

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
Рег. № НИОКТР 122122800095-6
Рег. № ИКРБС

УТВЕРЖДАЮ

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



Е.Ю. Ромашина

2024 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
№ 073-00033-24-01 от 9.02.2024

(заключительный)

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

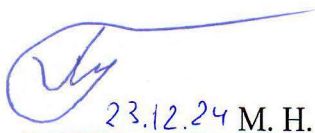
М.Н. Темников

Тула 2024

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель НИР,

зав. лаб., канд. хим. наук



23.12.24 М. Н. Темников (введение, заключение)

(подпись, дата)

Исполнители:

Ст. науч. сотр., канд. хим. наук



23.12.24

А.А. Анисимов (раздел 2)

(подпись, дата)

Ст. науч. сотр., канд. техн. наук



23.12.2024

С.М. Чистовалов (раздел 1)

(подпись, дата)

Мл. науч. сотр.



23.12.24

И.Н. Крижановский (раздел 1)

(подпись, дата)

Мл. науч. сотр.

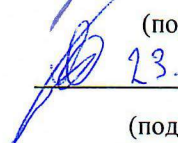


23.12.2024

Я.К. Хасяк (раздел 3)

(подпись, дата)

Лаборант-исследователь



23.12.2024

Н.С. Александров (раздел 1)

(подпись, дата)

Мл. науч. сотр.




23.12.2024

Т.О. Ершова (раздел 3)

(подпись, дата)

Мл. науч. сотр.




23.12.24

К.Л. Болдырев (раздел 1)

(подпись, дата)

Лаборант




23.12.2024

Ю.В. Каледин (раздел 1)

(подпись, дата)

Лаборант-исследователь




23.12.24

М.А. Кравченко (раздел 2)

(подпись, дата)

Инженер-исследователь




23.12.24

Е.А. Манохина (раздел 2)

(подпись, дата)

Мл. науч. сотр.




23.12.2024

Е.О. Миняйло (раздел 3)

(подпись, дата)

Лаборант




23.12.24

В.Н. Монахова (раздел 3)

(подпись, дата)

Лаборант




23.12.2024

О.А. Немыкина (раздел 1)

(подпись, дата)

Инженер-исследователь




23.12.2024

А.К. Ратников (раздел 1)

(подпись, дата)

Науч. сотр.



23.12.2024

И.И. Устинов (раздел 2)

(подпись, дата)

РЕФЕРАТ

Отчет 63 с., 1 кн., 46 рис., 12 табл., 43 источн., 0 прил.

ТЕТРАЭТОКСИСИЛАН, БЕСХЛОРНЫЙ СИНТЕЗ, ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСИЛОКСАНОВ, ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАН, АРХИТЕКТУРА ПОЛИСИЛОКСАНОВ, КОМПОЗИТЫ

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:

1. Проведен монтаж всех узлов (реактор, термостат, подвод и отвод жидких и газообразных реагентов и продуктов) пилотной установки синтеза тетраэтоксисилана с учетом замечаний, выявленных на предыдущем этапе. Проведены обкаточные запуски установки суммарно в течение более 100 ч.

2. Разработаны подходы для модификации полиорганосилоксанов. Была изучена структура кремнийорганического модификатора – кремнийорганического винилсодержащего производного фенилбороновой кислоты. Методами ^1H спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной (ИК) спектроскопии и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (МАЛДИ) было установлено его циклическое строение в форме бороксина. Его термические свойства были изучены с помощью методов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Способность бороксина участвовать в реакциях гидросилилирования с использованием катализатора Карstedта была исследована на различных кремнийорганических субстратах. Показано, что бороксин участвует в этих реакциях в качестве сшивающего агента. Образование динамических сшивок бороксина позволило провести анализ продуктов реакции с помощью ЯМР-спектроскопии, в том числе с использованием полифункциональных гидридсодержащих реагентов. Во всех случаях присоединение протекает селективно в β -положение и с полной конверсией. Структура полученного полиборосилоксана, содержащего 1,4 мол. % модифицированных звеньев, также была подтверждена методом ^1H ЯМР-спектроскопии, а

также изучены его термические и реологические свойства. По разработанному методу последовательного гидротииолирования гидросилилирования были получены силоксановые звездообразные полимеры. Мягкие условия используемых реакций позволили избежать процессов изомеризации циклов, вследствие чего с его помощью можно получать звездообразные полимеры на основе стереорегулярного силсесквиоксанового цикла. В качестве образцов сравнения были синтезированы монофункциональный телухелиевый ПДМС и смесь стереоизомеров полимерной звезды. Все соединения были получены с одинаковыми функциональными группами и были проанализированы/описаны методами ГПХ, ТГА, ДСК и ЯМР. Исследование монослоев данных соединений на ванне Ленгмюра позволило оценить влияние стереорегулярности и предорганизованности звездообразного ПДМС на параметры образуемого монослоя;

3. Третья часть посвящена получению композитов на основе полученных ранее лестничных и сверхразветвленных ПФСС. Были получены прозрачные пленки на основе л-ПФСС (ММ = 150, 400 кДа) и ср-ПВСС (ММ = 3, 9, 25 кДа). СРП добавлялся в количестве 5 – 15 %. Исследованы механические свойства полученных композитов.

Новизна исследований заключается в разработке принципиально нового подхода к синтезу тетраэтоксисилана, который заключается в прямой реакции механоактивированного кремния с этанолом, без добавления катализатора и ряда стадий подготовки кремния (измельчение, очистка от оксидной пленки, подготовка каталитической смеси с медью). Также разработан оригинальный борсодержащий модификатор кремнийорганических соединений. Показана возможность получения засмозалечивающихся силиконовых материалов на основе модифицированного полидиметилсилоксана. Получены оригинальные силиконовые композиционные материалы на основе лестничных и сверхразветвленных фенилсилсесквиоксанов. Способы получения лестничных и сверхразветвленных фенилсилсесквиоксанов были разработаны на предыдущих этапах проекта.

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 МОНТАЖ И ЗАПУСК ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА.....	9
1.1 ВИБРОСТЕНД. В ХОДЕ РАБОТ ЗА 2023 ГОД ПРИ ПРОБНЫХ ЗАПУСКАХ ВИБРОСТЕНДА ВЫЯВЛЕНЫ СЛЕДУЮЩИЕ ПРОБЛЕМЫ:	9
1.2 РЕАКТОР МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	11
1.3 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТЕРМОСТАТ.....	13
1.4 ПРОВЕДЕНИЕ РЕАКЦИИ КРЕМНИЯ И ЭТАНОЛА НА ПИЛОТНОМ ВИБРОРЕАКТОРЕ.	19
2 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	23
2.1 РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ СИЛОКСАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛБОРОНОВЫХ КИСЛОТ И ВВЕДЕНИЕ ИХ В ПОЛИСИЛОКСАНЫ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ	23
2.2 СИЛОКСАНОВЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ С «ЯНУС»- АРХИТЕКТУРОЙ И ОРИЕНТИРОВАННЫМИ АЛКОКСИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.	37
3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРЫ	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	59
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	61

Определения, обозначения и сокращения

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

кДа – килоДальтон

°С – 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 – гелепроникающая хроматография

ppm – миллионные доли

ИК- инфракрасная 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_w – средневесовая молекулярная масса

M_n - 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

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 третьем этапе проекта, работы были выстроены следующим образом:

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

Результаты предыдущих этапов исследования представлены в отчетах промежуточных этапов исследования: 2022 г. – регистрационный номер 223020200080-5, 2023 г. – регистрационный номер 224012900444-2.

1 Монтаж и запуск пилотной установки прямого синтеза тетраэтоксисилана

За отчетный период (2024 г.) была завершена работа по изготовлению основных узлов установки прямого синтеза. Выявлены и устранены дополнительные недочеты, обнаруженные в ходе сборки и наладки. Выполнена сборка пилотной установки в целом, произведена пуско-наладка. Установка была опробована в реальной эксплуатации, получены первые экспериментальные результаты. Сформулирован список задач по дальнейшему совершенствованию установки.

1.1 Вибростенд

В ходе работ за 2023 год при пробных запусках вибростенда выявлены следующие проблемы:

- При проведении испытаний подшипников на перегрев при длительной работе на различных частотах вращения было выявлено, что один из подшипников перегревается, а также было обнаружено вытекание смазки через уплотнения по бокам подшипников. Также было установлено, что изготовитель использовал ненадлежащую марку смазки для подшипников качения, работающих на эксплуатируемых оборотах.

- Выявлено отсутствие соосности вала двигателя и вала эксцентрика, ранее невидимое невооруженным глазом.

В течение 2024 года были предприняты работы по устранению выявленных неполадок

- Подшипниковый узел был демонтирован и подвергся полной переборке (Рисунок 1) с промывкой подшипников, с заменой всех уплотнений и смазывающего состава. В ходе последующей эксплуатации нагрева корпуса и протекания смазывающего состава из подшипников не выявлено.

