силоксановых производных фенилбороновых кислот и введение их в полисилоксаны различного строения

Разработка методов модификации кремнийорганических соединений – важнейший этап нашего проекта, так как он позволит придавать практически любые свойства полученным нами кремнийорганическим полимерами.

На данном этапе нами был разработан способ введения в силоксановые полимеры фенилбороновых кислот. Фенилбороновые кислоты являются мощным инструментом для создания самособирающихся систем вследствие возможности реализации различных взаимодействий[1,2]. Динамическая природа образования связей между бороновыми кислотами и диолами, а также чувствительность боронатных эфиров к внешнему рН среды позволяет использовать материалы на их основе в биомедицинских приложениях. Модификация поверхности пористых сшитых микросфер поли(глицидилметакрилата-дивинилбензола) фрагментами фенилбороновой кислотой позволяет использовать их в качестве наполнителя высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения нуклеотидов. Набивочные материалы колонки для жидкостной хроматографии обеспечивают полное разделение смеси нуклеотидов или смеси дезоксинуклеотидов на основе неполярной адсорбции, водородных связей и электростатической адсорбции[3]. Борные компоненты также используют для получения полиборосилоксанов[4]. Привитые силоксановые полимеры, содержащие группы бороновых кислот, способны формировать эластомерную пленку за счет самоассоциации. Такой подход повышает совместимость с биологическими системами за счет увеличения гидрофильности материала, возможности регулировки рН и способности связываться с сахарами.

Нами был синтезирован модификатор (Рисунок 11), содержащий как винильную группу, связанную с атомом кремния, так и диоксаборолановую защитную группу на основе этиленгликоля.

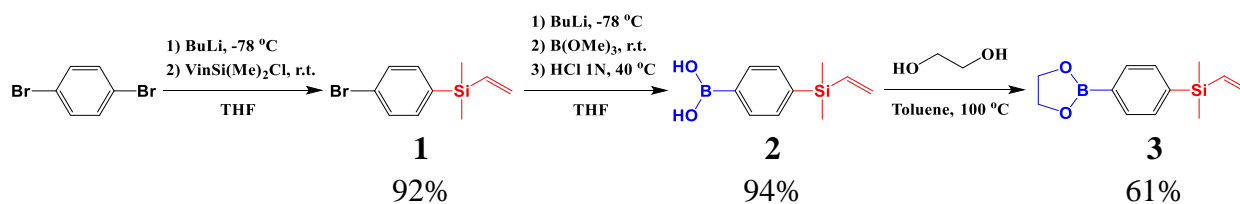


Рисунок 11 – Получение модификатора с диоксаборолановой защитной группой

На первой стадии получения модификатора использовался *n*-дибромбензол, с которым проводили реакцию литирования с эквимольным количеством *n*-бутиллития и затем осуществляли реакцию замещения, используя винилдиметилхлорсилан. На второй стадии также проводили реакцию литирования, с последующим замещением на боронатную эфирную группу и дальнейшей реакцией гидролиза. Формирование сложной эфирной связи является обратимым процессом и равновесие реакции смещается в сторону образования бороновой кислоты в присутствии воды, поэтому на третьей стадии получали кремнийорганическое производное фенилбороновой кислоты с бороксалановой защитной группой с помощью азеотропной отгонки с насадкой Дина-Старка.

Реакционную способность соединения **3**, предназначенного для модификации силоксановых соединений, проверяли на кремнийорганических субстратах различного строения, содержащих разное количество гидридных групп (Рисунок 12).

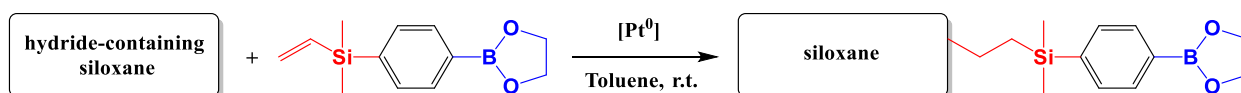


Рисунок 12 – Общая схема реакции гидросилилирования с использованием модификатора **3**

Реакции проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение нескольких часов в присутствии платинового катализатора Карстеда.

В ходе работы нами был получен ряд новых органосилоксанов **4** – **9** (Таблица 1):

Таблица 1 – Полученные кремнийорганические соединения с бороноэфирными связями

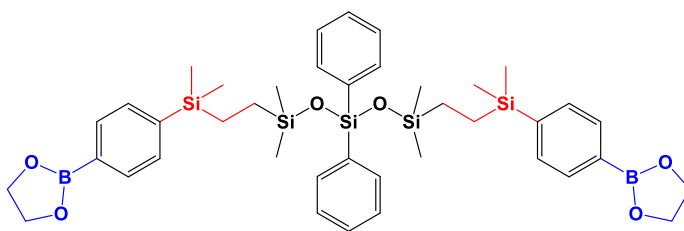
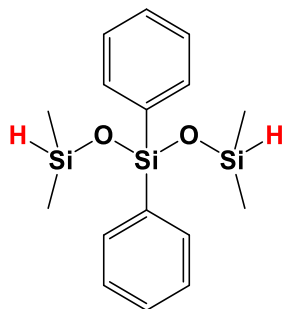
№	Прекурсор	Продукт [% выход]
1		 <b>4</b> 98%
2		 <b>5</b> 92%

№

Прекурсор

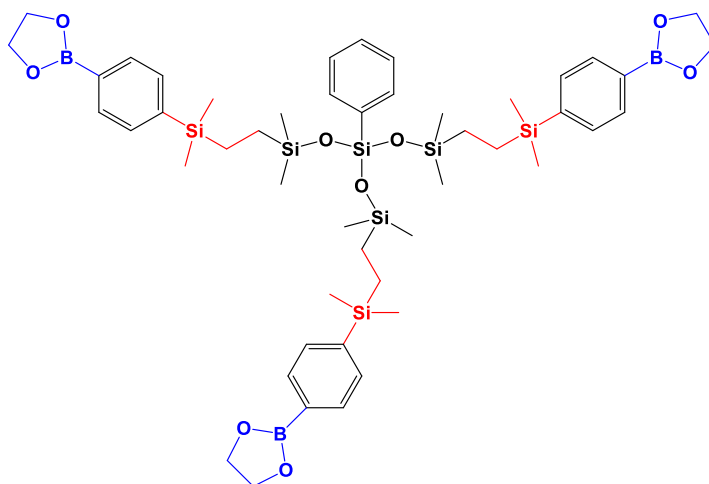
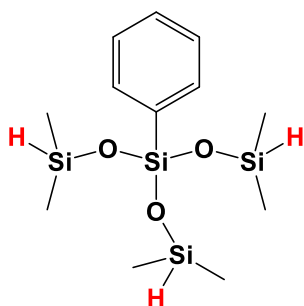
Продукт [% выход]

3

**6**

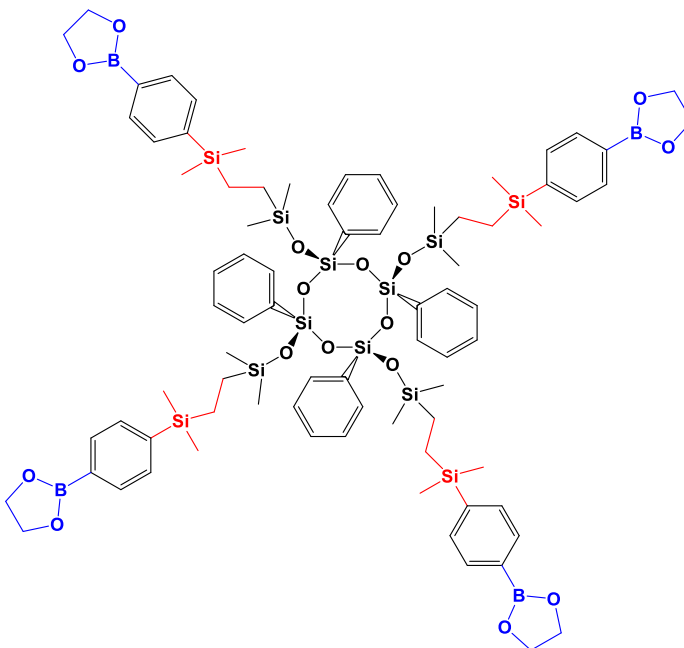
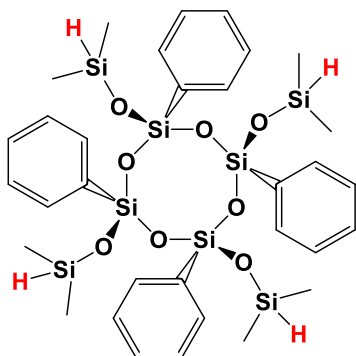
91%

4

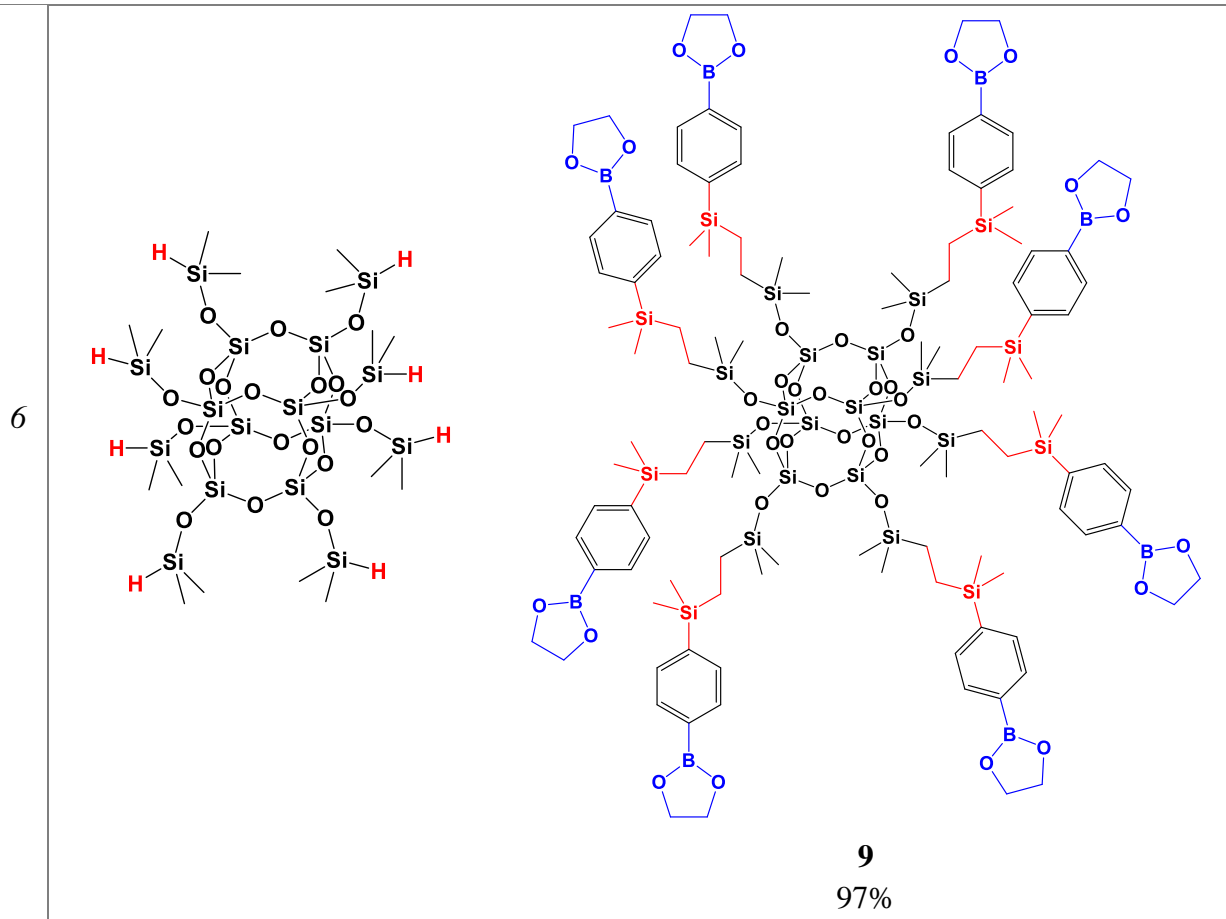
**7**

90%

5

**8**

95%



Монофункциональное производное **4** представляет собой модель полимерного звена, поэтому на нем удобно изучать отдельные стадии процесса. Дифункциональные соединения **5** и **6** можно использовать для получения сополимеров[5], где они могут входить в состав в качестве мягких или жестких блоков. Полифункциональные соединения **7–9** представляют интерес с точки зрения получения различных звездообразных полимеров[6].

Бороновые кислоты способны образовывать динамические ковалентные связи, поэтому мы также решили проверить возможность удаления защитной группы у модификатора **3**. Было обнаружено, что реакция идет в мягких условиях: при комнатной температуре в реакции с использованием избытка воды (Рисунок 10). Анализ соединения **10** методами  $^1\text{H}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии показал полноту удаления защитной группы (Рисунок 11 и Рисунок 12).

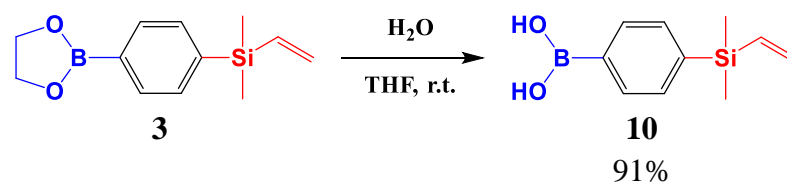


Рисунок 10 – Реакция удаления защитной группы с модификатора **3**

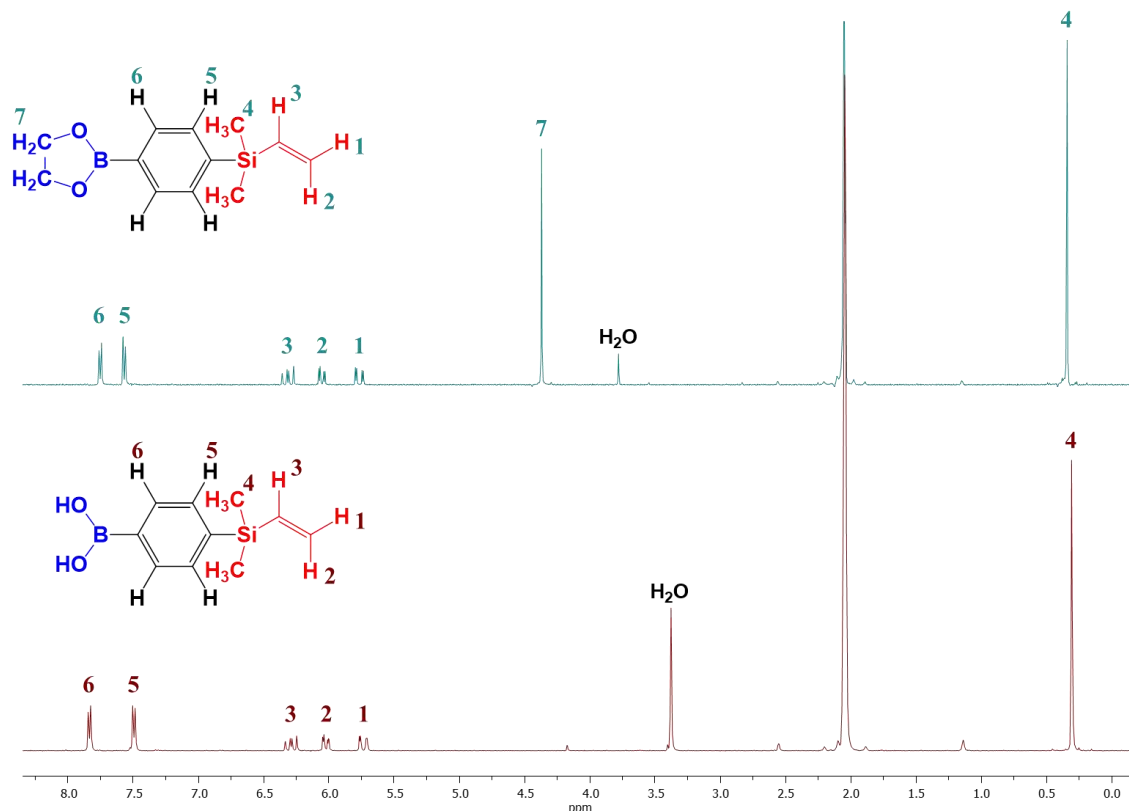


Рисунок 11 – Сравнение <sup>1</sup>H ЯМР соединений **3** (зеленая линия) в *d*<sub>6</sub>-ацетоне и **10** (красная линия) в *d*<sub>6</sub>-ацетоне с добавлением D<sub>2</sub>O

Аналогичную реакцию осуществляли для ранее полученных кремнийорганических соединений **4** – **9** (Рисунок 13). Реакцию проводили в тех же мягких условиях. Ее завершение определяли по исчезновению сигнала защитной группы с помощью <sup>1</sup>H NMR, а также возникновению в характерной области 3400 см<sup>-1</sup> уширенного сигнала –ОН групп посредством ИР-спектроскопии. Таким образом были получены кремнийорганические производные фенолбороновой кислоты **11** – **16** с высокими выходами (Таблица 2).