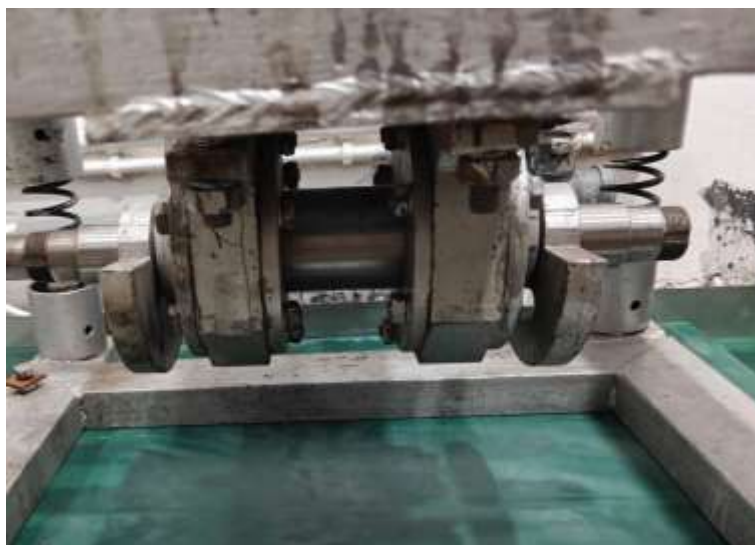




Рисунок 1 – Фотографии: (сверху) вал с подшипниковым узлом на пилотной установке, (в середине) демонтированный (снизу) разобранный подшипниковый узел

Посредством более точной регулировки положения вала двигателя относительно вала подшипникового узла была улучшена соосность вала и эксцентрика.

По итогу выполнения указанных работ вибростенд был принят в эксплуатацию для проведения серии длительных экспериментов по проведению целевого механохимического процесса. В ходе продолжительной эксплуатации вибростенда было выявлено, что на болтовое соединение крепления подшипникового узла к верхней части вибростенда приходится напряжение, несоизмеримое с прочностью материала болтов, это повлекло за

собой разрушение резьбы (Рисунок 2). Было принято решение приобрести болты более прочного исполнения.



Рисунок 2 – Фотография крепления реактора к вибростенду

1.2 Реактор механохимического синтеза

Для проведения целевого механохимического процесса реактор должен был удовлетворять следующим условиям и требованиям:

- рабочая температура внутри реактора не менее 250 °С с отклонениями не выше 10 °С в различных точках внутреннего объема
- возможность непрерывного контроля температуры в реакторе
- герметичность внутреннего пространства реактора и его рубашки
- безопасность эксплуатации и обслуживания

Для обеспечения данных условий, были проведены следующие работы:

- для обогрева реактора высокотемпературным теплоносителем были приварены металлорукава из нержавеющей стали для осуществления циркуляции высокотемпературного теплоносителя
- для уменьшения теплопотерь на металлорукава был установлен слой теплоизоляции (Рисунок 3), состоящий из минеральной (каолиновой) ваты МКРРХ-130, закрепленной специальным термостойким скотчем на основе полиимида («Каптон»)



Рисунок 3 – изоляция шлангов для циркуляции теплоносителя

- для уменьшения теплопотерь корпуса реактора были спроектированы и изготовлены листовые детали из нержавеющей стали AISI-304, обеспечивающие монтаж и фиксацию дополнительного слоя минеральной ваты на внешней стенке реактора (Рисунок 4). Выполнен монтаж теплоизоляции, и при дальнейшей эксплуатации показана надежность ее установки. Также показано, что теплоизоляция хорошо защищает от опасности ожогов при касании реактора и от опасности термического воздействия на используемые вещества и материалы

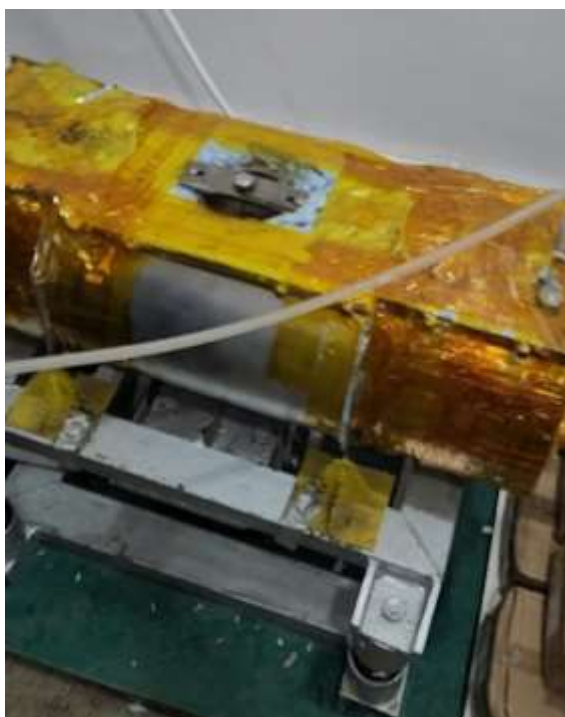


Рисунок 4 – Изоляция реактора

- был вварен дополнительный штуцер для ввода термопары (Рисунок 5). Также изготовлен герметичный компактный чехол для термопары под данный штуцер. Установлена и зафиксирована термопара «хромель-алюмель» (ТХА), показана ее надежность при длительной эксплуатации в условиях вибрации



Рисунок 5 – Термопара (ТХА) для детектирования температуры внутри реактора

1.3 Высокотемпературный термостат

В 2023 году был спроектирован высокотемпературный циркуляционный жидкостной термостат (Рисунок 6), предназначенный для обеспечения необходимой температуры в реакторе прямого синтеза. Были закуплены все необходимые стандартные комплектующие, а также заказано изготовление деталей по индивидуальным чертежам. В 2024 году были завершены работы по изготовлению и пусконаладке термостата.

В конструкции термостата можно условно выделить следующие блоки:

- бак теплоносителя с нагревательными элементами и теплоизоляцией
- циркуляционный насос с запорными кранами и соединительными рукавами
- блок контроля, управления и электропитания
- шасси



Рисунок 6 – Высокотемпературный термостат в сборе

Сборка указанных узлов выполнялась своими силами. При изготовлении каждого узла термостата были выполнены следующие инженерные операции:

Бак термостата изготовлен из нержавеющей стали AISI-304, толщина стенок 3 мм, толщина днища, крышки и верхнего фланца по 8 мм. На начальном этапе на внешнюю поверхность обечайки бака (на высоту 50 мм от нижнего края) нанесен силикатный клеевой состав ОНТ-1, затем после его частичного высыхания – стеклоткань крупного плетения в 2 слоя, каждый из которых дополнительно промазывался составом ОНТ-1. Таким образом, после полного высыхания полученной композиции, был получен электроизолирующий слой на внешней поверхности бака. Далее были изготовлены фиксирующие хомуты из ленты AISI-304 (толщина 0,7 мм, ширина 15 мм) в количестве 6 шт., предназначенные для фиксации концов нагревательных элементов. Электроизолирующий слой был условно разделен на 3 равные части по высоте (для размещения 3х нагревательных элементов при трехфазном подключении), и на границах каждой зоны были размещены хомуты. Между хомутами на границах зон нагрева оставлены зазоры в 15-20 мм для электроизоляции.

Был выполнен расчет параметров нагревательных элементов. В качестве материала нагревательного элемента выбрана нихромовая проволока Х20Н80 толщиной 1,0 мм.

Концы нагревательных элементов были прикреплены к фиксирующим хомутам, а проволока намотана по спирали поверх электроизолирующего слоя с шагом 10 мм. На концах проволоки выполнены утолщенные токовыводы путем трехкратной скрутки.

Далее бак термостата был установлен на шасси, затем был выполнен монтаж теплоизоляции. Теплоизоляция была изготовлена из минеральной ваты МКРР-130. Поверх слоя минеральной ваты был установлен кожух, выполненный из листовой нержавеющей стали AISI-304 толщиной 1,5 мм. В процессе установки теплоизоляции на внешнюю поверхность нагревательного элемента была установлена одна из контрольных термопар, которая обеспечивает защиту стенок аппарата и теплоносителя от перегрева свыше предельной температуры эксплуатации.

Для контроля температуры непосредственно в баке теплоносителя в его крышке установлен второй карман для термопары, и соответственно вторая термопара «хромель-алюмель» (Рисунок 7).



Рисунок 7 – Термопара для контроля температуры теплоносителя в баке теплоносителя

Циркуляцию теплоносителя осуществляет центробежный насос (Рисунок 8) для горячего масла (модель К20-20-100-ГМ). Он расположен на отдельной опоре на шасси на уровне днища бака. Входной рукав насоса присоединен напрямую к штуцеру, который

вварен в днище бака теплоносителя. На выходе из насоса через фланцевое соединение установлен высокотемпературный запорный кран ZETKAMA 215A, DN15-300, Ру16, Траб.-10..+300°С. Далее к крану присоединен рукав, ведущий в рубашку термостата. Возврат теплоносителя осуществляется через аналогичный рукав, присоединяемый к патрубку в крышке бака теплоносителя.

Все патрубки и рукава, а также перекачивающая камера насоса были теплоизолированы ватой МКРР-130, закрепленной полиимидным скотчем.



Рисунок 8 – Насос для циркуляции теплоносителя

Блок контроля, управления и электропитания был размещен в металлическом навесном электрощите, закрепленном на отдельной стойке шасси. На переднюю панель (дверь) щита были выведены элементы управления:

- 4-канальный программный ПИД-регулятор температуры «Термодат 17Е6»
- кнопка включения реле электропитания нагревателя
- кнопка включения реле циркуляционного насоса

Внутри щита был размещен набор элементов электроники и автоматики (Рисунок 9)

в составе:

- УЗО общее
- распределительная коробка для электрических соединений
- набор автоматических выключателей для защиты от короткого замыкания
- контактор (реле) включения электропитания нагревателей бака
- контактор (реле) включения циркуляционного насоса
- твердотельные реле управления электропитанием нагревателей бака



Рисунок 9 –Набор элементов электроники и автоматики внутри щита

Контроллер «Термодат» (Рисунок 10) принимает сигналы с термопар, установленных на внешней поверхности бака, внутри бака в объеме теплоносителя, а также внутри реактора механохимического синтеза. Для обеспечения наиболее эффективного режима нагрева в данном случае реализованы два независимых канала регулирования. Таким образом, достигаются одновременно наиболее высокая скорость нагрева аппарата при его запуске, а также защита теплоносителя от перегрева сверх предельной допустимой температуры, что в свою очередь повышает его срок службы и безопасность.



Рисунок 10 – Контроллер «Термодат» для уставки и детектирования температуры теплоносителя и внутри реактора

Первый канал регулирования принимает в качестве входящей информации температуру в объеме теплоносителя в баке термостата. В качестве выходного (исполнительного) устройства к нему подключена пара твердотельных реле, осуществляющих подачу мощности на нагреватель с высокой точностью. В процессе разогрева теплоносителя твердотельные реле постоянно включены, а после выхода на режим осуществляют плавное регулирование.

Второй канал принимает температуру с термопары, расположенной на внешней стенке бака теплоносителя. Исполнительным устройством служит электромеханическое реле, которое отключает нагреватель при превышении температуры в 320°C. Это позволяет избегать перегрева теплоносителя сверх допустимой температуры, но при этом обеспечивать максимально возможную интенсивность теплопередачи от стенок в объем жидкости. Также данное устройство выполняет функцию аварийной защиты на случай выхода из строя твердотельных реле. При достижении теплоносителем рабочей температуры температура стенки понижается, и дальнейшее поддержание температуры происходит за счет работы канала №1.

Термопара №3, установленная в механохимическом реакторе, выполняет справочную функцию. Канал №4 является резервным на случай дальнейшей модернизации установки.

В качестве теплоносителя был выбран «Marlotherm-SH», представляющий собой смесь алкилированной ароматики. Данный теплоноситель имеет предельную температуру эксплуатации свыше 300°C, низкое давление насыщенного пара при рабочих температурах и низкую вязкость. Он не коксуется при штатных условиях работы. Обязательным требованием при его использовании является герметичность всей гидросистемы.

Соответственно, крышка бака термостата была установлена через герметичную прокладку, все соединения также были тщательно загерметизированы, оставлен технологический штуцер с гидрозатвором для сброса возможного избыточного давления.

Шасси было изготовлено согласно ранее разработанным чертежам из квадратной трубы 40x40 мм, материал – Сталь-20. Дополнительно на шасси были размещены колеса со стопорами для воспрепятствования самопроизвольному перемещению.

Для предотвращения пролива теплоносителя и реакционной среды был спроектирован специальный поддон в последующем, изготовленный и установленный под виброустановку Рисунок 11. Поддон изготовлен из нержавеющей стали AISI 304 толщиной 1,5 мм и имеет габаритные размеры 2100*100*700



Рисунок 11 – Поддон для предотвращения пролива теплоносителя с установленными в него виброгасящими ковриками

После сборки установки целиком достигнуты следующие ключевые показатели:

- нагрев установки целиком до рабочей температуры (250°C) происходит за 2 ч
- точность поддержания температуры в реакторе $\pm 5^\circ\text{C}$
- установка работает стабильно при вибрации 40 Гц
- после наработки более 100 ч не выявлено протечек теплоносителя и реакционной среды.

1.4 Проведение реакции кремния и этанола на пилотном виброреакторе.

На Рисунок 12 представлена схема установки синтеза тетраэтоксисилана:



Рисунок 12 – Схема пилотной установки синтеза тетраэтоксисилана

В реактор **1** объемом 30 л, загружались следующие мелющие тела из латуни (Л-59) общей массой 60 кг: (~59886 г); $d = 5$ мм, $V = 1,3$ л (20000 шт.), $d = 10$ мм, $V = 0,5$ л (1000 шт.), $d = 15$ мм $V = 3,2$ л (1800 шт.), $d = 25$ мм, $V = 2,2$ л (273 шт.). Далее в реактор загружалось 0,5 кг кремния марки КР-00 (99,4% чистоты). Реактор герметизировали. Герметичность проверяли по количеству пузырьков аргона на входе и выходе из реактора. Далее в течении 2 ч производили нагрев реактора до 250 °С. После выхода температуры на режим, включали подачу этанола в реактор с расходом 10 мл/мин. Этанол подавали с помощью мембранного насоса **2** Рисунок 13



Рисунок 13 – Мембранный насос подачи этанола в реактор

Этанол был предварительно высушен до отсутствия воды в нем не более 1000 ppm. После появления конденсатора в конденсаторе **4** включали вибропривод **3** на частотах 20-40 Гц. После этого продукты реакции непрерывно отводились из реактора в приемник **5** (Рисунок 14) в течение всего эксперимента. Газообразный водород, образующийся в ходе реакции ($\text{Si} + 4\text{EtOH} = \text{Si}(\text{OEt})_4 + 2\text{H}_2$) отводился через конденсатор **6** в атмосферу.

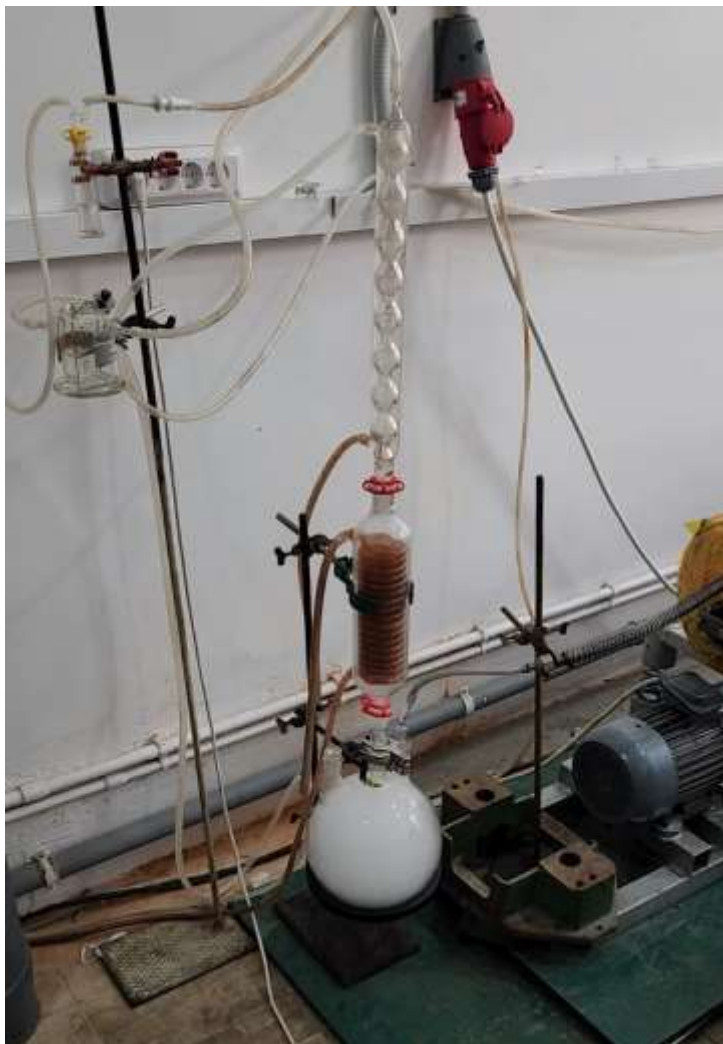


Рисунок 14 – Приемник для сбора продуктов реакции кремния и этанола.

Эксперименты показали, что образование тетраэтоксисилана происходит только при повышении частоты колебаний вибропривода выше 30 Гц. На Рисунок 15 представлена типичная газовая хроматограмма пробы отобранной из отводящихся из реактора продуктов реакции. Основной продукт тетраэтоксисилан. Также образуются небольшие количества триэтоксисилана и гексаэтоксидисилоксана.