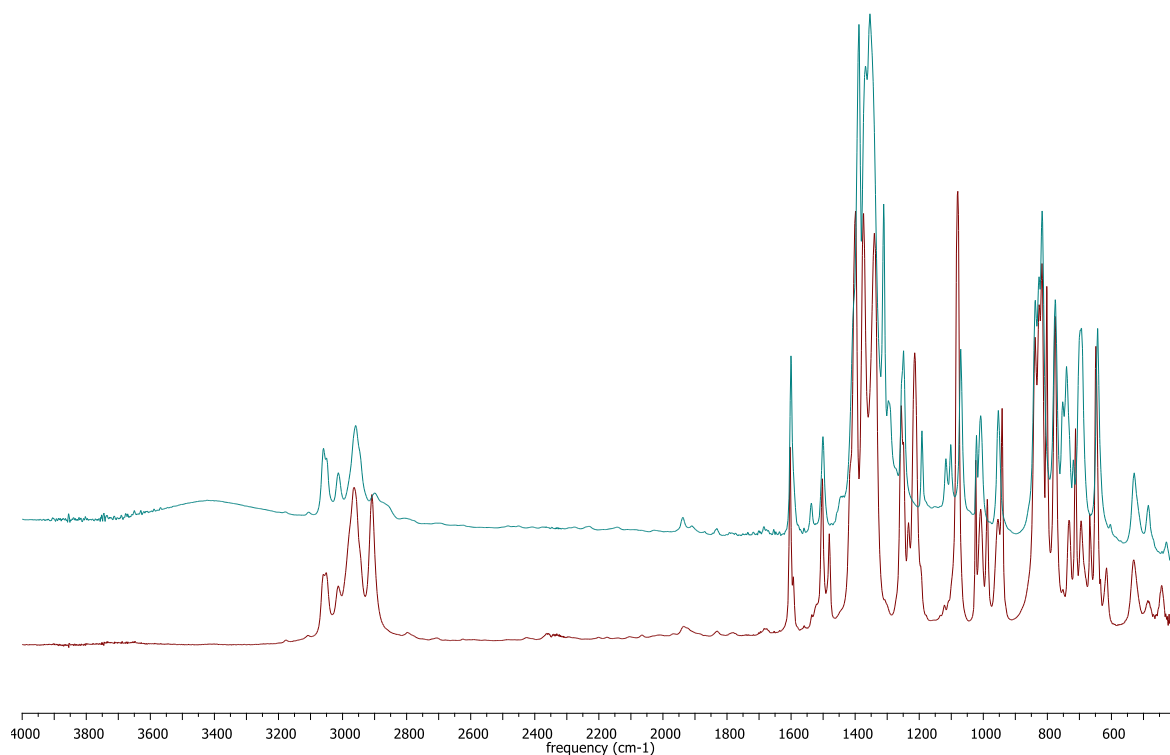
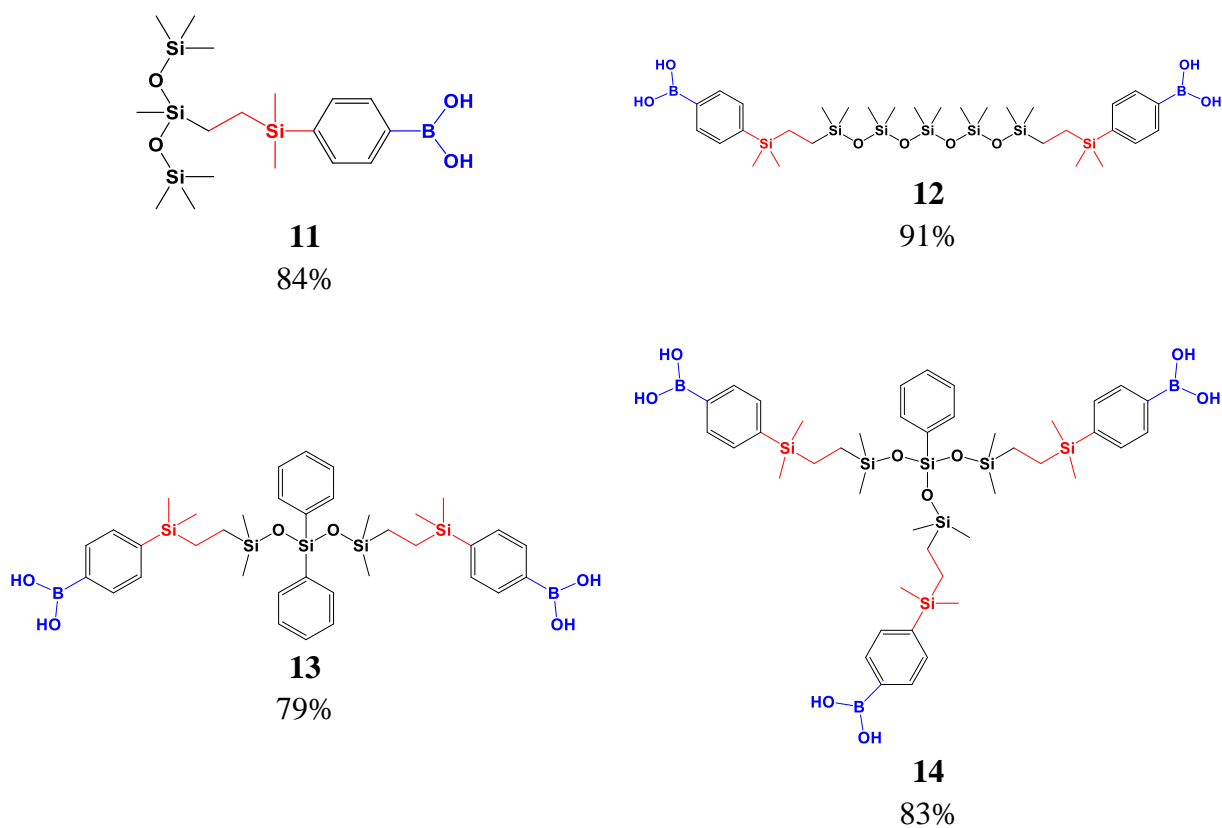
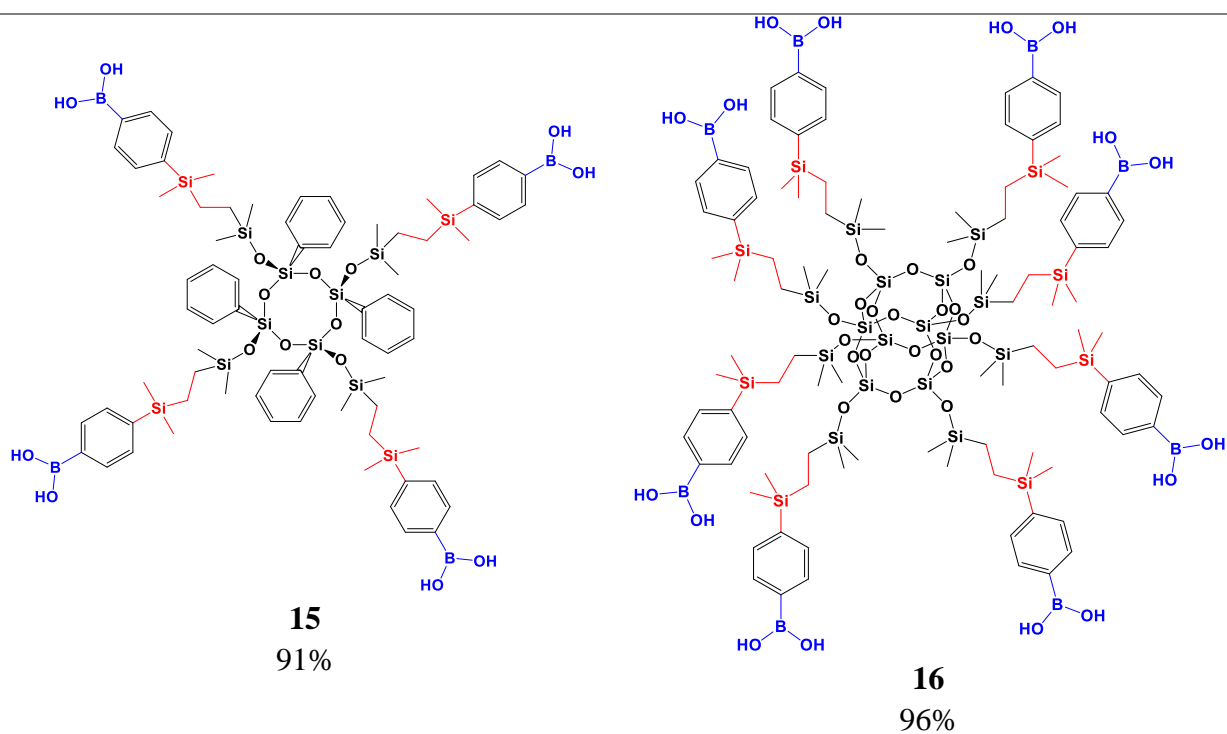


Рисунок 12 **Ошибка! Источник ссылки не найден.** – Сравнение IR соединений **3** (красная линия) и **10** (зеленая линия)

Таблица 2 – Кремнийорганические производные фенолборновой кислоты





В зависимости от структуры исходного соединения, количества фенилбороновых групп, а также наличия защитной группы меняется агрегатное состояние веществ (Рисунок 14).

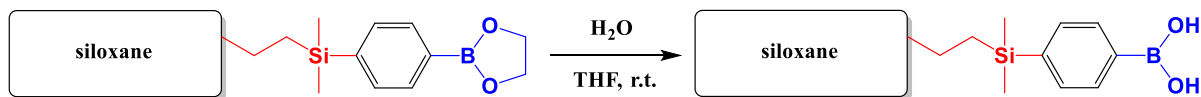


Рисунок 13 – Общая схема реакции удаления борксолоановой защитной группы с кремнийорганических субстратов

Соединения с диоксоборолановой защитной группой представляют собой прозрачные жидкости, вязкость которых увеличивается с увеличением количества боратных групп, а с кислотными группами могут быть как в виде гелей, так и в виде твердых порошкообразных веществ и пленок. Помимо прочего, представляет интерес использование полученных полифункциональных соединений в качестве наполнителей силиконовых матриц [7] и изучение возможности супрамолекулярной сборки в таких системах.

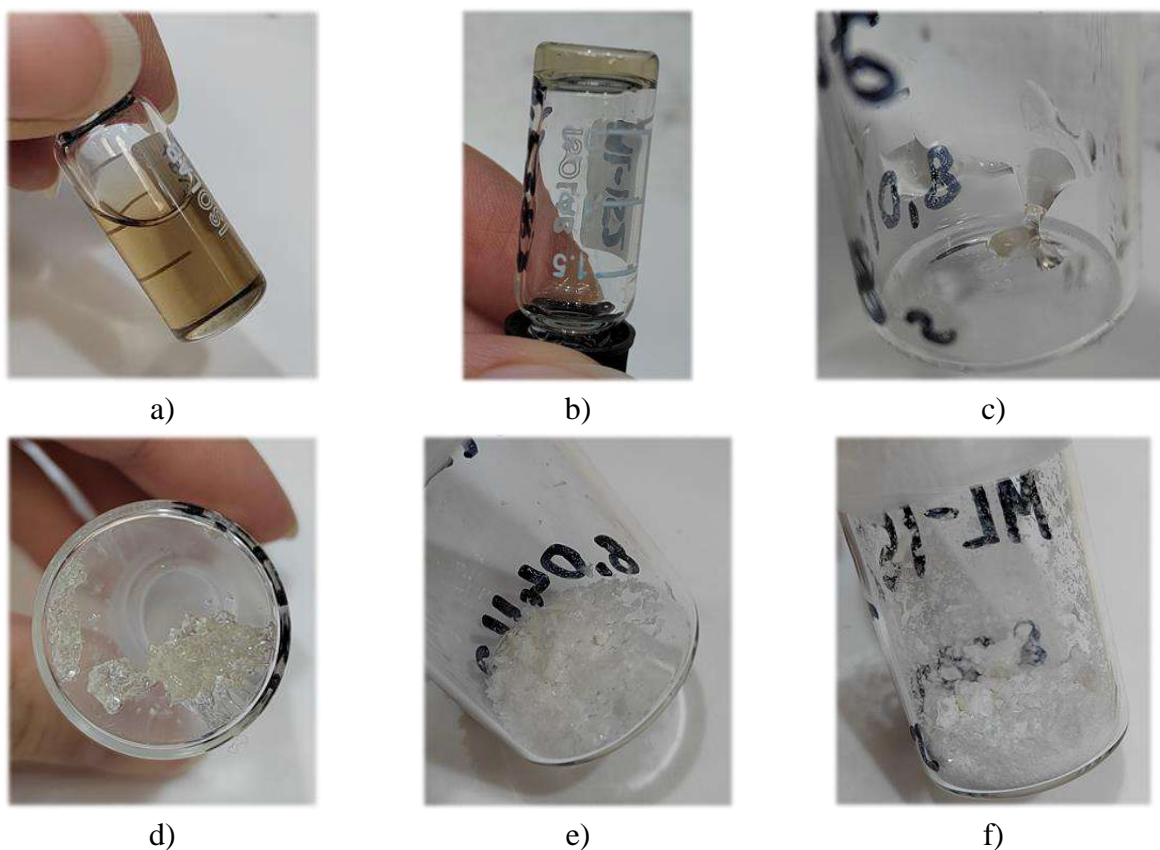


Рисунок 14 – Агрегатные состояния полученных веществ: а) соединение **5**; б) соединение **8**; в) соединение **9**; д) соединение **12**; е) соединение **15**; ф) соединение **16**.