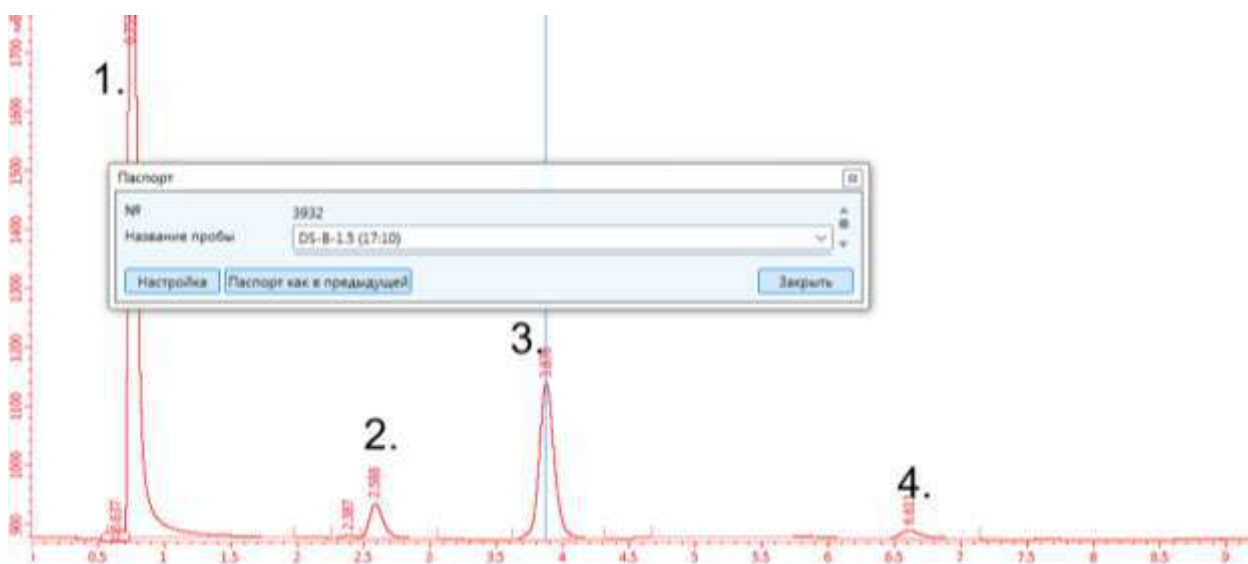


Рисунок 15 – Газовая хроматограмма пробы продуктов реакции кремния и этанола. 1 – этанол, 2 – триэтоксисилан, 3 – тетраэтоксисилан, 4 – гексаэтоксидисилоксан.

В проведенных экспериментах, максимальная конверсия спирта составила около 50%. Итоговая конверсия кремния была около 20%. Это говорит о необходимости дальнейшей модификации реактора. Необходимо определить влияние таких параметров как:

- 1) Количество и дисперсность мелющих тел
- 2) Влияние времени контакта спирта и кремния
- 3) Влияние материала мелющих тел

Таким образом, в ходе проекта 2022 – 2024 гг. была разработана и введена в строй пилотная установка для синтеза тетраэтоксисилана из кремния и этанола. Были спроектированы и изготовлены такие узлы установки, как: реактор (30 л), вибропривод, термостат, обеспечивающий нагрев реактора до 250 °С. Показано, что установка стабильно работает при частоте колебаний 40 Гц и температуре внутри реактора 250 °С в течение не менее 100 ч. Стоит отметить, что разработка и сборка большей части из перечисленных элементов проводилась лично исполнителями проекта.

Проведены первые серии экспериментов. Показано, что в настоящий момент максимальная конверсия кремния составила 20%.

2 Разработка методов модификации кремнийорганических соединений

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

Ранее мы продемонстрировали метод получения полиборосилоксанов гидросилилированием с использованием трис(диметилвинилсилил)бората в качестве сшивающего агента [1]. Несомненными преимуществами этого метода являются высокая скорость и простота реализации реакции, а также отсутствие нежелательных побочных продуктов. Однако в этом случае применение таких боросилоксанов ограничено подверженностью связей Si–O–B гидролизу и алкоголизу. Тем не менее, получение полиборосилоксанов указанным методом представляется гораздо более удобным по сравнению с протоколами конденсации, описанными для аналогичных полимеров. Поэтому целью данного исследования является поиск простого способа модификации силиконов реакцией гидросилилирования, что позволит получить боросилоксаны, структуру и свойства которых можно будет контролировать.

Определение структуры бороксина. Для этого, в начале была более подробно рассмотрена структура исходного модификатора (4-(диметил(винил)силил)фенил)бороновая кислота **2** (Рисунок 16) и ее способность подвергаться реакциям гидросилилирования. Как было показано ранее, это соединение может образовывать бороксин, что подтверждено спектроскопией $^1\text{H NMR}$ и рентгеноструктурным анализом [2].

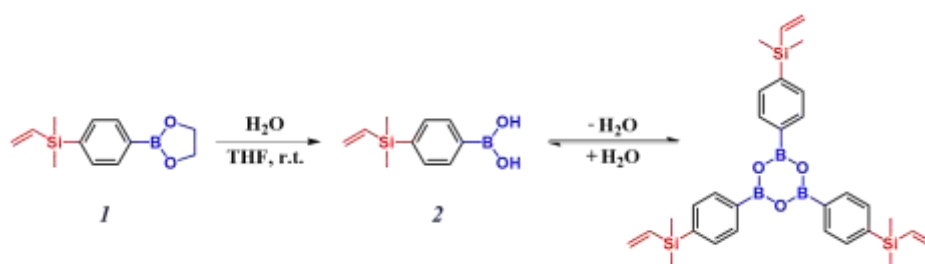


Рисунок 16 – Синтез (4-(диметил(винил)силил)фенил)бороновой кислоты

В то время как соединение **1** представляет собой бесцветную прозрачную жидкость, которая полностью испаряется при 200 °С, соединение **2** представляет собой белый порошок (Рисунок 17). Прямая конденсация кислоты **2** привела бы к потере массы примерно на 8.7%, но анализ ТГА не показал выделения воды при нагревании (Рисунок 18). Следовательно, соединение **2** термически стабильно при 200 °С (Таблица 1), а наличие твердого остатка можно объяснить образованием небольшого количества прекурсоров SiBOC керамики [3] [4][5] [6][7].

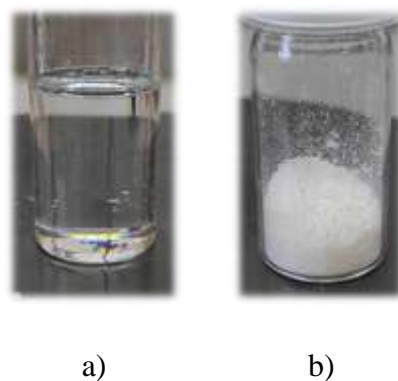


Рисунок 17 – Внешний вид а) соединения **1**, б) соединения **2**

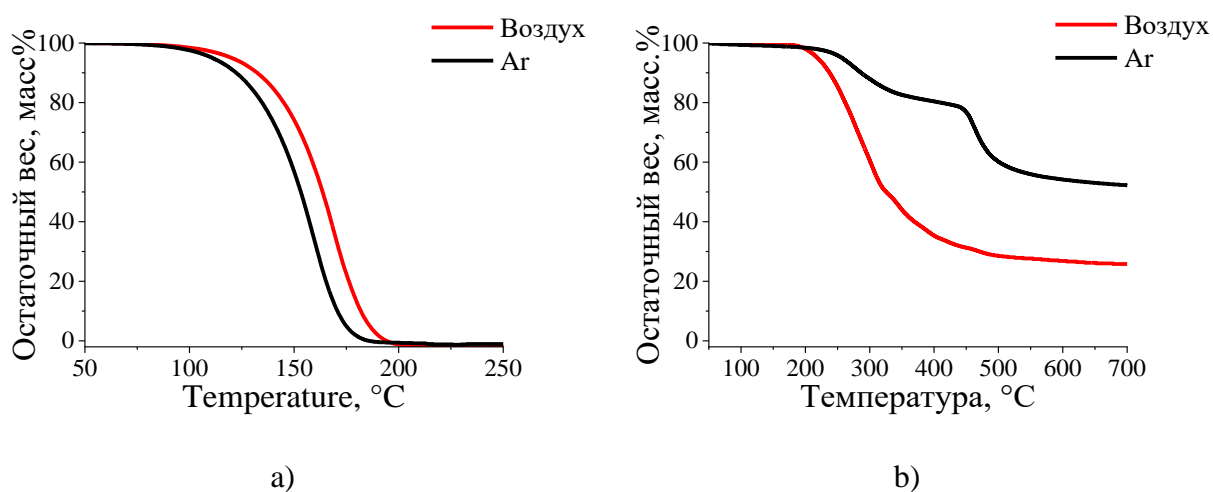


Рисунок 18 – Кривые ТГА для а) соединения **1**, б) соединения **2**

Известно, что коммерческие продукты могут содержать некоторое количество ангидрида, а заместители в ароматическом кольце фенилбороновой кислоты существенно влияют на ее дегидратирующую способность [8]. Поэтому мы решили дополнительно проанализировать соединение **2** методом масс-спектрометрии MALDI-TOF для определения преобладающей структуры этого соединения. Оказалось, что в масс-спектре присутствуют только ионы, характерные для тримерной циклической структуры (Рисунок 19). Эти данные свидетельствуют о том, что соединение **2** существует в форме бороксина.

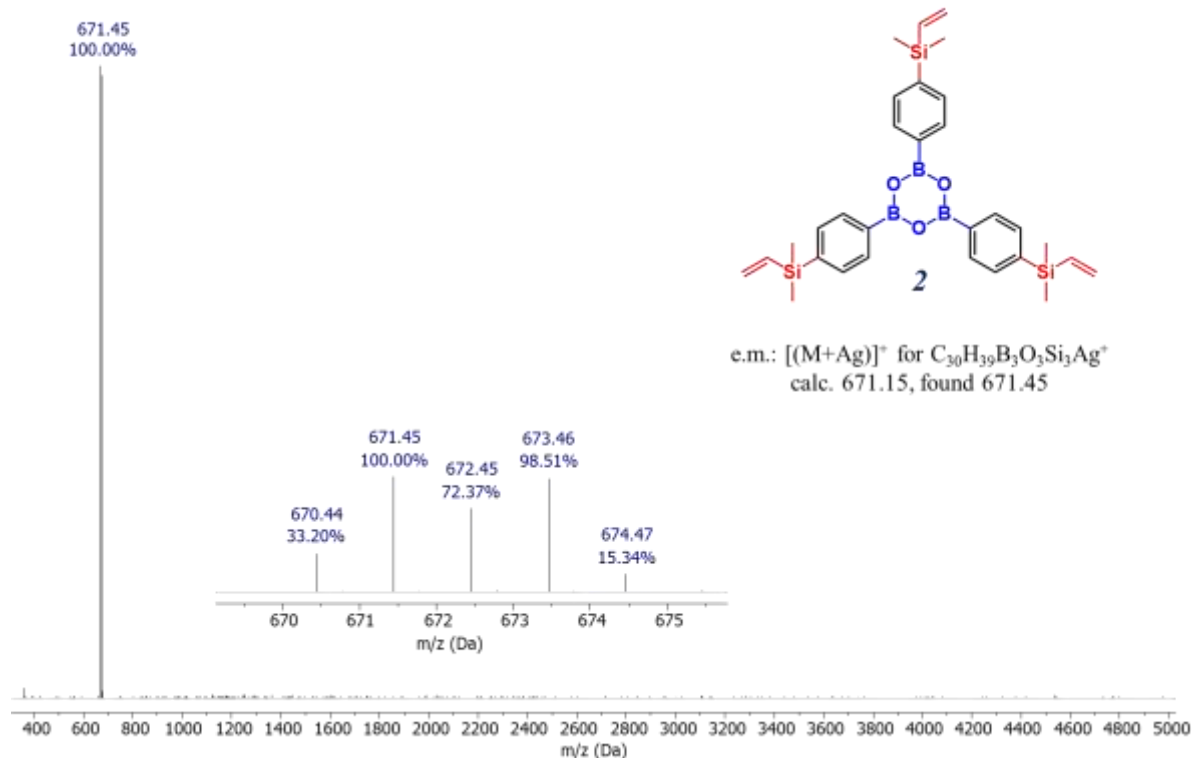


Рисунок 19 – MALDI-TOF масс-спектр соединения **2**

Два полученных соединения сравнивали с помощью метода ДСК. Для соединения **1**, наблюдалась только температура стеклования ($T_{ст}$), тогда как для соединения **2** была определена температура плавления (T_m) - 162 °С (Таблица 1). При повторном нагревании соединения **2** температура стеклования наблюдалась при 34 °С (область плохо определена), пик холодной кристаллизации ($T_{хк}$) появился при 66 °С, а температура плавления снизилась до 158 °С, что является следствием трудности кристаллизации из расплава (**Fig. 4**). Такие изменения, в свою очередь, могут быть результатом перестройки упаковки молекул относительно друг друга: бороксины, как правило, имеют плоскую структуру [9], что увеличивает возможность их супрамолекулярной сборки за счет нековалентных взаимодействий, таких как донорно-акцепторные или π - π стэкинговые взаимодействия [10][11].

Таблица 1– Результаты термических исследований методами ТГА и ДСК для соединений **1** и **2**

Образец	Средний	$T_{дестр}$ 5%, °С	Твердый остаток, мас. %	$T_{ст}$, °С	$T_{хк}$, °С	$T_{пл}$, °С
1	воздух	120	–	-73	–	–
	аргон	111	–			
2	воздух	218	26	–	–	162
	аргон	257	52	34	66	158

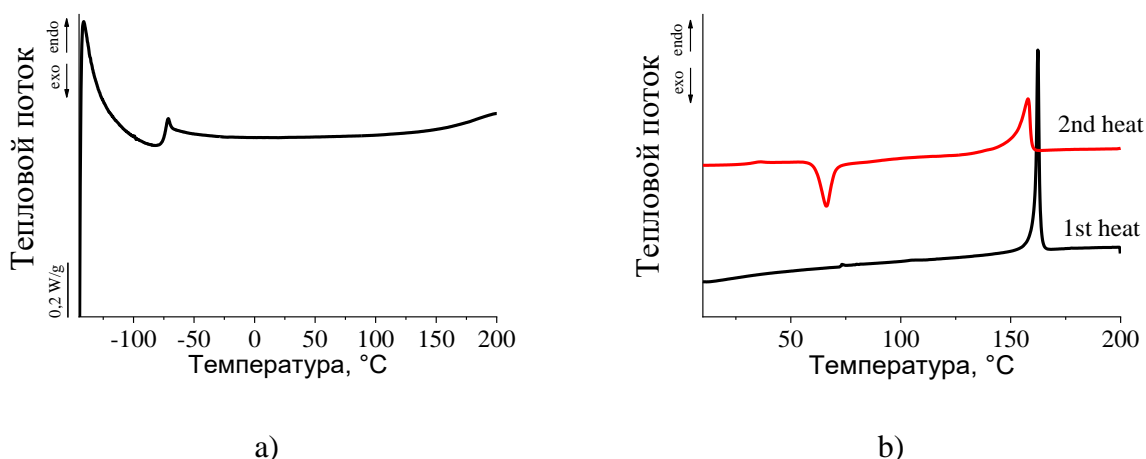
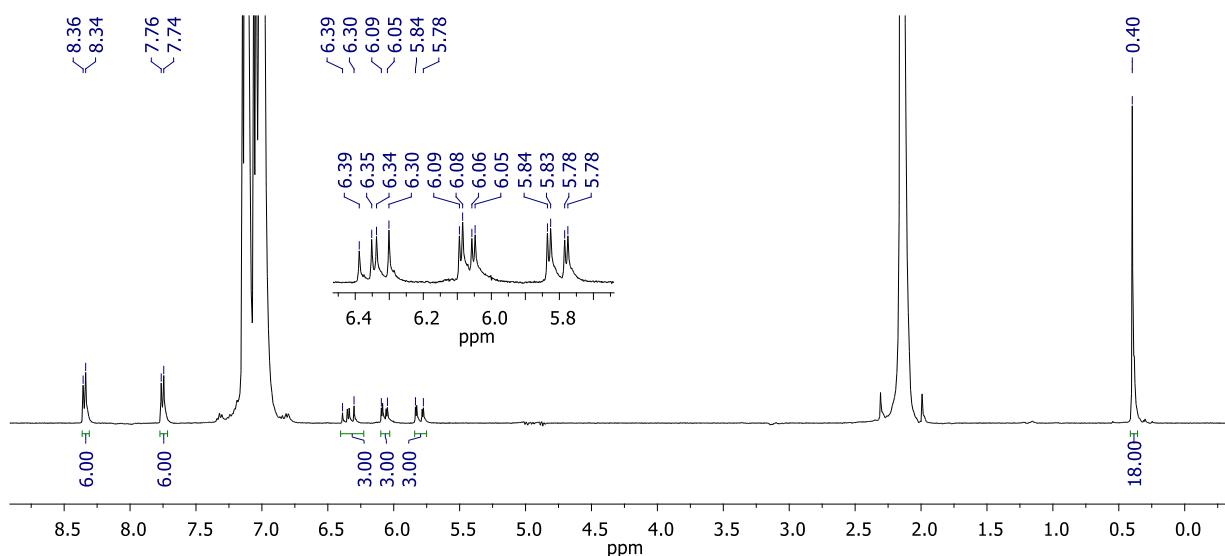


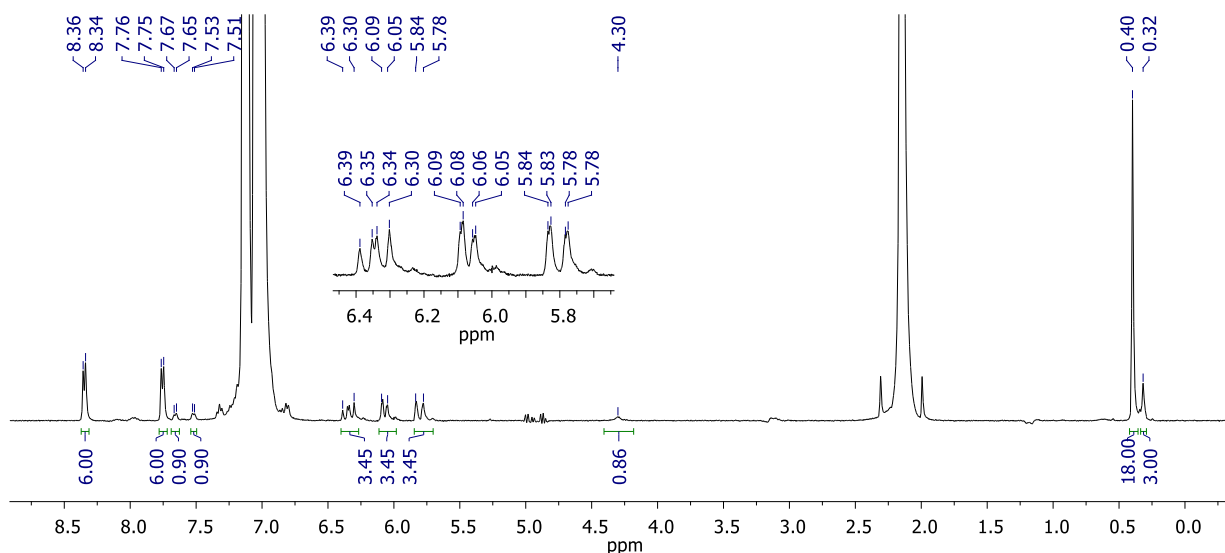
Рисунок 20 – Кривые ДСК для: а) соединения 1, б) соединения 2

Бороксин **2** нерастворим в воде, но растворим в различных органических растворителях, таких как толуол, хлороформ, диэтиловый эфир, ацетон и другие. Полный гидролиз соединения **2** до бороновой кислоты возможен в полярных растворителях при добавлении воды [2]. Бороксин **2** в сухом виде может храниться на воздухе в течение длительного времени без каких-либо изменений. Это было подтверждено ^1H ЯМР спектроскопией.