Таким образом был успешно разработан подход к синтезу кремнийорганического модификатора, содержащего в своем составе фенилбороновую кислоту и силилвинильную функцию. Благодаря последней был получен ряд кремнийорганических производных с данным модификатором. Показано, что защита с бороновой кислоты снимается водой при комнатной температуре.

## **2.2 Исследование влияния полиэдрических карборанов на физико-химические свойства поликарборансилоксанов**

Еще одним вариантом модификации полисилоксанов производными бора был продемонстрирован на примере введения различного количества карборанов в ПДМС. Для получения карборансодержащих полисилоксанов была выбрана реакция гидросилилирования. Так, нами были получены поликарборансилоксаны **2A – 2D** по реакции гидросилилирования полимеров **1A – 1D** 9-аллил-*m*-карбораном при комнатной температуре в присутствии катализатора Карстеда (Рисунок 15).



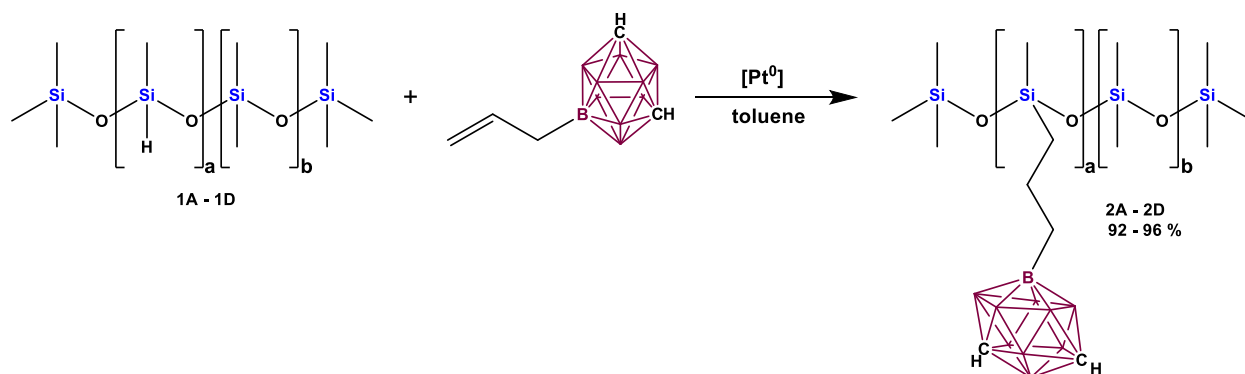


Рисунок 15 – Схема синтеза полимеров **2A – 2D**

Во всех случаях процесс присоединения протекал региоселективно в соответствии с правилом Фармера. ММХ полимеров **2A – 2D** представлены в Таблице 3:

Таблица 3 – ММХ полимеров **2A – 2D**

образец	Mn, kDa	Mw, kDa	PDI	*Carb cont., % mass
<b>2A</b>	31.3	45.9	1.5	15
<b>2B</b>	29.3	43.7	1.5	9
<b>2C</b>	28.6	45.0	1.6	5
<b>2D</b>	25.5	39.7	1.5	2

\*общее содержание рассчитано исходя из содержания в СПЗ

Было установлено, что с увеличением содержание карборанов в структуре полимеров, наблюдается появление опалесценции (Рисунок 16). Так, полимеры **2C** (5 % карб) и **2D** (2 % карб) представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Для образца **2B** (9 % карб) наблюдается помутнение, а образец **2A** (15 % карб) представляет собой мутную вязкую жидкость. Это может быть объяснено тем, что с увеличением содержания карборанильных фрагментов в системе происходит их постепенная агрегация и формирование отдельной карборановой фазы.



Рисунок 16 – Образцы полимеров **2A** (1), **2B** (2), **2C** (3), **2D** (4)

#### *Термические исследования поликарборансилоксанов*

Методом ТГА показано (Рисунок 17, Таблица 4), что температура начала разложения на воздухе нелинейно зависит от количества введенных карборанильных заместителей в силоксановую цепь. При содержании карборановых фрагментов 2 масс. % (образец **2D**) наблюдается ее заметное возрастание по сравнению с линейным ПДМС **3**, после чего она заметно снижается вплоть до содержания 9 масс. % (образец **2B**) и возрастает при достижении содержания карборана 15. масс % (образец **2A**). Температура начала разложения в аргоне возрастает на 50 °С по сравнению с ПДМС **3** при минимальном содержании *m*-карборана (2 масс. %) и достигает 490°С при увеличении содержания карборановых заместителей до 5 – 15 масс. % (Рисунок 17, таблица 3). Такое поведение может быть связано с тем, что объемные карборанильные заместители создают стерические затруднения, препятствующие протеканию деструкционных процессов.

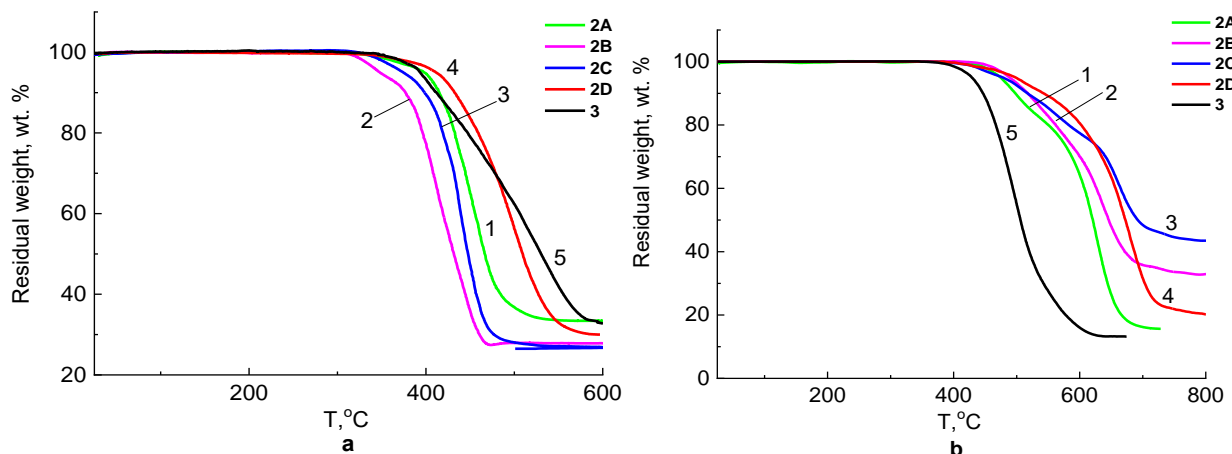


Рисунок 17 – Кривые ТГА для образцов **2А** (1), **2В** (2), **2С** (3), **2D** (4), **3** (5) при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  на воздухе (а) и в аргоне (b)

Исследование методом ДСК показало, что температура стеклования возрастает с увеличением содержания карборанильных заместителей (Рисунок 18, Таблица 4), что указывает на повышение жесткости макромолекулярной цепи. Полимеры с содержанием *m*-карборана 2 и 5 масс. % (**2D** и **2C** соответственно) способны образовывать кристаллическую фазу, причем температура плавления понижается с увеличением содержания *m*-карборана по сравнению с линейным ПДМС. Также следует отметить, что пик плавления на термограммах ДСК вырождается при увеличении содержания карборанильных заместителей с 2 до 5 масс. %.

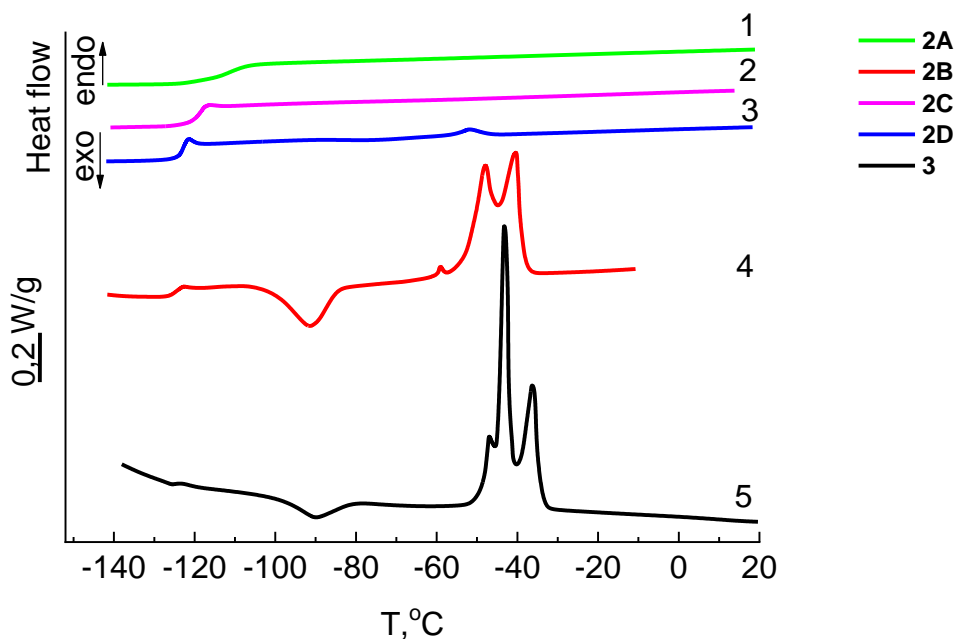


Рисунок 18 – Кривые ДСК для образцов **2А** (1), **2В** (2), **2С** (3), **2D** (4), **3** (5) при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Таблица 4 – Термические свойства полимеров **2A – 2D**

sample	Carb cont., % mass	M <sub>n</sub> , kDa	T <sub>g</sub> , °C	T <sub>cc</sub> , °C	T <sub>m</sub> , °C	T <sub>d</sub> <sup>5%</sup> , °C (air)	T <sub>d</sub> <sup>5%</sup> , °C (argon)
2A	15	31.3	-110	-	-	400	489
2B	9	29.3	-117	-	-	345	492
2C	5	28.6	-121	-76	-51	369	490
2D	2	25.5	-124	-91	-48/-41	414	475
3	0	36.0	-125	-90	-44/-37	388	425

Проведенные исследования показали, что при содержании карборанов 9 масс. % (**2B**) и выше достигается подавление кристаллизации.

*Реологические исследования поликарборансилоксанов*

Для синтезированных поликарборансилоксанов **2A – 2D** были исследованы реологические свойства в расплаве.

На Рисунке 21 приведены кривые течения поликарборансилоксанов **2D** (8а) и **2A** (8б) с содержанием карборановых фрагментов 2 и 15 масс. % соответственно. Видно, что при малом содержании карборанов поликарборансилоксан **2D** ведет себя как Ньютонская жидкость, т.е. вязкость такого полимера не зависит от скорости сдвига. При увеличении содержания карборановых фрагментов при малых скоростях сдвига для образца **2A** характер течения соответствует неньютоновским жидкостям.

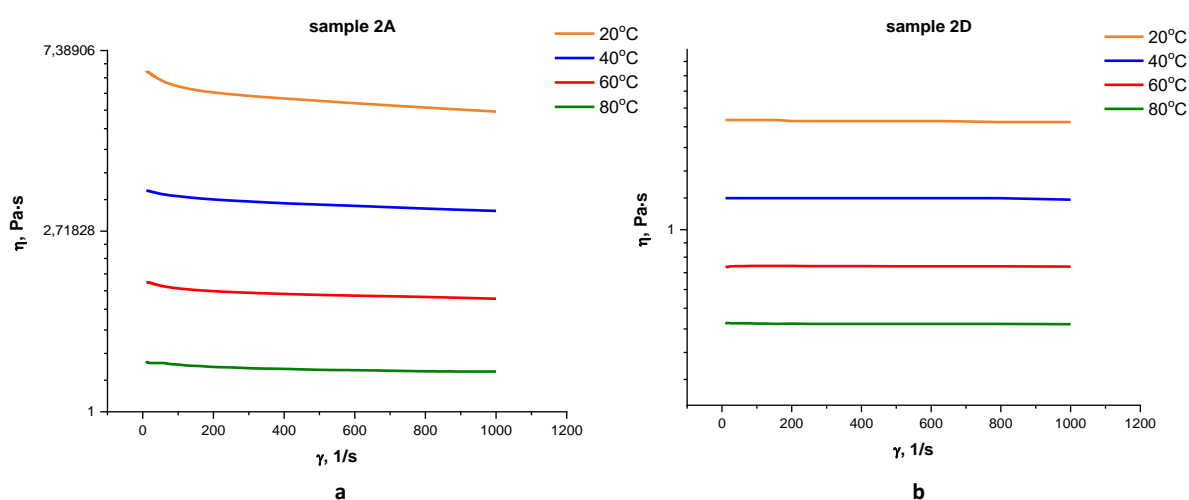


Рисунок 19 – Кривые течения образцов **2D** (а) и **2A** (б) при разных температурах

На Рисунке 22 приведены температурные зависимости динамической вязкости от состава поликарборансилоксанов (значения взяты в области ньютоновского течения).

Следует отметить, что при всех температурах наблюдается падение значения вязкости при переходе от нефункционального ПДМС **3** к поликарборансилоксану **2D** с содержанием карборановых фрагментов 2 масс. %. С дальнейшим увеличением содержания карборанов возрастают вязкость и, как было показано выше (Рисунок 19), мутность исследуемых поликарборансилоксанов. Аналогичное экстремальное изменение вязкости, либо замедление темпа роста вязкости в зависимости от состава наблюдали в смесях полимеров при переходе системы из гомогенного состояния в гетерогенное в работах Ю.С. Липатова и В.Н. Кулезнева [8,9]. Поскольку между карборановыми и силоксановыми фрагментами в поликарборансилоксанах существуют химические связи, то можно, вероятно, говорить о микрофазовом разделении между ними, что наиболее характерно проявляется при температуре 20 °С и практически нивелируется при ее повышении до 80 °С.

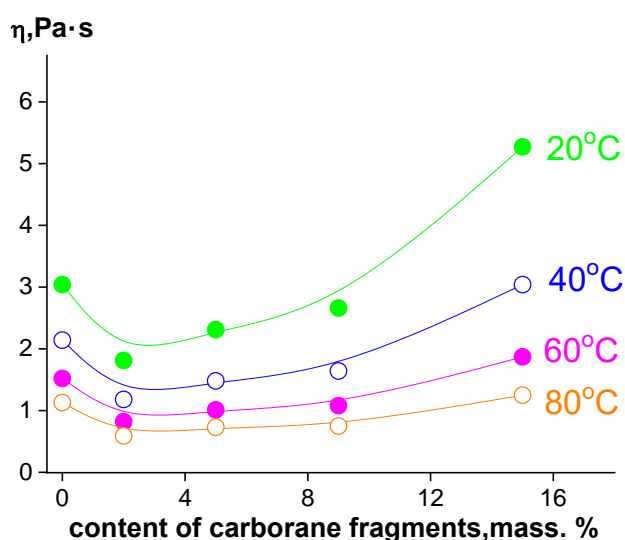


Рисунок 20 – Зависимость динамической вязкости (при скорости сдвига  $\gamma=158$  с<sup>-1</sup>) от состава поликарборансилоксанов **2A** – **2D** при разных температурах

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров **2A** – **2D** была рассчитана энергия активации вязкого течения ( $E_a$ ) согласно уравнению Аррениуса:

$$\eta = A e^{E_a/RT},$$

где  $\eta$  – вязкость,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, выраженная в К.

Зависимость энергии активации вязкого течения от состава поликарборансилоксанов представлена на рисунке 23. Из приведенных данных видно, что увеличение содержания карборановых фрагментов в структуре исследуемых полимеров приводит к возрастанию

энергии активации вязкого течения и, следовательно, к усилению межмолекулярного специфического взаимодействия между макромолекулами.

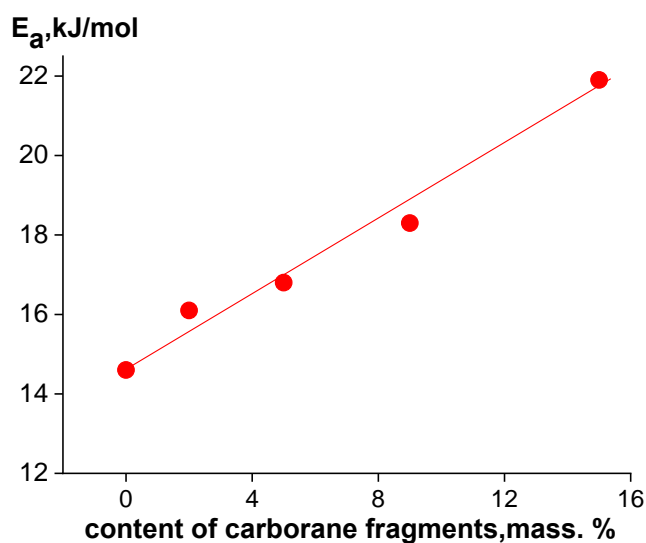


Рисунок 21 – Зависимость энергии активации вязкого течения от состава поликарборансилоксанов **2A – 2D**

Таким образом, из полученных данных можно предположить, что для ПДМС, содержащих в своей структуре фрагменты полиэдрических карборанов, в зависимости от их состава характерно микрофазовое разделение силоксановых и карборанильных составляющих. Изменение характера температурных зависимостей вязкого течения от состава поликарборансилоксанов также может свидетельствовать о том, что карбораны формируют физические узлы, которые разрушаются с увеличением температуры. Изучение реологических и термических свойств поликарборансилоксанов в расплаве показало, что наличие карборанов в структуре таких полимеров обуславливает появление дополнительных, хотя и очень слабых, взаимодействий в таких системах, проявляющихся при измерении термических и реологических характеристик.

### 3 Получение кремнийорганических полимеров сложной архитектуры

В качестве объектов сложной архитектуры были выбраны фенилсилсесквиоксаны. Это было сделано по следующим причинам. Во первых данные соединения обладают комплексом уникальных свойств. Фенильный радикал при атоме кремния придает данным соединениям повышенную термо- и радиационную [10] стабильность. В сочетании с прекрасными диэлектрическими свойствами, гидрофобностью и растворимостью, это позволяет широко использовать их в качестве защитных покрытий для электронных приборов [11–13]. Покрытия на основе коммерческих фенилсилсесквиоксановых (или его сополимеров с дифункциональными мономерами) лаков обеспечивают длительную работу приборов в условиях повышенной влажности при 250-300 °С [14].

Оптическая прозрачность и высокий показатель преломления делают полифенилсилсесквиоксаны привлекательными объектами для оптики и оптоэлектроники. Они находят применение в качестве волноводов [15–17] и покрытий для оптических приборов [18–22].

Во-вторых, данные соединения получают из фенилтриэтоксисилана. Данный мономер в свою очередь, получают промышленно реализованным методом из тетраэтоксисилана и фенилхлорида. Имея собственное производство тетраэтоксисилана, которое разрабатывается в рамках данного проекта, мы можем рассчитывать на отечественное производство фенилтриэтоксисилана. Соответственно разработка инновационных материалов на его основе крайне актуально.

Наконец в-третьих – полифенилсилсесквиоксан (ПФСС) – уникальное соединение, благодаря тому, что может представлять разные структурные формы при практически одинаковом химическом составе [23]. Так, ПФСС могут иметь статистическую, полиэдрическую, макроциклическую, лестничную и сверхразветвленную структуры.

Наиболее интересными с точки зрения сравнения структуры-свойств представляются лестничный ПФСС (Л-ПФСС) и сверхразветвленный ПФСС (ср-ПФСС). Это связано с тем, что при одинаковом химическом составе, первый имеет полностью полициклическую структуру, второй же полностью ациклическую.

#### 3.1 Изучение структурных особенностей сверхразветвлённых полифенилсилсесквиоксанов, полученных по реакции Пирса-Рубинштейна

В качестве мономера АВ<sub>2</sub> типа для получения ср-ПФСС был использован диэтоксидиметилфенилдисилоксан (1 на рис. 1 соответственно). На их основе были получены полимеры **1a** (Рисунок 24).

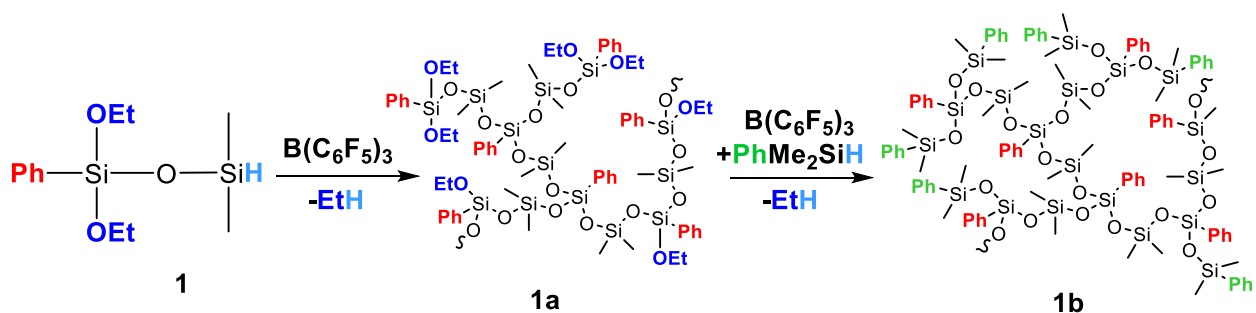


Рисунок 22 – Схема получения ср-ПФСС и его нефункционального производного

Поликонденсация проводилась следующим образом: раствор мономера 1 в толуоле при помощи шприцевого насоса вводили в реактор. При стандартной скорости введения (1 мл/мин) синтез проходил в течении 5 минут. Во время реакции активно выделялся газ этан, что было зафиксировано на счётчике пузырьков при отсутствии подачи аргона. После реакции, половину раствора с полимером 1а переносили в другую колбу и добавили в неё  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для нейтрализации катализатора  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  [27].

Далее к остатку реакционной смеси добавляли рассчитанное количество фенилдиметилсилана шприцевым насосом для блокирования терминальных  $-\text{OEt}$  групп. Блокирование проводили one-pot, без повторного добавления катализатора. Таким образом был получен нефункциональный полимер 1b. Затем следовала стадия нейтрализация катализатора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  через 5 минут после окончания реакции.

Далее мы проанализировали структуру полученных полимеров 1а и 2а методами ЯМР, ИК, ГПХ.

Полученный полимер разделили на препаративном хроматографе на 2 фракции: низкомолекулярную и высокомолекулярную (Рисунок 25), затем провели анализ полученных фракций методами ЯМР, ТГА и ДСК. Характеристика исходного полимера - PDI равно 2,1 и MM пика равна 4,6 кДа; высокомолекулярная фракция - 1,5 и 4,4; низкомолекулярная фракция - 1,1 и 1,4 соответственно. На Рисунок 23 приведены  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектры фракций полимеров.



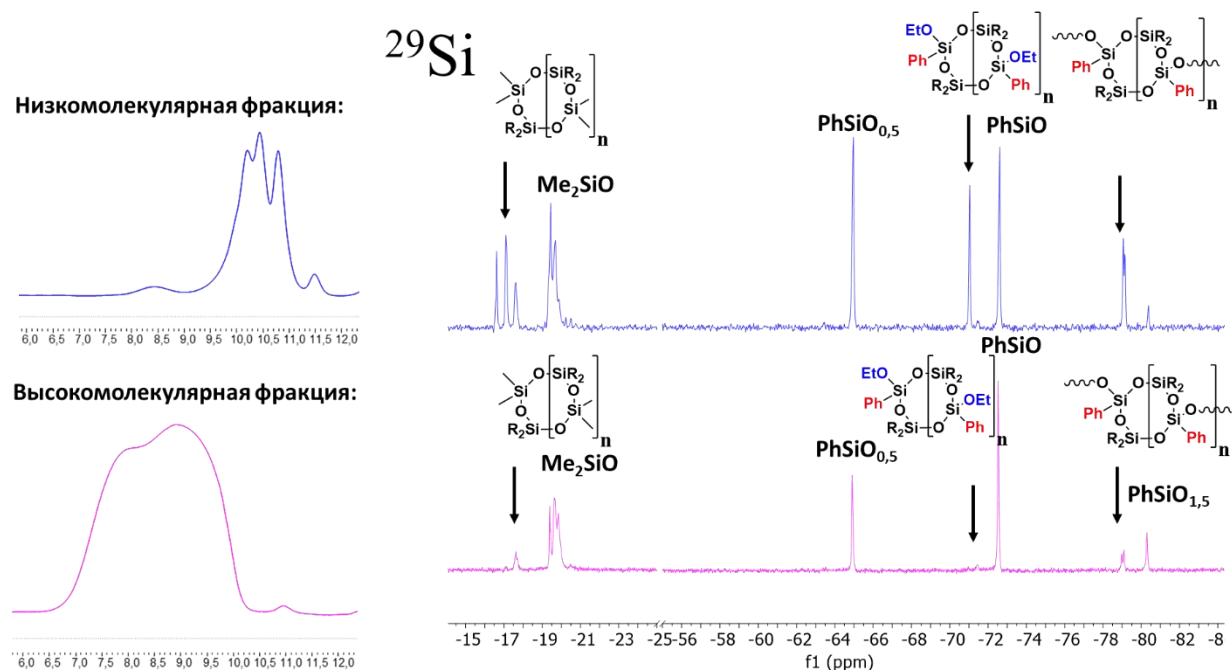


Рисунок 23 – Сравнение ЯМР-спектров полученных фракций СРПС-ОЕт

Из спектров видно, что в низкомолекулярной фракции присутствуют интенсивные пики, которые практически не наблюдаются высокомолекулярной. Вероятно наличие данных пиков можно отнести к циклическим фрагментам.

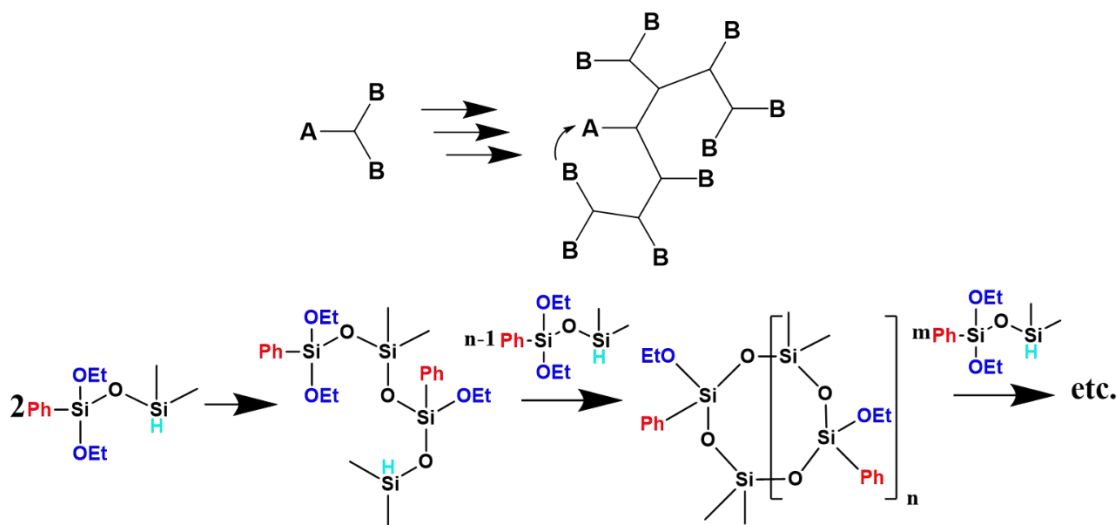


Рисунок 24 – Образование цикла по условию Флори

По определению Флори СРП являются полностью ациклической структурой. Однако должна оставаться одна А группа, т.е. может происходить образование одного цикла в структуре молекулы полимера (Рисунок 24б). При этом остается не ясным, на какой стадии реакции (вначале, середине, конце или же в течении всей реакции) происходит образование цикла.

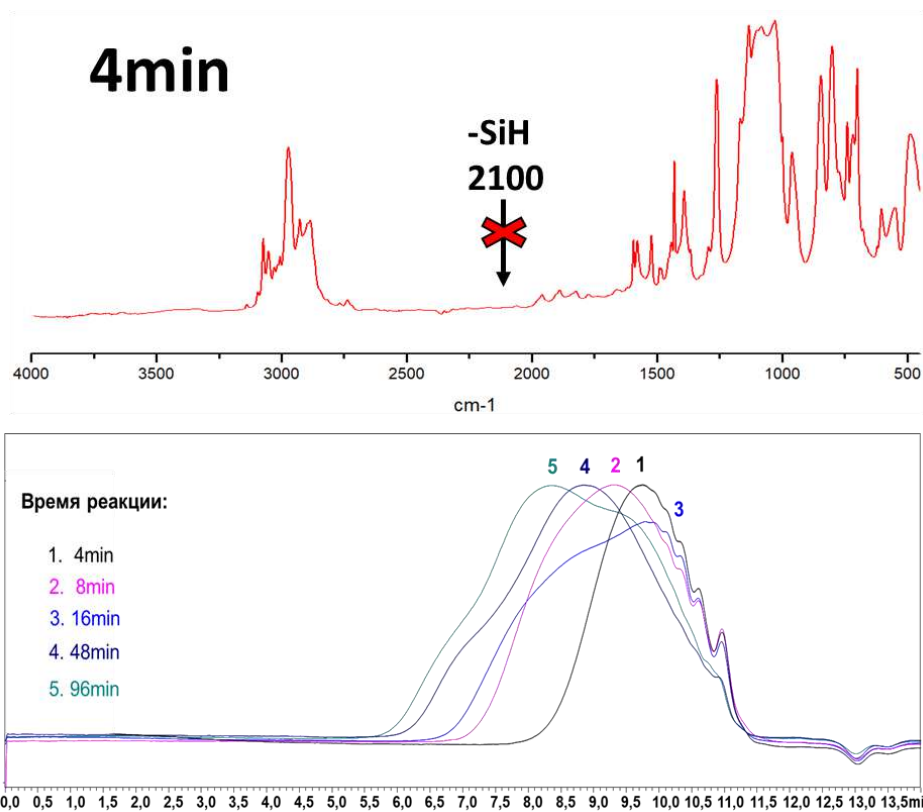


Рисунок 25 – Мониторинг поликонденсации дисилоксана. ИК-спектр первой пробы, отобранной на 4й минуте реакции

Чтобы это понять, мы провели эксперимент путем добавления мономера в растворе шприцевым насосом в нагретый до заданной температуры реактор с катализатором. Мономер поступал со скоростью 1мл/мин. При этом мы отбирали пробы с заданным временным интервалом. По ИК-спектрам (Рисунок 257) мы видим, что в начале реакции гидридные группы уже отсутствуют.