Реакции гидросилилирования с использованием бороксина. Соединение **2** анализировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии в безводном толуоле (δ 7.4-6.8 и 2.4-1.9 ppm), где наблюдались сигналы, присущие только одной структурной форме соединения, соответствующей бороксину (Рисунок 21, а). При приготовлении аналогичного образца, но с добавлением 10 об.% воды, наблюдалось небольшое количество сигналов (δ 7.67-7.51, 4.30 и 0.32 ppm), соответствующих кислотной форме соединения **2** (Рисунок 21, б). На основании этих результатов был сделан вывод, что именно бороксин будет участвовать в реакциях гидросилилирования в безводном растворителе.



a)



b)

Рисунок 21 – ^1H ЯМР спектр соединения **2** с массой образца 30 мг и объемом растворителя 0,55 мл: а) в толуоле; б) в толуоле с добавлением воды.

В настоящей работе мы использовали коммерчески доступный катализатор Карстедта в количестве 0.02 mol.% на функциональную группу винил- или гидридсодержащего соединения, а реакции проводили в 10% растворах безводного толуола. Возможность гидросилилирования производным фенилбороновой кислоты была также подтверждена Jawale *et al.* [12]. Однако они исследовали специфический гетерогенный платиновый катализатор, иммобилизованный на углеродных нанотрубках, и его эффективность в реакциях присоединения этого типа без растворителя с различными

алкенами и алкинами, но более подробное изучение химии производных бора выходило за рамки их работы.

Для модельной реакции был выбран монофункциональный гидрид-содержащий бис(триметилсилокси)метилсилан (Рисунок 22). Реакцию контролировали с помощью ^1H ЯМР; небольшой объем реакционной смеси брали для приготовления пробы и удаляли летучие примеси в вакууме (Table 2). Для сравнения аналогичная реакция была проведена с соединением **1** в тех же условиях. Было отмечено, что в обоих случаях гидросилилирование протекает довольно быстро и с полной конверсией, а присоединение является β - селективным (Fig. S3-S8, S16, S17 in SI).

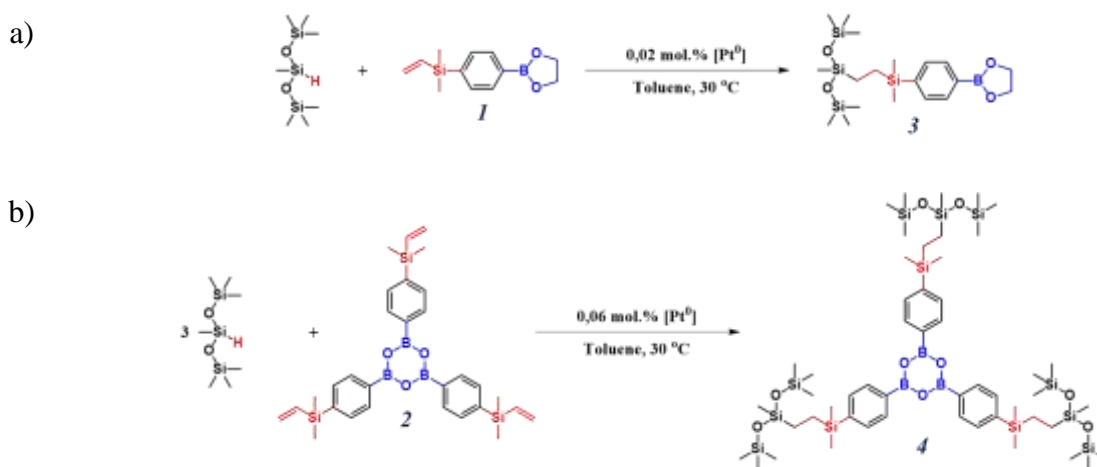


Рисунок 22 – Гидросилилирование бис(триметилсилокси)метилсилана а) соединением **1**; б) соединением **2**.

Таблица 2 – Мониторинг реакции гидросилилирования с монофункциональным соединением в 10% растворе толуола

Реакция	Время, мин	5	10	15	20
С соединением 1	Конверсия, %	54	100		
С соединением 2		48	70	89	100

MALDI-TOF анализ продукта **4** выявил образование ионов, характерных для соединения борксина, и отсутствие ионов, присущих кислотной форме (Рисунок 23).

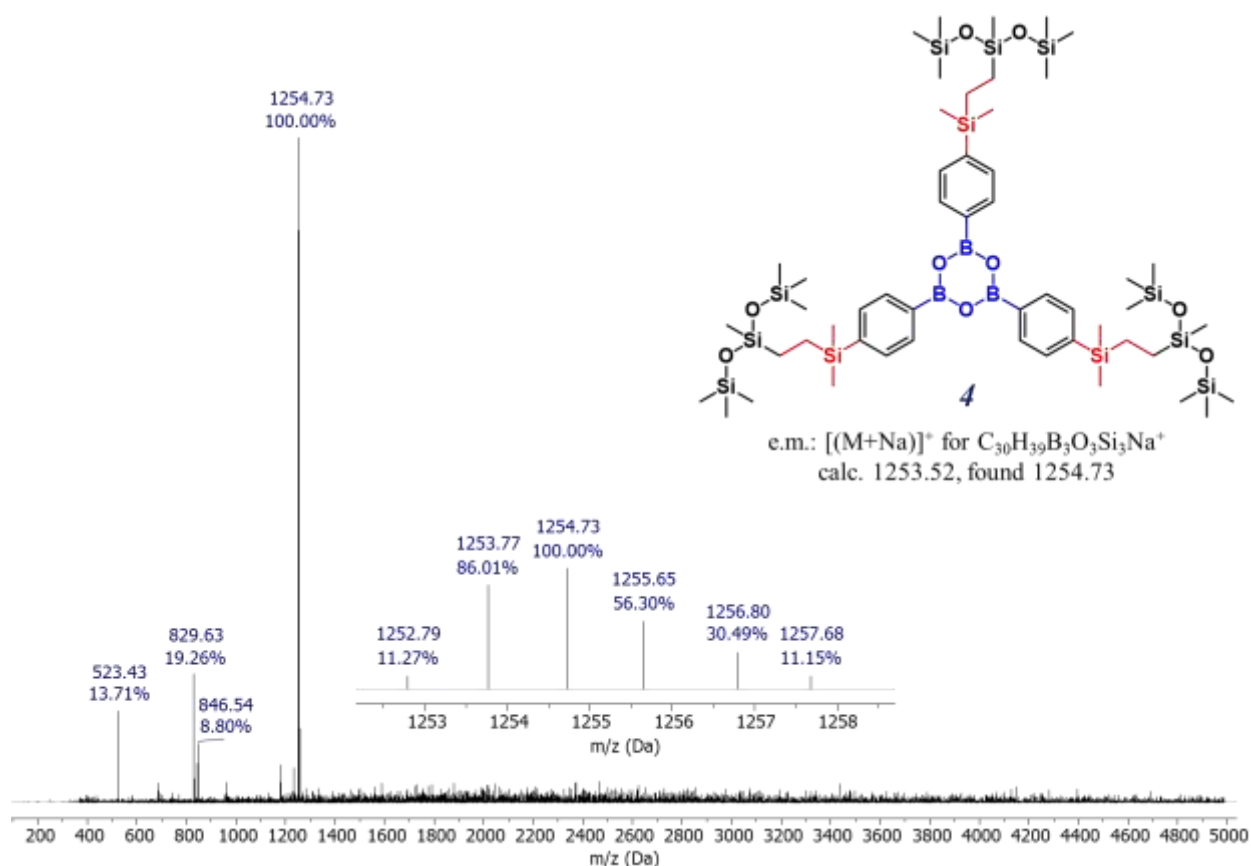


Рисунок 23 –MALDI-TOF масс-спектр соединения **4**

Следует отметить, что трифункционализированный бороксин **2** будет реагировать с полифункциональными соединениями, образуя трехмерную сетку, что ограничит растворимость. Тем не менее, основываясь на наших предыдущих выводах [18], продукты таких реакций, содержащие относительно небольшие неполярные силиконовые фрагменты, можно анализировать с помощью NMR spectroscopy в жидком состоянии. Ранее для получения кремнийорганических производных фенолбороновых кислот использовалась двухэтапная процедура. Сначала проводилась реакция гидросилилирования с модификатором **1**, а затем удалялась защитная диоксaborолановая группа. При использовании полярного растворителя, такого как ацетон, и добавлении воды равновесие смещалось в соответствии с принципом Ле Шателье, аналогично бороксину **2** (Рисунок 16). В результате фрагменты бороксина гидролизировались, и образец растворялся в этой смеси растворителей, что позволяло проанализировать структурный сегмент соединения, связанный группами фенолбороновой кислоты.