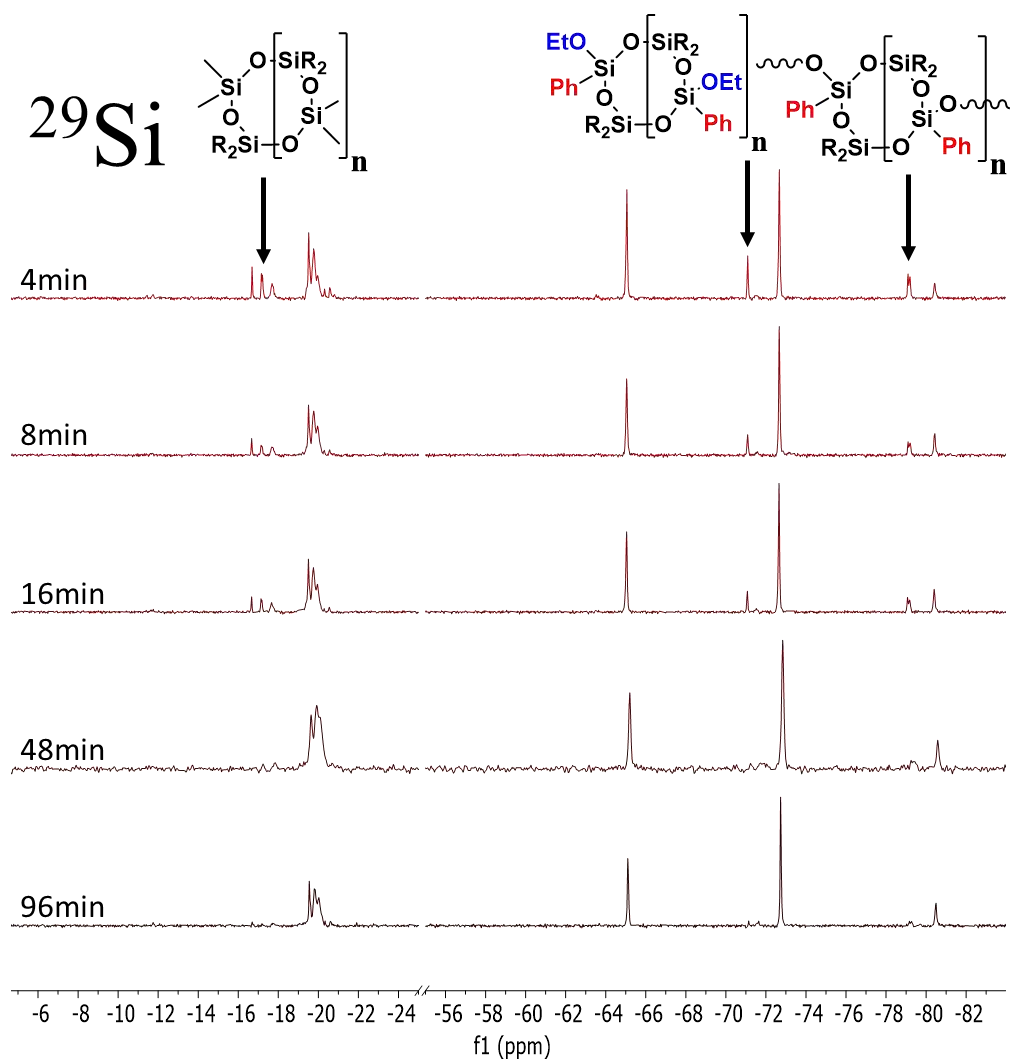


Рисунок 26 – Мониторинг поликонденсации дисилоксана. ЯМР-спектры

По  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектрам видим, что с ростом молекулярной массы со временем интегральная интенсивность сигналов Рисунок 268, предположительно относящихся к циклам, падает по отношению к сигналам звеньев СРП.

Анализ низкомолекулярной фракции методом MALDI-TOF Рисунок 279 с матрицей – ДНВ (2,5-дигидроксибензойная к-та) +  $\text{AgNO}_3$  показал, что образец состоит из смеси молекул различной структуры начиная от массы 721 ( $829\text{-Ag}^+(108)$ ).

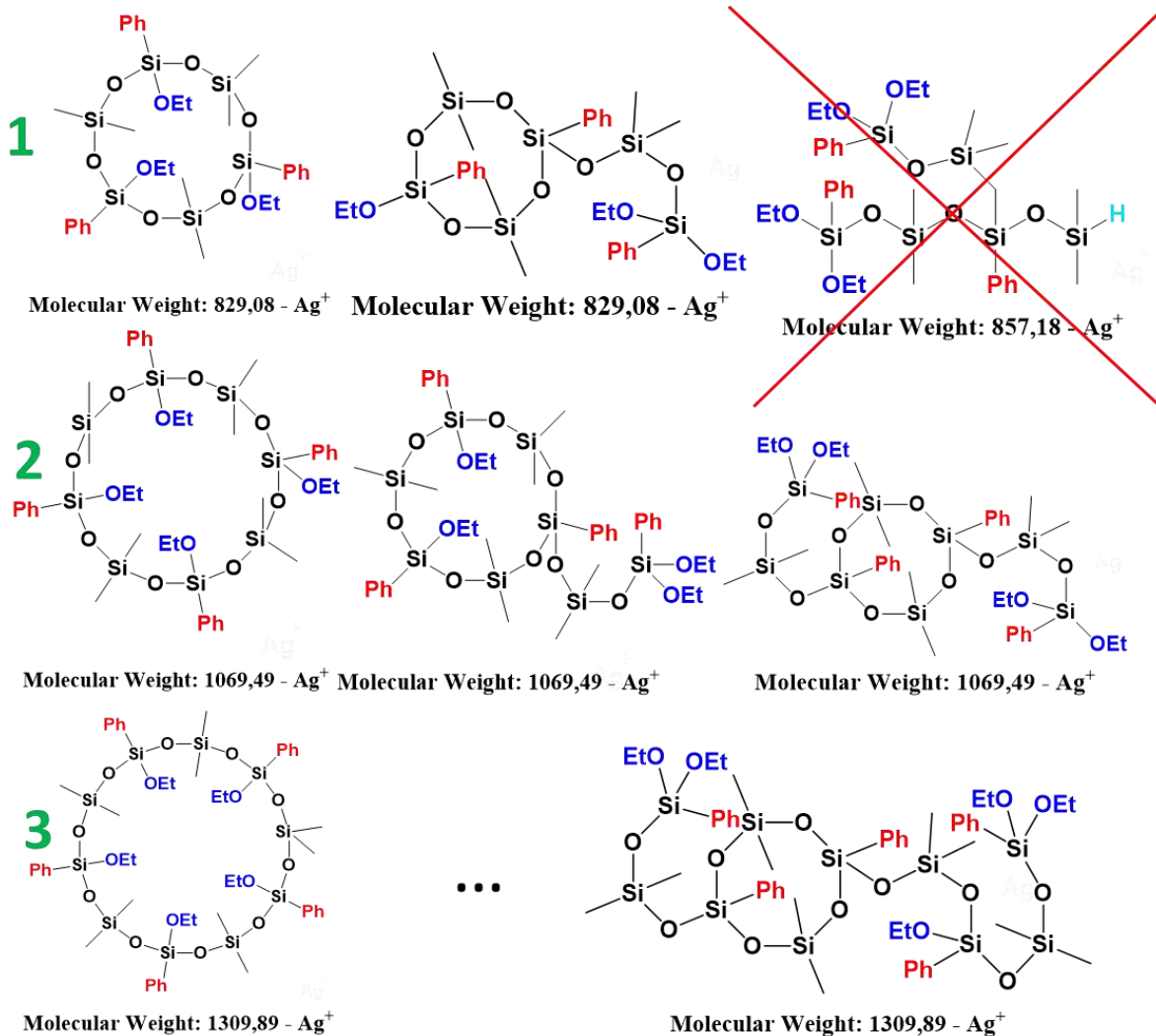
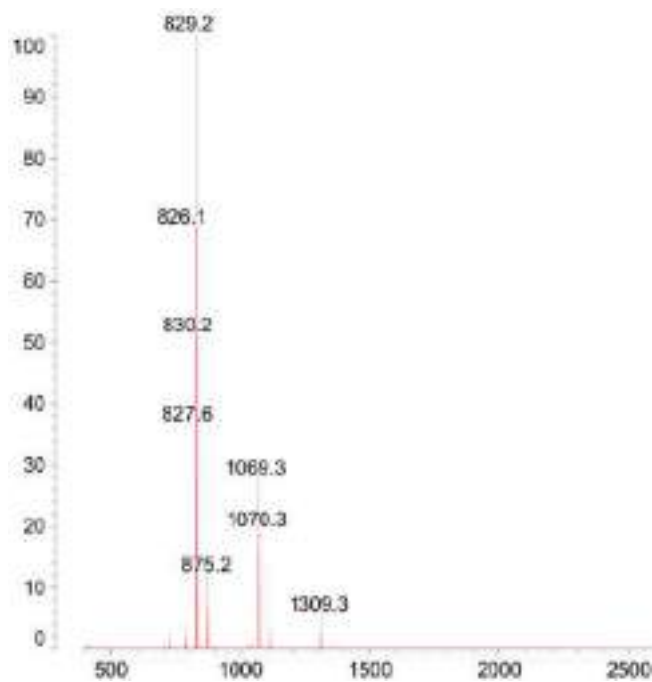


Рисунок 27 – MALDI-TOF низкомолекулярной фракции ср-ПФСС и ее возможные структуры, образующиеся во время поликонденсации

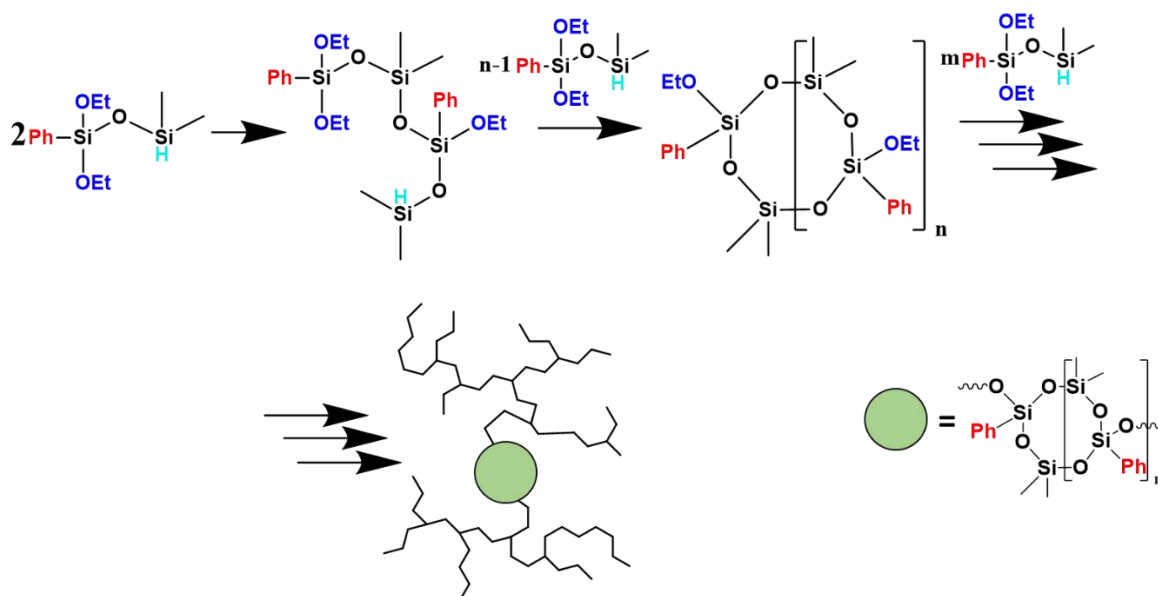


Рисунок 28 - Рост молекул полимера

Таким образом, предполагаем, что в начале реакции образуются циклы, которые служат в дальнейшем точками роста молекул полимера (Рисунок 2830).

Далее с помощью ТГА и ДСК изучили фракции полимера, блокированные  $\text{Me}_2\text{PhSiH}$  (Рисунок 31):

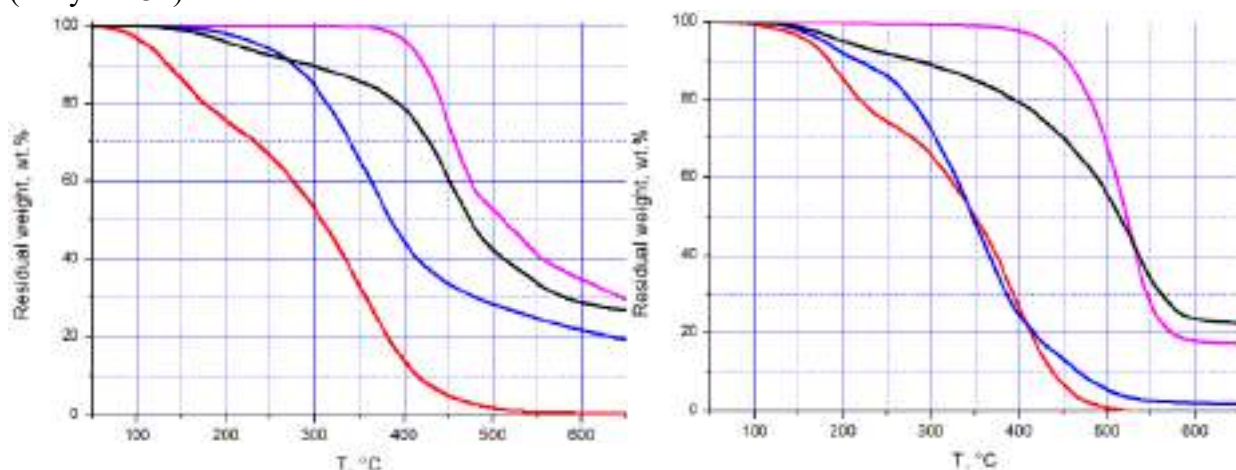


Рисунок 29 – ТГА-терматогаммы: слева – в воздухе, справа – в аргоне. **Синим** выделена кривая продукта, полученного из фенилдиэтоксисилана; **чёрным** – из дисилоксана, **красным** – низкомолекулярная фракция, **розовым** – высокомолекулярная

ТГА образцов проводили в атмосфере воздуха/аргона для определения термической стабильности продуктов синтеза и потери веса. С ростом молекулярной массы росла и термо- и термоокислительная устойчивость образцов (Таблица 5). В случае низкомолекулярной фракции СРП мы наблюдали полную потерю массы. Видимо, соединения полностью испарялись без разложения. Результаты были сведены в таблицу 3.

ДСК образцов проводили в атмосфере воздуха/аргона. Из данных ДСК (Таблица 5) видна следующая зависимость: с ростом молекулярным массы продукта растёт температура стеклования. Значения приведены в Таблица 5.

Таблица 5 – Значения потери массы (ТГА) и температуры стеклования (ДСК)

Продукт реакции	Температура начала потери массы (°С)	Потеря массы, %	Температура начала потери массы (°С)	Потеря массы, %	Тст., °С
	воздух		Ar		
1b	147,61	73,28	143,86	78,08	-69,0
- высокомолекулярная фракция	375,71	73,69	356,24	82,68	-60,7
- низкомолекулярная фракция	75,67	99,63	109,37	100	-75,0

Таким образом, мы определили, что образование цикла является первым актом образования *ср*-ПФСС. При этом конечный блокированный *ср*-ПФСС обладает выдающимися термическими характеристиками. Связано это с низкой температурой стеклования (-60 °С), что является беспрецедентным значением для полимеров такого класса.

### 3.2 Синтез Л-ПФСС определенной молекулярной массы

Лестничные полифенилсилсесквиоксаны (л-ПФСС) – класс кремнийорганических соединений, обладающий рядом ценных физико-химических свойств, позволяющих использовать их в различных областях науки и техники.

Данные полимеры активно используются при синтезе силоксановых блок-сополимеров, таких как Блоксил и Лестосил. Сочетание жесткого фенилсилсесквиоксанового блока с гибким полидиметилсилоксановым блоком придает таким блок-сополимерам высокие механические характеристики. На их основе получают термостойкие электроизоляционные покрытия, которые сочетают прочность и твердость с высокой эластичностью.

В настоящее время основной проблемой является сложность получения л-ПФСС. Синтез данных соединений требует проведения реакции в жестких условиях с использованием различных органических растворителей и катализаторов. Поэтому поиск новых, простых и эффективных подходов для получения таких полимеров является актуальным направлением в химии.

Ранее нами был разработан метод получения л-ПФСС путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола (*цис*-тетрола) в среде аммиака и исследованы физико-химические свойства синтезированных полимеров. Основным преимуществом данного подхода является то, что с его помощью можно получать л-ПФСС с

регулируемыми молекулярно-массовыми характеристиками, чего невозможно добиться при использовании альтернативных методов синтеза таких полимеров.

В данной работе нами был получен ряд фенилсилсесквиоксановых блоков (образцы 1-5) с различными молекулярными массами. Использование таких блоков для получения на их основе блок-сополимеров может быть перспективным направлением с точки зрения исследования влияния их структуры на свойства образующихся соединений.

### Синтез фенилсилсесквиоксановых блоков с различными молекулярными массами

Реакцию конденсации *цис*-тетрола проводили в стальных автоклавах (Рисунок 302).

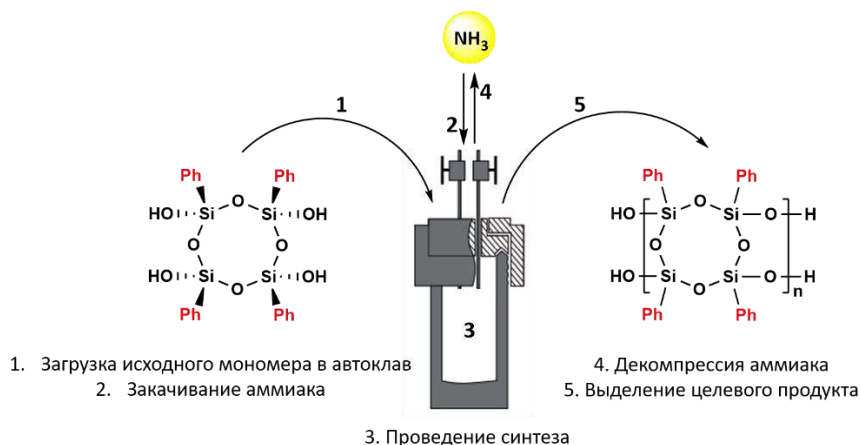


Рисунок 30 – Общая схема синтеза Л-ПФСС в среде аммиака

1 г *цис*-тетрола загружали в автоклав, затем его охлаждали до  $-50^{\circ}\text{C}$  и закачивали аммиак с помощью регулятора расхода. Далее проводили реакцию при необходимой температуре в течение 4 часов, после чего аммиак подвергали декомпрессии.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Молекулярно-массовые характеристики представлены в Таблица 6 и на Рисунок 313.

Таблица 6 – Молекулярно-массовые характеристики образцов 1-5

№ опыта	Температура, °C	Время реакции, ч	$M_p$ , kDa	$M_w$ , kDa	$M_n$ , kDa	PDI
1	25	0,2	1,7	2,6	2,2	1,2
2	30	4	8,7	14,4	9,6	1,5
3	50	4	58,2	64,6	43,0	1,5
4	70	4	83,9	85,6	51,4	1,7
5	100	4	252,5	200,6	135,0	1,5

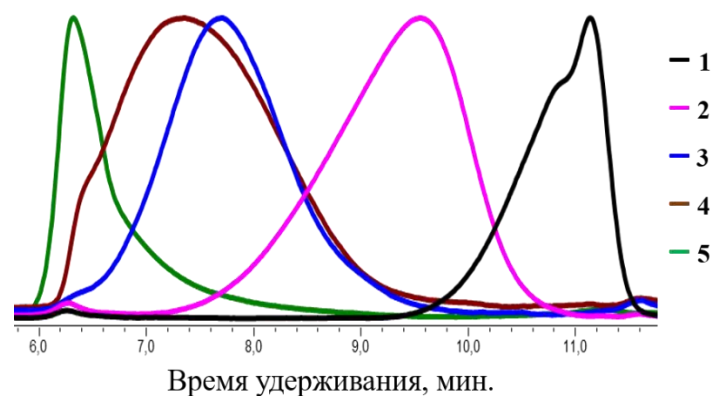


Рисунок 31 – Кривые ГПХ образцов **1-5**

Из данных Таблица 6 видно, что варьирую температуру синтеза удается тонко регулировать молекулярную массу получаемых Л-ПФСС от 1,7 до 250 кДа.

Все полученные образцы блокировали триметилхлорсиланом и пересаждали в системе ТГФ/этанол. О полноте протекания реакции судили по исчезновению полос поглощения, характерных для групп  $-\text{SiOH}$  в области  $3100\text{-}3500\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрах и появлению в сильном поле  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров уширенных сигналов протонов, соответствующих  $\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$  фрагментам (Рисунок 324 - Рисунок 368 для соединений **1-5**). Уширенные сигналы в слабом поле соответствуют протонам фрагментов  $\text{PhSiO}_{1.5}$