В данной работе мы воспроизвели синтез некоторых полифункциональных соединений с использованием бороксина в одnoreакторном режиме реакции. Небольшой избыток бороксина **2** использовался при расчете реакционных загрузок для оценки конверсии гидридсодержащих соединений. Завершение реакции контролировалось по

исчезновению пиков групп Si-H методом спектроскопии ^1H NMR spectroscopy с использованием *d*-acetone с добавлением H_2O в качестве растворителя для подготовки образцов.

При проведении реакции с дифункциональным гидрид-содержащим 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксаном в условиях, аналогичных описанным выше (Рисунок 24), визуально наблюдалось постепенное образование однородного прозрачного геля в течение 20 минут при 30 °С, что было подтверждено флип-тестом (Рисунок 25).

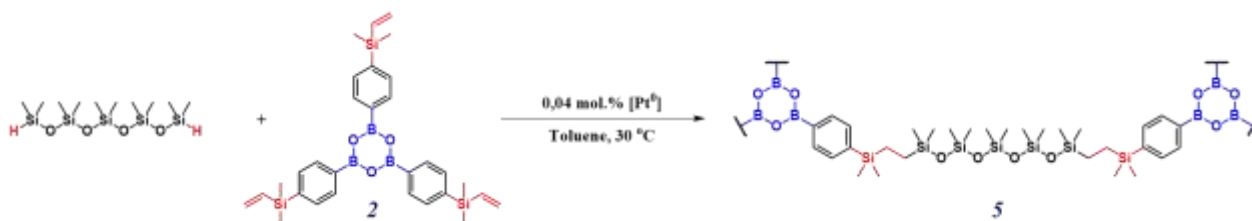


Рисунок 24 – Гидросилирование соединения **2** 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксаном



Рисунок 25 – Визуальные изменения при гидросилировании соединения **2** 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-декаметилпентасилоксаном в 10% растворе толуола

Реакция со стереорегулярным тетрафункциональным гидрид-содержащим цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (Рисунок 26) также привела к визуально наблюдаемому постепенному образованию однородного прозрачного геля в течение 20 минут, что было подтверждено флип-тестом.

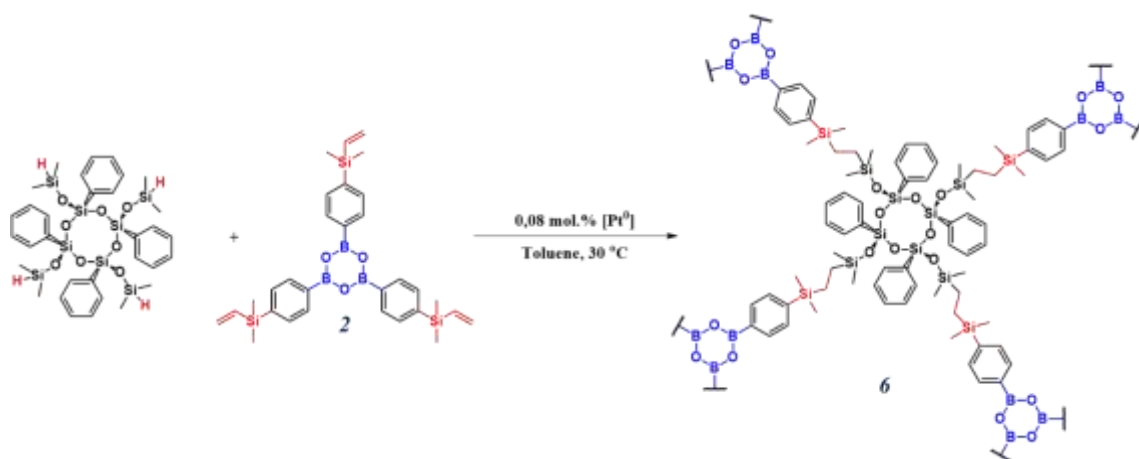


Рисунок 26 – Гидросилилирование соединения **2** цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксаном

Такие видимые изменения подтверждают, что бороксин **2** выступает в качестве сшивающего агента. Несмотря на использование полифункциональных реагентов, реакции характеризуются полной конверсией и селективностью присоединения гидридной группы в β -положение, что подтверждается ИК и ^1H ЯМР спектроскопией, и завершаются на стадии образования геля.

Модификация ПДМС с помощью бороксина. Реакция с телехеливым гидридсодержащим ПДМС, содержащим 1.4% молярного соотношения гидридных связей с бороксином **2** (Рисунок 27) приводит к образованию однородного геля, что свидетельствует об образовании сшитой структуры (**Fig. 9**). Данная реакция хорошо масштабируется, что открывает большие перспективы для получения полиборосилоксанов указанным методом.

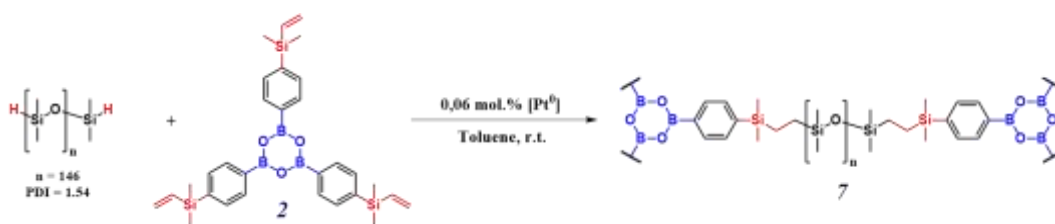


Рисунок 27 – Гидросилилирование соединения **2** с телехеливым ПДМС

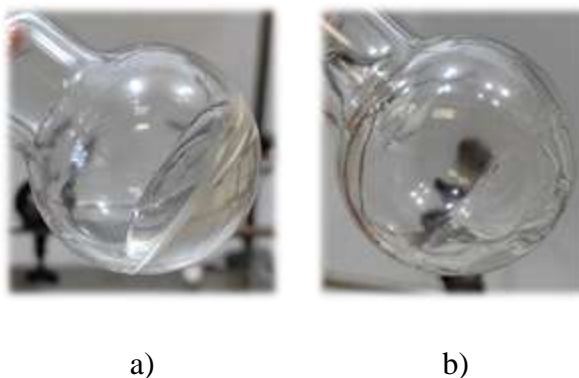


Рисунок 28 – Внешний вид а) 10%-ного раствора полимера **7** в толуоле после реакции; б) высушенного полимера **7**

Модифицированный полимер **7** нерастворим в полярных растворителях из-за высокого содержания диметилсилоксановых звеньев. Однако было обнаружено, что он набухает и проявляет эффекты растворения при длительном воздействии некоторых органических растворителей, таких как толуол, бензол или хлороформ, при концентрациях ниже 10%. Это также может быть связано с динамическими обменными процессами в боросиновых фрагментах [13][14]. Приготовив образец, содержащий 30 мг полимера, и растворив его в 0.55 мл d-хлороформа в течение 8 ч, удалось охарактеризовать полимер **7** с помощью спектроскопии ^1H ЯМР. В области слабого поля спектра наблюдаются сигналы, характерные для тримерного боросина (δ 8.21-8.19 and 7.66-7.65 ppm), а также сигналы, соответствующие фенилбороновой кислоте (δ 7.71-7.70 and 7.56-7.54 ppm), что может быть обусловлено наличием воды в растворителе. В то же время в ароматической области наблюдаются дополнительные сигналы малой интенсивности, которые можно отнести к типичным производным бороновой кислоты [9] (Рисунок 29). В данном случае сигнал при 4.60 ppm относится к -ОН группам образующейся кислоты. Доля бороновой кислоты по сравнению с боросином увеличивается при более длительном хранении образца из-за влияния воды, содержащейся в растворителе.