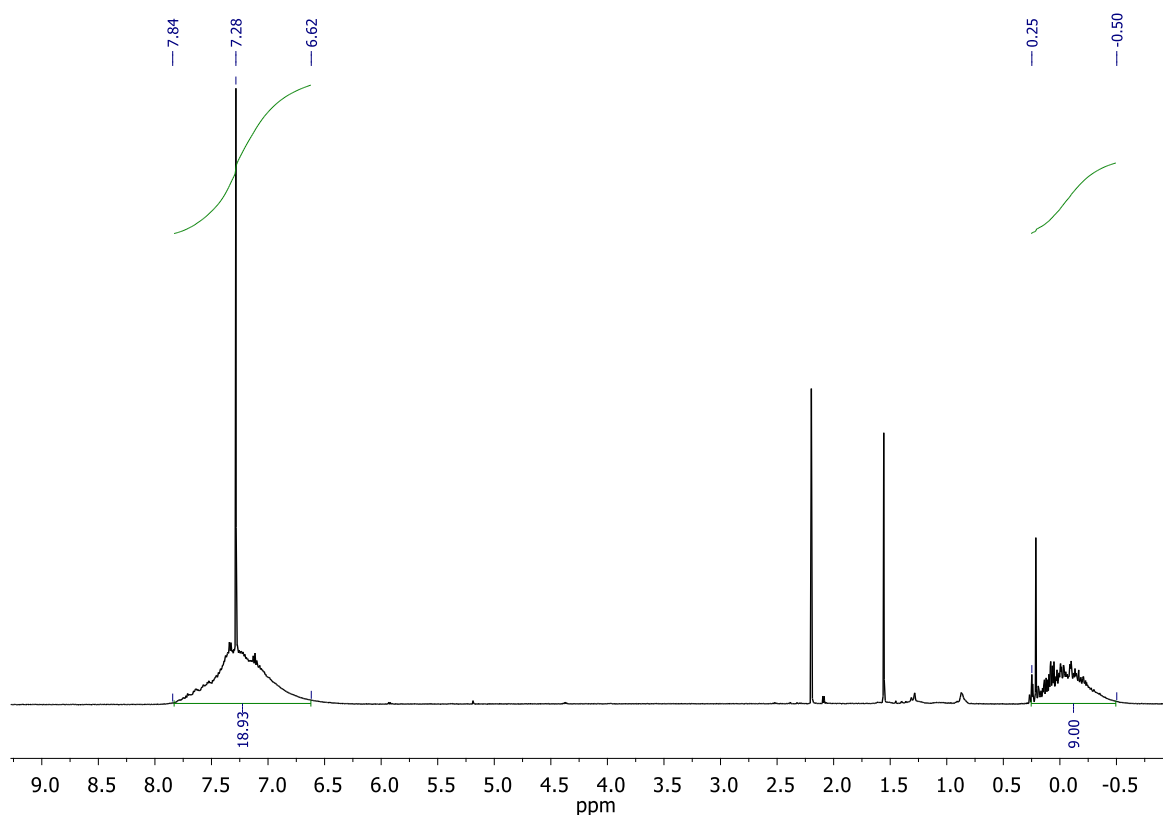


Рисунок 32 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца **1**



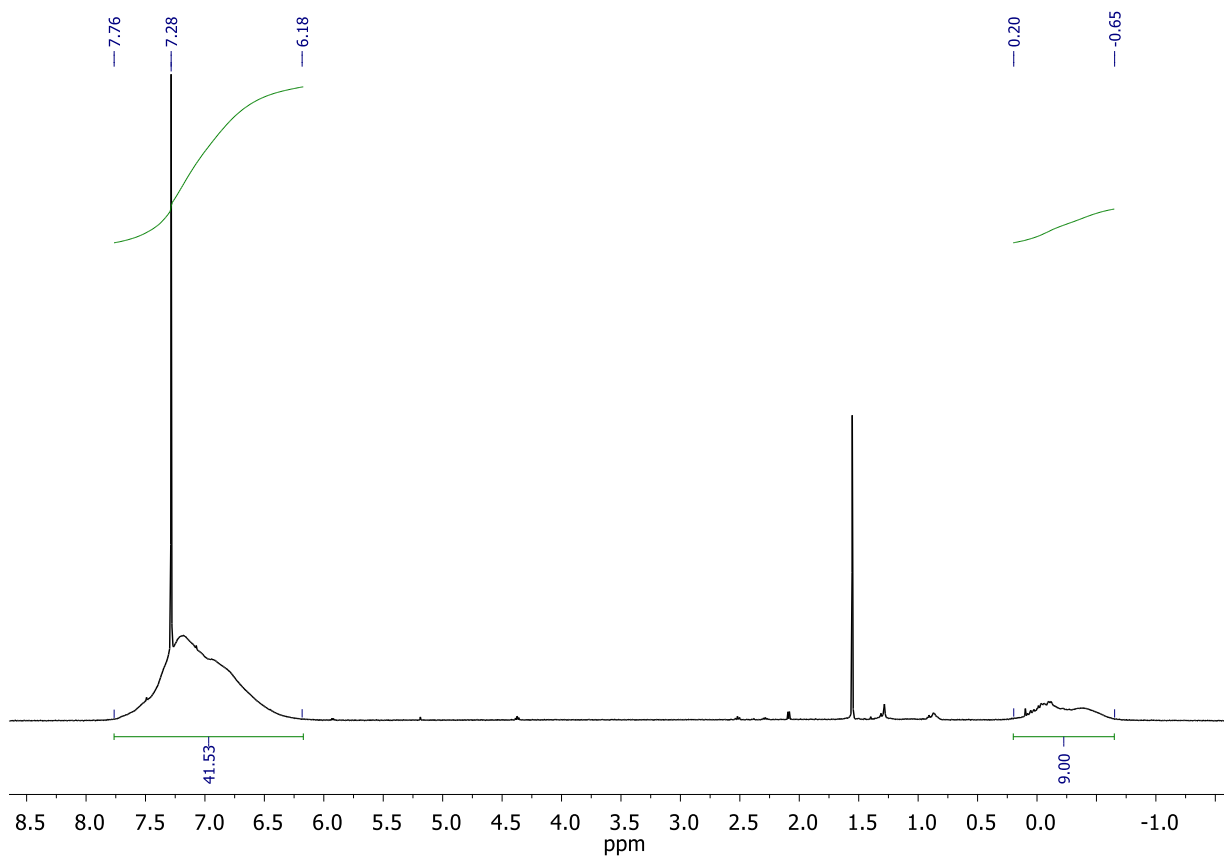


Рисунок 33 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца 2

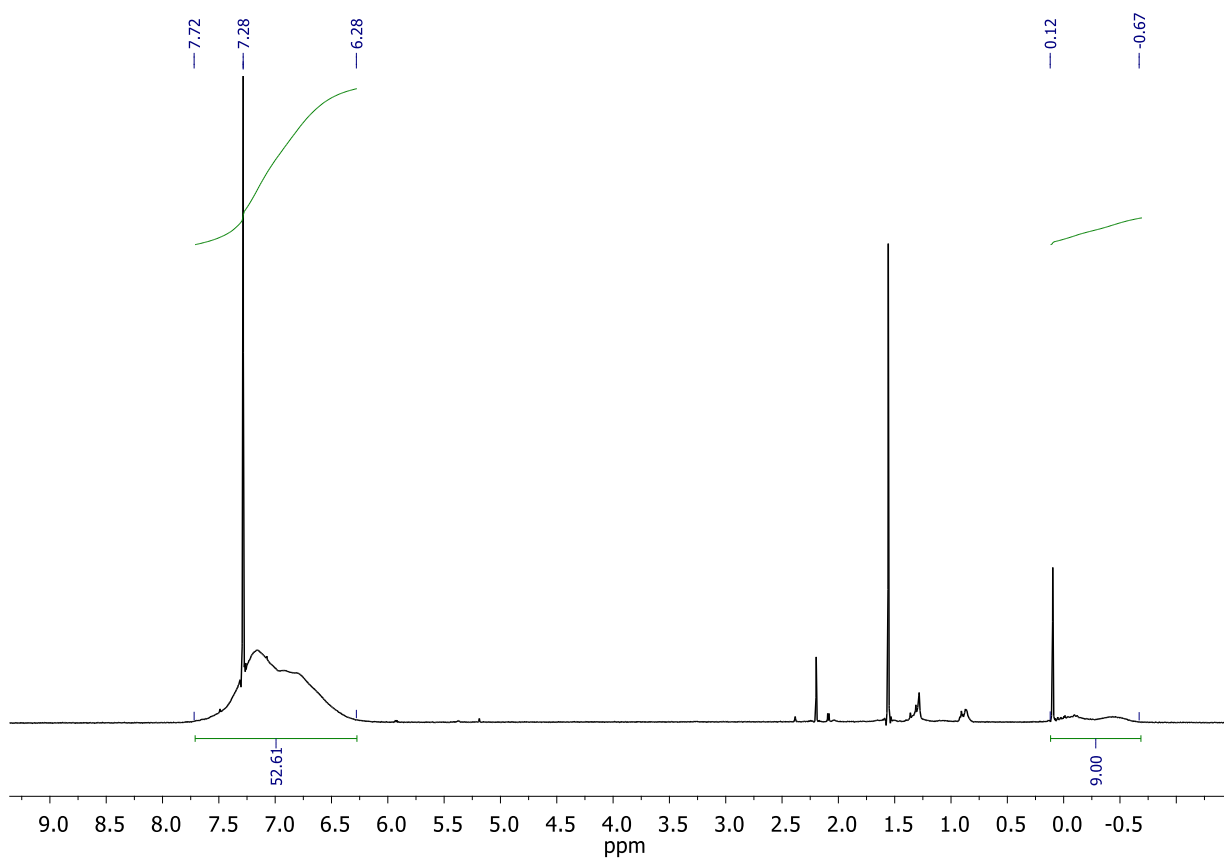


Рисунок 34 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца 3

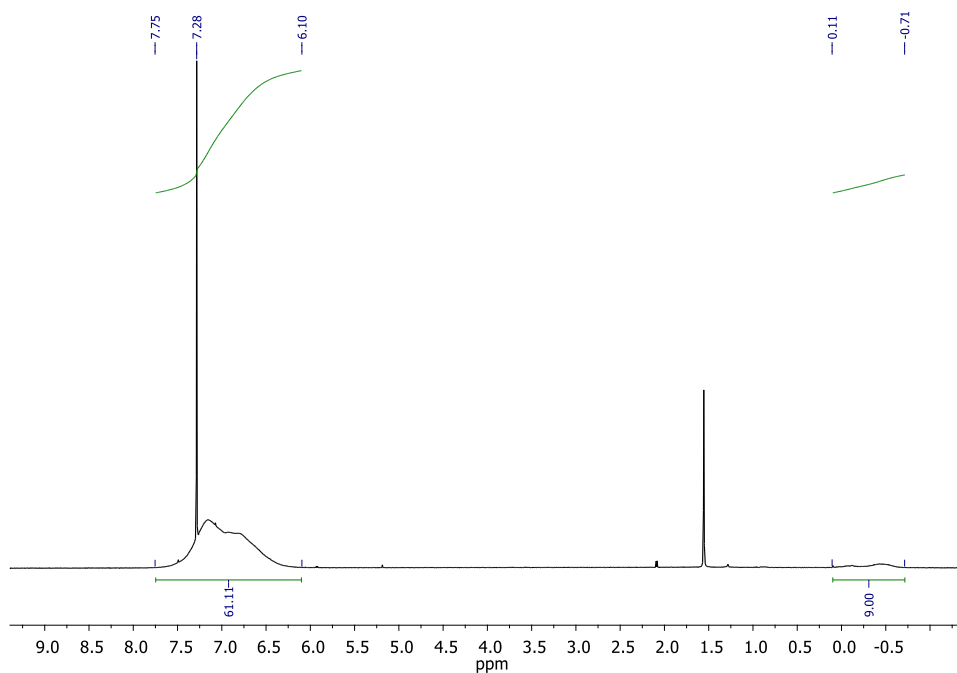


Рисунок 35 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца 4

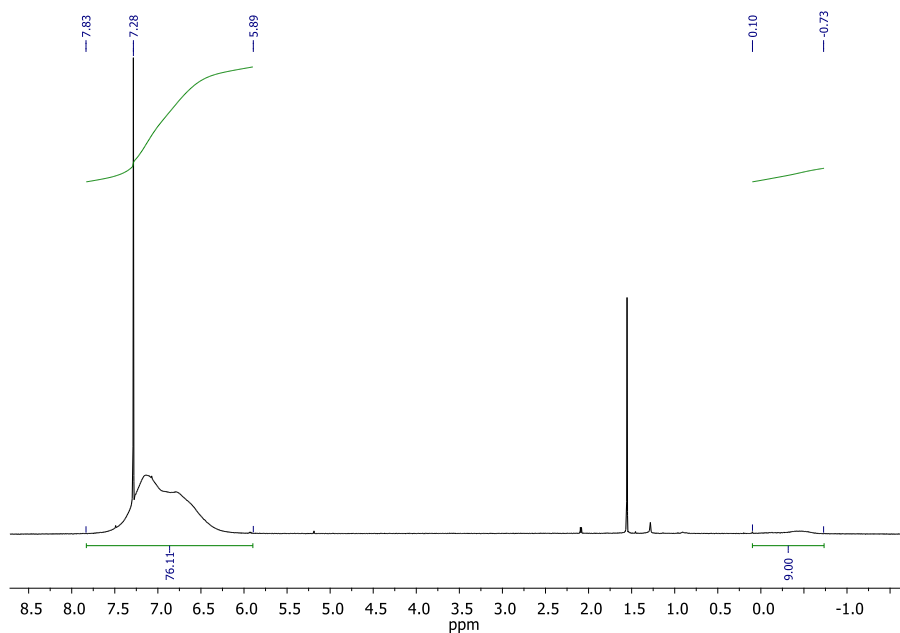


Рисунок 36 –  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр образца 5

### 3.3 Получение и переработка силиконовых полимеров в среде аммиака

Заключительная часть отчета посвящена получению телехлевых ПДМС с низким содержанием циклических соединений и переработке ПДМС в среде аммиака.

Для реализации первой задачи данного раздела, ПДМС с концевыми силанольными группами был подвергнут конденсации в среде аммиака. Конденсацию в среде аммиака проводили на коммерчески доступном  $\alpha, \omega$  – олигодиметилсилоксане (ПДМС-(ОН)<sub>2</sub>). Для

этого **PDMS-(OH)<sub>2</sub>** помещали в стальной реактор высокого давления (Рисунок 379). Затем в реактор при -40 °С загружали необходимое количество аммиака через регулятор расхода газа. После этого реактор нагревали до нужной температуры. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании магнитной мешалкой в течении определенного времени.

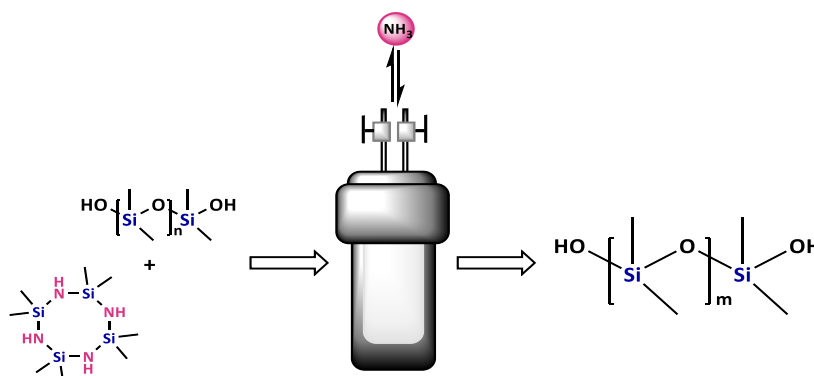


Рисунок 37 – Схема конденсации **PDMS-(OH)<sub>2</sub>** в среде аммиака

Октаметилциклотетрасилазан использовался в качестве водоотнимающего агента а также участника процесса конденсации Рисунок 3840:

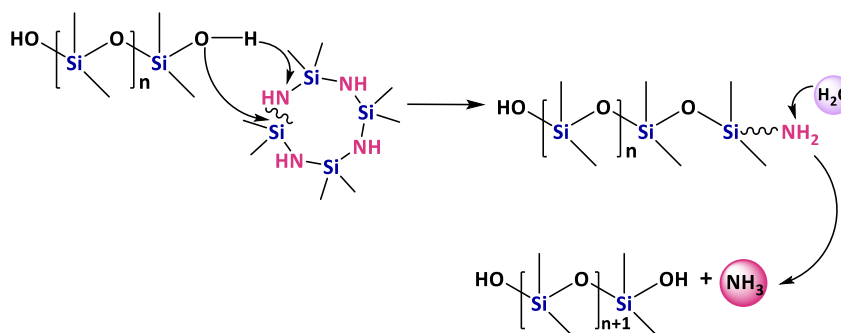


Рисунок 38 – Предполагаемый механизм работы метилсилазановых циклов

## D

нн загружался вначале, вместе с ПДМС. В Таблица 7 представлены результаты проведенных исследований (Таблица 7):  
Таблица 7 – Результаты конденсации **PDMS-(OH)<sub>2</sub>** в среде аммиака

Образец	D <sub>4NH</sub> , мг (ммоль)	ПДМС- (OH) <sub>2</sub> : D <sub>4NH</sub> отношение	NH <sub>3</sub> , г	Reaction time, ч	Mn, kDa	Mw, kDa	Линейные : циклические продукты, %		
							ВМФ	НМФ	циклы
1					3.1	5.0	74	26	
2					3.8	6.1	60		
3					3.3	5.3	60		
4	6	3 : 2	5	8	48.1	69.7	70		8
5	6	3 : 2	5	16	43.5	67.1	70		18
6	6	3 : 2	5	16	29.3	45.8	88		3
7	6	3 : 2	1	16	22.0	32.8	96.5		0.5

Из таблицы видно, что опыты без силазанов приводят к получению ПДМС с высоким содержанием циклических продуктов. Вероятно, выделяющаяся в процессе

конденсации вода, в условиях реакции сожет расщеплять силоксановую связь и как следствие в системе появляется равновесие.

На рисунке 41 представлены ГПХ кривые продуктов опытов 5 – 7 (Рисунок 41).

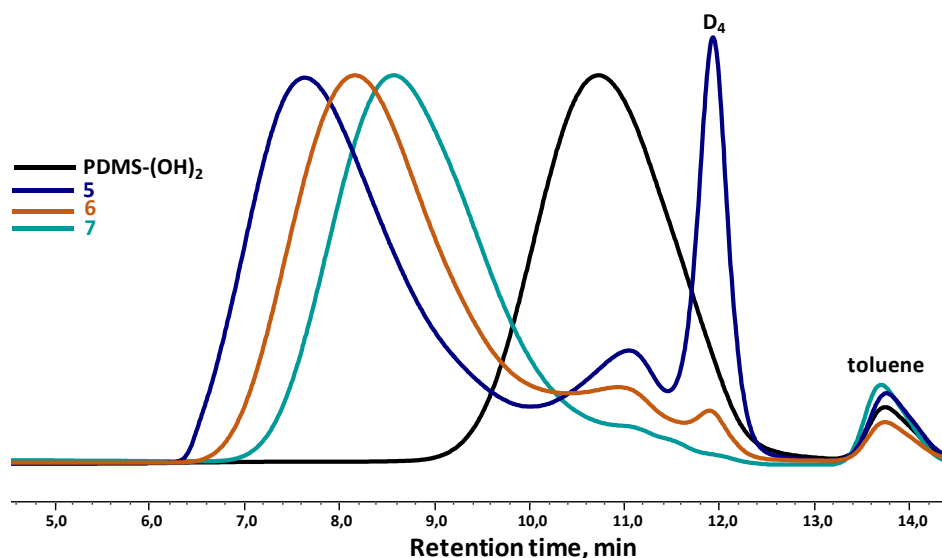


Рисунок 39 – ГПХ кривые опытов 5-7

Из Таблица 7 и Рисунок 391 видно, что увеличение времени реакции до 16 ч в присутствие 5 г аммиака не приводит к значительным изменениям молекулярно-массовых характеристик (ММХ) продукта реакции (опыты 4 и 5). Однако доля НМФ возрастает, что подтверждает нашу теорию о том, что выделившаяся вода приводит к появлению равновесия в системе между ВМС и НМС частями. Картина меняется с уменьшением количества аммиака в системе с 5 до 2.5 г (Таб. 2, Рис. 6, опыт 6). ММ продукта уменьшается, однако и доля циклических компонентов в системе всего порядка 3%. Доля же НМФ части практически не меняется. Стоит отметить, что ММХ НМС части в опыте 6 ближе к исходному ПДМС-(ОН)<sub>2</sub>, чем в случае 4 и 5. Это говорит о том, что при снижении количества аммиака в системе снижается доля процессов деполимеризации. Вероятно, это происходит из-за уменьшения полярности системы.

Дальнейшее снижение содержания аммиака до 1 г (Таблица 7, опыт 7) подтверждает эту гипотезу. Так в опыте 7 практически полностью отсутствуют циклические продукты. Доля НМС части также снижается до 3%.

Таким образом, можно заключить, что оптимальными условиями для получения ПДМС с минимальным количеством циклических продуктов при мольном соотношении ПДМС-(ОН)<sub>2</sub> : D<sub>4NH</sub>, равном 3 : 2, является температура реакции 100 °С в присутствии 1 г аммиака.

В качестве объектов исследования для деполимеризации в среде аммиака были выбраны: полидиметилсилоксановый эластомер с концевыми силанольными группами (Mw

= 65.9 кДа) (ПДМС-I), силиконовое масло марки ПМС-200 с концевыми триметилсилильными группами ( $M_w = 19.3$  кДа) (ПДМС-II), не наполненные силиконовые трехмерные сетки III, полученные: реакцией гидросилилирования силиконовой жидкости Пента-804 отверждающим агентом DMS-V25 в присутствии катализатора Карстеда (ПДМС-IIIa), конденсацией силиконового эластомера с концевыми силанольными группами в присутствии тетраэтоксисилана и диэтилдикаприлата олова (ПДМС-IIIb), и наполненные силиконовые резиновые отходы двух типов, отличающиеся назначением и природой наполнителя: ПДМС-IVa – резина, наполненная аэросилом, ПДМС-IVb – резина наполненная смесью  $Al(OH)_3$  и  $CaCO_3$  (Таблица 8).

Таблица 8 – Строение и структура силиконов – объектов исследования процессов деполимеризации в среде аммиака

обозначение	силикон	строение	примечание	
ПДМС-I		линейный	Коммерческий продукт СКТН	
ПДМС-II		линейный	Коммерческий продукт ПМС-200	
ПДМС-IIIa		сшитый	$\xleftarrow{[Pt^0]} \text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O---[Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O]}_n\text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---} + \text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O---[Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O]}_m\text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---CH=CH}_2$ <p style="text-align: center;">DMS-V25</p>	
ПДМС-IIIb		сшитый	$\xleftarrow{K-18} \text{HO---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O---[Si(CH}_3\text{)}_2\text{---O]}_n\text{---Si(CH}_3\text{)}_2\text{---OH}$	
ПДМС-IVa		сшитый наполненный	Измельченный силиконовый шланг	Наполнитель – аэросил (25 %)
ПДМС-IVb		сшитый наполненный	Измельченная силиконовая резина технического назначения	Наполнитель – мел+гидроксид алюминия (40 %)

Деполимеризацию силиконов проводили в реакторе высокого давления с рабочим объемом 20 мл. На первой стадии в реактор загружали необходимое количество силикона и воды (1), затем при захолаживании до  $-50$  °С вводили аммиак при помощи регулятора расхода газа (MFC) (2). Далее реактор термостатировали при  $150$  °С (3). По окончании реакции проводили декомпрессию при комнатной температуре (4), таким образом выделяя целевые продукты (5) (Рисунок 402).

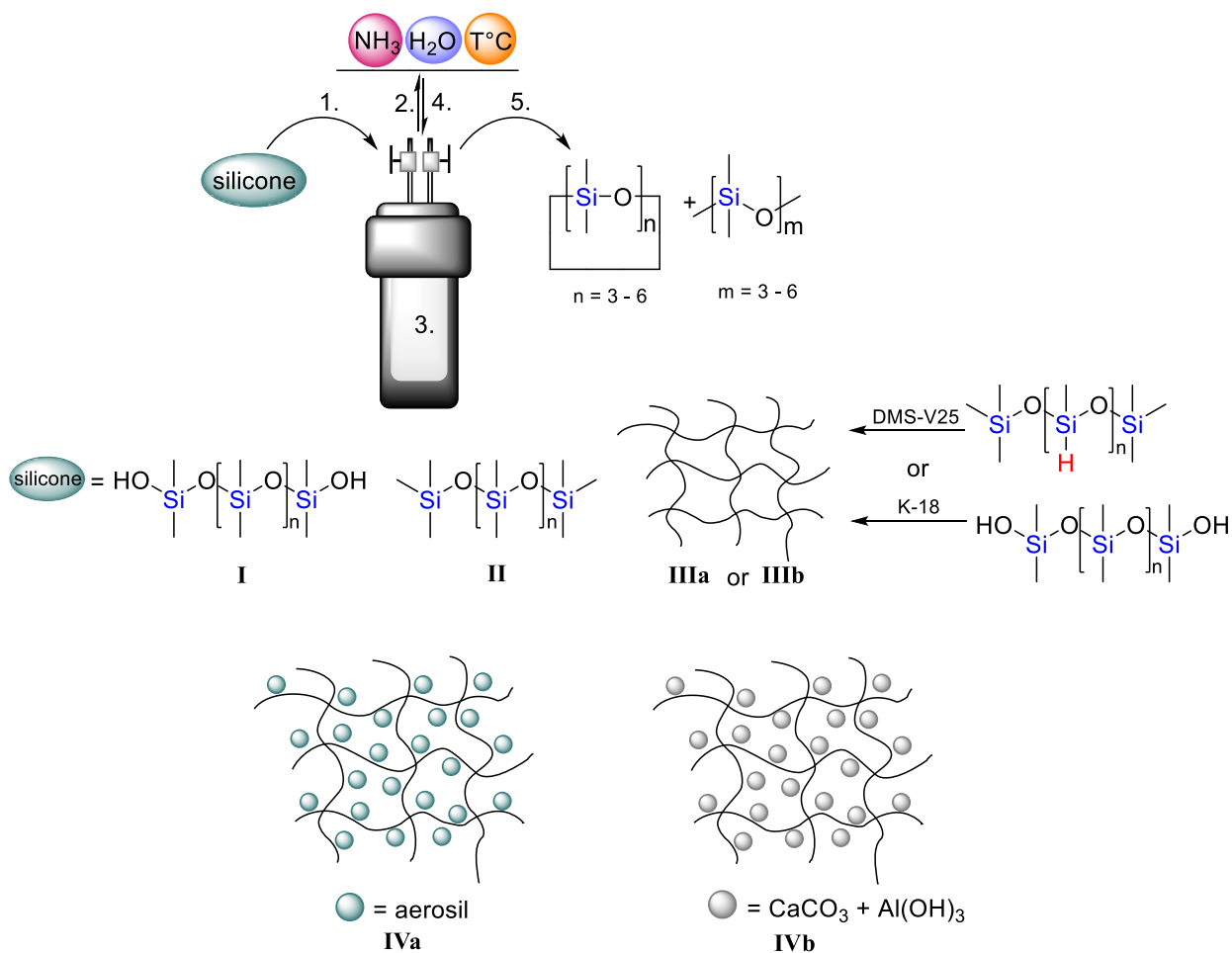


Рисунок 40 – Общая схема деполимеризации силиконов с среде аммиака

Результаты проведенных исследований с ПДМС-I представлены в Таблица 9:

Таблица 9 – Изменение композиционного состава продукта деполимеризации ПДМС-I в зависимости от количества вводимой воды

образец	H <sub>2</sub> O, мл	H <sub>2</sub> O, ммоль	ВМФ <sup>a</sup>		Соотношение циклических и низкомолекулярных линейных продуктов, % <sup>b</sup>					
			M <sub>w</sub> , кДа	%	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	ПДМС-(OH) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Др. прод. <sup>d</sup>
1	1	56	-	-	1.69	32.41	16.78	3.70	36.87	8.55
2	0.5	28	-	-	1.19	41.24	17.92	2.86	33.59	3.20
3	0.25	14	-	-	1.36	54.80	16.81	3.18	23.31	0.54
4	0.1	5.5	3.6	22.5	1.15	74.66	14.14	1.63	8.43	-
5	0	0	16.3	99	Анализ ГЖХ не проводился					

Условия проведения реакции: 24 ч, 150 °С, 1г (14 ммоль) ПДМС-I, 5г NH<sub>3</sub>  
<sup>a</sup> содержание высокомолекулярной фракции (ВМФ) рассчитано методом ГПХ  
<sup>b</sup> в соответствии с ГЖХ  
<sup>c</sup> линейные силоксаны, содержащие концевые силанольные группы, n = 3÷6

$${}^d D_7 \div D_9$$

Как видно из экспериментальных данных, в отсутствие воды процесс деполимеризации протекает незначительно и обусловлен только влиянием температуры. В данных условиях также происходит разрыв силоксановой связи, однако основности аммиака недостаточно, для превращения линейных диметилсилоксанов в циклические. Таким образом было установлено, что минимальное мольное соотношение ПДМС-I : вода, при котором происходит практически полная деполимеризация образца, равно 1 : 1 и соответствует 0.25 мл H<sub>2</sub>O. Стоит отметить, что с увеличением количества воды в реакционной системе увеличивается содержание и линейных продуктов реакции, что свидетельствует о том, что варьируя количество воды (от 1 до 0.25 мл) в системе ПДМС–аммиак, возможно регулирование содержания линейных низкомолекулярных диметилсилоксанов (от 40 до 10 % масс.) в процессе деполимеризации ПДМС.

Далее подобранное мольное соотношение ПДМС : вода (1 : 1) было перенесено на следующие объекты исследования – ПДМС II, IIIa, IIIb. Полученные результаты представлены в Таблица 10.

Таблица 10 – Композиционный состав продуктов деполимеризации различных силиконов в среде аммиака

образец	Соотношение циклических и низкомолекулярных линейных продуктов, % <sup>b</sup>					
	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	ПДМС-(OH) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Др. прод.
ПДМС-II	0.76	61.78	15.00	2.18	14.77	*4.19 ГМДС 1.32
ПДМС-IIIa	1.70	48.98	20.40	3.33	2.82	**13.14
ПДМС-IIIb	1.64	70.27	18.25	2.60	7.23	-

Условия проведения реакции: 24 ч, 150 °С, 0.25 мл (14 ммоль) H<sub>2</sub>O, 1г (14 ммоль) ПДМС, 5г NH<sub>3</sub>  
<sup>b</sup> в соответствии с ГЖХ  
<sup>c</sup> линейные силоксаны, содержащие концевые силанольные группы, n = 3÷6  
\* D<sub>7</sub> ÷ D<sub>9</sub> и линейные силоксаны, содержащие концевые триметилсилильные группы, n = 3÷6  
\*\*фрагменты разложения сшивающего агента

Стоит отметить, что в случае разложения силиконового масла ПДМС-II в смеси продуктов в незначительных количествах присутствуют линейные силоксаны с концевыми

триметилсилильными группами, а также гесаметидисилоксан (ГМДС). Образование ГМДС объясняется наличием в ПДМС-II концевых триметилсилильных групп. Таким образом, было показано, что процесс деполимеризации ПДМС в среде аммиака, инициируемый водой, протекает одинаково эффективно как в случае линейных функциональных и не функциональных силиконовых жидкостей, так и в случае сшитых силиконовых сеток.

Однако наиболее важная часть данного исследования – показать, что данный метод не менее эффективен для переработки отработанных отходов силиконовых изделий (Рисунок 413).



Рисунок 41 – Фотографии образцов силиконовых отходов

В качестве объектов были выбраны отработанные катетерные шланги, наполненные аэросилом (содержание наполнителя 25%) и отходы резины технического назначения, наполненные смесью мела и гидроксида алюминия (содержание наполнителя 50%). Опыты по разложению ПДМС-IVa и ПДМС-IVb также проводились в описанных выше условиях.

Полученные результаты представлены в Таблица 11:

Таблица 11 – Композиционный состав продуктов деполимеризации ПДМС-IVa и ПДМС-IVb в среде аммиака

образец	Соотношение циклических и низкомолекулярных линейных продуктов, % <sup>b</sup>					
	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	D <sub>6</sub>	ПДМС-(OH) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	Др. прод. <sup>d</sup>
ПДМС-IVa	0.91	62.99	15.64	2.35	17.43	0.68
ПДМС-IVb	6.27	50.31	15.51	2.10	22.98	2.84

Условия проведения реакции: 24 ч, 150 °С, 0.25 мл (14 ммоль) H<sub>2</sub>O, 1г (14 ммоль) ПДМС, 5г NH<sub>3</sub>  
<sup>b</sup> в соответствии с ГЖХ  
<sup>c</sup> линейные силоксаны, содержащие концевые силанольные группы, n = 3÷6



В результате деполимеризации **ПДМС-IVa** и **ПДМС-IVb** были получены пасты, представляющие из себя смесь низкомолекулярных силоксанов с аэросилом и  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$  соответственно. Для анализа жидкой фракции наполнитель в обоих образцах был отделен центрифугированием. Методом ГЖХ было показано, что основными продуктами деполимеризации **ПДМС-IVa** и **ПДМС-IVb** являются диметилциклосилоксаны, преимущественно образуется  $D_4$ . Также важно отметить, что в смеси продуктов отсутствует высокомолекулярная фракция, что свидетельствует о полном разложении исследуемых объектов.

## Заключение

В ходе второго этапа проекта проведены следующие результаты:

- 1) Проведена сборка вибростенда, включающего виброреактор и вибропривод.  
Проведена начальная обкатка установки
- 2) Спроектирован термостат для осуществления обогрева виброреактора до 300 °С
- 3) Разработан подход к синтезу кремнийорганического модификатора, содержащего в своем составе фенилбороновую кислоту и силилвинильную функцию и получен ряд кремнийорганических производных с данным модификатором. Показано, что защита с бороновой кислоты снимается водой при комнатной температуре.
- 4) По реакции гидросилилирования полидиметилсилоксанов с распределенными по цепи гидридсилильными функциональными группами 9-аллил-м-карбораном получен ряд поликарборансилоксанов с сопоставимой молекулярной массой (25.5 – 31.3 kDa) и строго определенным содержанием карборанильных фрагментов (2 – 15 масс. %) с высокими выходами (92-96%). Изучены их термические и реологические свойства.
- 5) Определено, что образование цикла является первым актом образования ср-ПФСС в реакции Пирса-Рубинштейна. При этом конечные блокированный ср-ПФСС обладает выдающимися термическими характеристиками. Связано это с низкой температурой стеклования (-60 °С), что является беспрецедентным значением для полимеров такого класса.
- 6) Получены Л-ПФСС блоки различной молекулярной массы от 1,7 до 250 кДа.
- 7) Разработана методика получения телехеливого ПДМС с низким содержанием циклов, путем его конденсации в среде аммиака
- 8) Разработан метод утилизации силиконовых резиновых отходов путем их разложения в среде аммиака.
- 9) По результатам второго этапа работы по проекту опубликовано 5 статей, подана заявка на патент.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Nishiyabu R. et al. Boronic acid building blocks: Tools for self assembly // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47, № 4. P. 1124–1150.
2. Kubo Y., Nishiyabu R., James T.D. Hierarchical supramolecules and organization using boronic acid building blocks // *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51, № 11. P. 2005–2020.
3. Pang L. et al. Preparation and application of PGMA-DVB microspheres via surface-modification with quaternary and phenylboronic acid moiety // *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2020. Vol. 188. P. 110807.
4. Drozdov F. V. et al. Polyborosiloxanes (PBS): Evolution of Approaches to the Synthesis and the Prospects of Their Application // *Polymers (Basel).* 2022. Vol. 14, № 22. P. 4824.
5. Drozdov F. V., Cherkaev G. V., Muzafarov A.M. The Suzuki modification of functional polydimethylsiloxanes // *Mendeleev Commun.* 2017. Vol. 27, № 6. P. 570–571.
6. Dyuzhikova Y.S. et al. Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties // *Polymers (Basel).* 2022. Vol. 14, № 2. P. 285.
7. Shi H. et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Hybrid Soft Gels: Molecular Design, Material Advantages, and Emerging Applications // *ACS Mater. Lett.* 2020. Vol. 2, № 4. P. 296–316.
8. Nesterov A.E., Lipatov Yu.S. Thermodynamics of solutions and mixtures of polymers. Kiev: Naukova Dumka, 1984. 300 p.
9. Kuleznev V.N. Polymer blends. Moscow: Khimiya M, 1980.
10. Pankratova L.N., Bugaenko L.T., Revina A.A. Effect of aromatic protectors on the radiolysis of polyorganosiloxanes // *High Energy Chem.* 2000. Vol. 34, № 1. P. 16–22.
11. Senatova N.A. et al. Polyorganosilsesquioxane coatings of combined functions for resistors and thin film dielectric elements in microelectronic structures // *Dokl. Akad. Nauk.* 1994. Vol. 335, № 1. P. 68–69.
12. Morita M. et al. A New Silicone-Based Negative Resist (SNR) for Two-Layer Resist System // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 10. P. 2402–2406.
13. Oikawa A., Fukuyama S., Yoneda Y. Polysilphenylenesiloxane Resin as an Interlevel Dielectric for VLSI Multilevel Interconnections // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 10. P. 3223.
14. Sobolevskii M. V., Muzovskaya O.A., Popeleva G.S. Svoystva i oblasti primeneniya kremnijorganicheskikh produktov / ed. Sobolevskii M. V. Khimiya Moscow, USSR, 1975. 295 p.

15. Hayashida S., Imamura S. Molecular structure of polymerization product containing phenyl- and diphenylsiloxy units // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1995. Vol. 33, № 1. P. 55–62.
16. Yashimura A., Imamura S., Izowa T. Japanese Patent 04 12.333: pat. Japanese Patent 04 12.333 USA. 1992.
17. Tomaru S., Hayashida A. Japanese Patent 06 109: pat. Japanese Patent 06 109.936 USA. 1994.
18. Javaheriannaghash H., Jamshidi M. RETRACTED: Synthesis and characterization of two new vinyl groups containing alkoxy silanes and their uses in the vinyl acetate/2-ethylhexylacrylate copolymer latexes: Japanese Patent 03 91.704 // *Prog. Org. Coatings.* 2011. Vol. 72, № 4. P. 724–730.
19. Minami S., Adachi E., Adachi H. An Application of Polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) to Organic Anti Reflective Coating (ARC) // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35, № Part 2, No. 10A. P. L1257–L1259.
20. Yuka Y., Masaya A. Japanese Patent 07 258.604: pat. Japanese Patent 07 258.604 USA. 1995.
21. Brown K.S. et al. Characterization of Poly ( phenylsilsequioxane ) for Planar Integrated Optical Waveguide Applications. Vol. 3005.
22. Yasuda N. et al. Polyphenylsilsesquioxane partially-substituted with germanium: Refractive index controllability and thermal stability // *Chem. Lett.* 2002. Vol. 31, № 2. P. 244–245.
23. Temnikov M.N., Muzafarov A.M. Polyphenylsilsesquioxanes. New structures–new properties // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 10, № 70. P. 43129–43152.