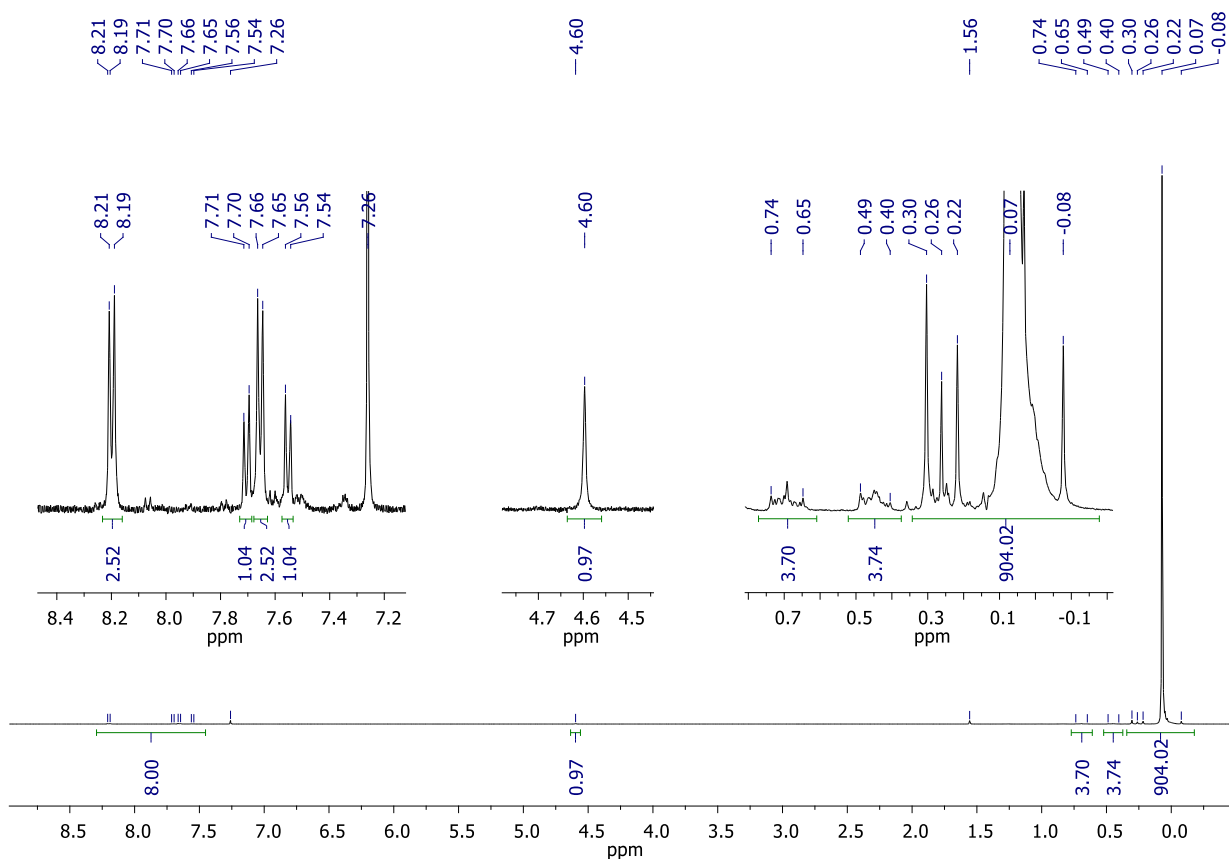


Рисунок 29 – ^1H ЯМР спектр полимера **7** в d -хлороформе

Сравнивая результаты термогравиметрического анализа исходного полимера и его модифицированного аналога **7** (Рисунок 30) показано, что введение борксина **2** в структуру данного образца оказывает влияние на его термическую стабильность: $T_{\text{дестр 5\%}}$ увеличивается на 28 и 38 $^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере и на воздухе соответственно. Использование метода ДСК (Рисунок 31) установлено, что в полученном полимере **7** температура стеклования соответствует ПДМС [15], температура холодной кристаллизации увеличивается, а температура плавления уменьшается по сравнению с исходным ПДМС за счет исчезновения более высокотемпературного пика.

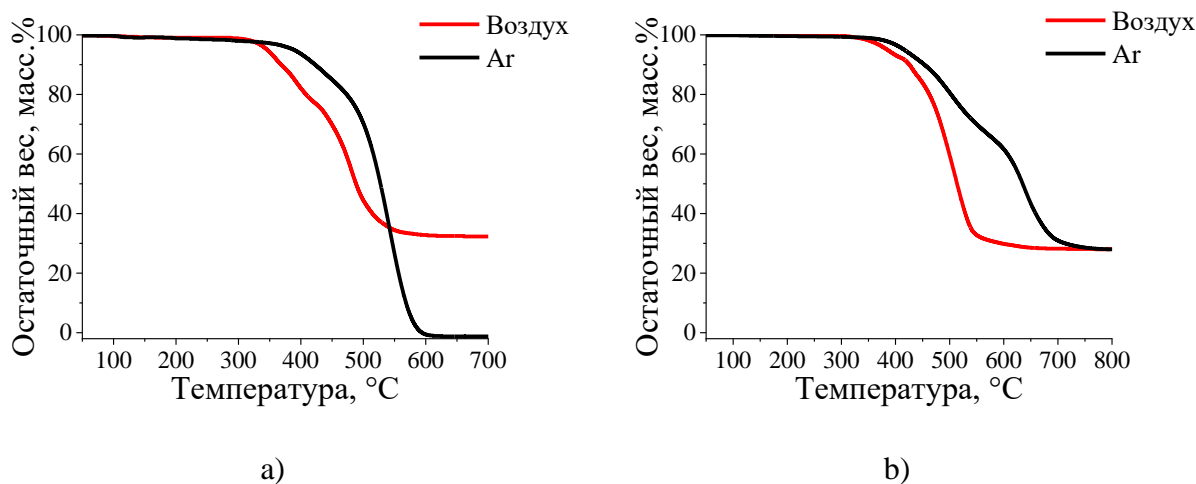


Рисунок 30 – Кривые ТГА для: а) исходного гидридсодержащего ПДМС, б) модифицированного полимера 7

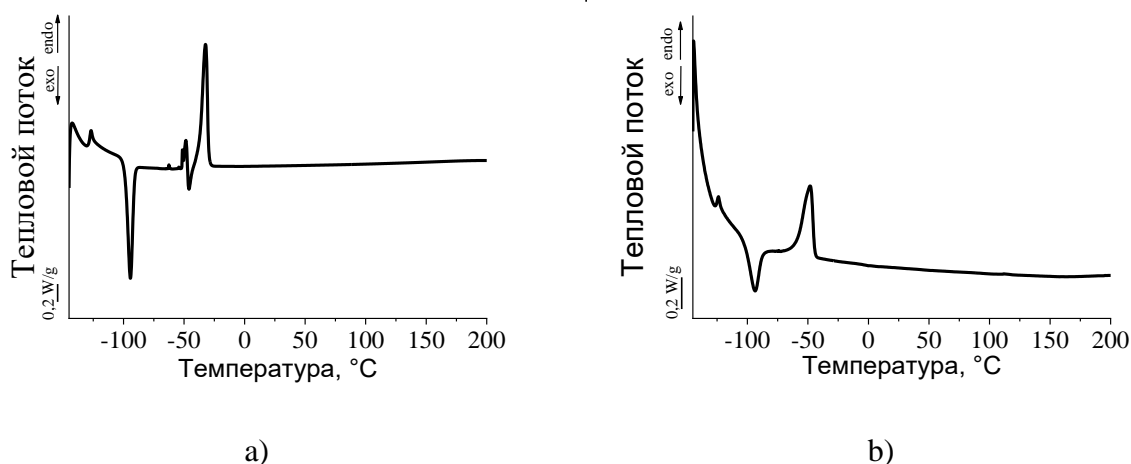
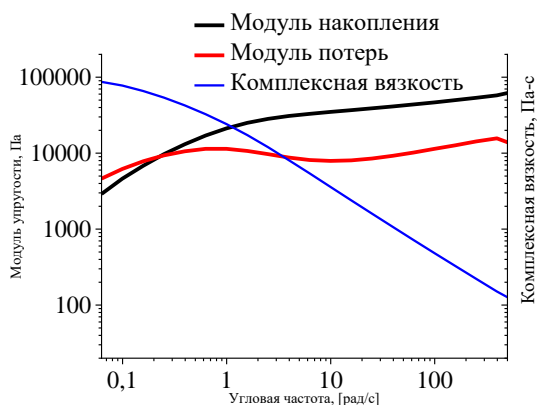
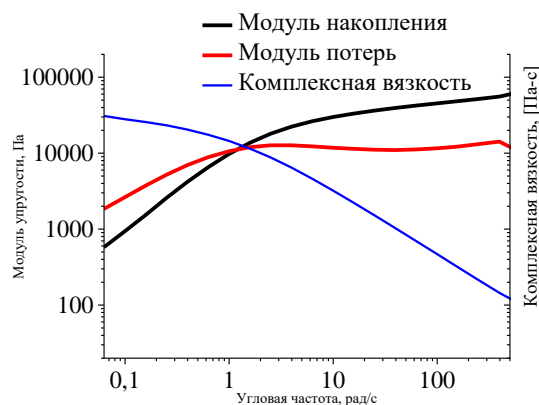


Рисунок 31 – Кривые ДСК для: а) исходного гидридсодержащего ПДМС, б) модифицированного полимера 7

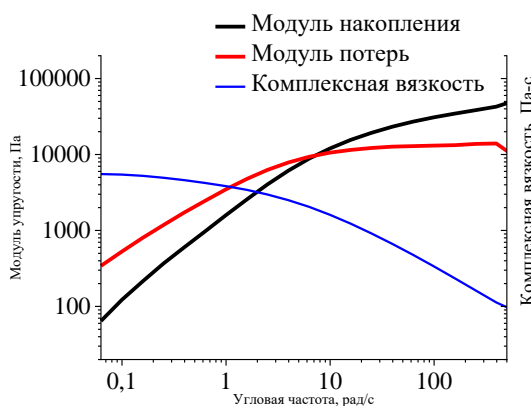
Реологические исследования показали, что по сравнению с исходным гидридсодержащим ПДМС, обладающим свойствами маловязкой ньютоновской жидкости, модифицированный полимер 7 ведет себя иначе: в испытаниях на колебательный сдвиг при амплитуде деформации 1% появление точки кроссовера наблюдается на низких частотах, а на высоких частотах преобладают упругие свойства материала. С ростом температуры испытания комплексная вязкость уменьшается, диапазон вязкого течения увеличивается, а точка кроссовера постепенно смещается в сторону более высоких частот (Рисунок 32). Модуль накопления также постепенно изменяется и при 100 рад/с составляет порядка 46,7, 45,3, 30,9 и 23,4 МПа при 20, 60, 100 and 140 °C, соответственно.



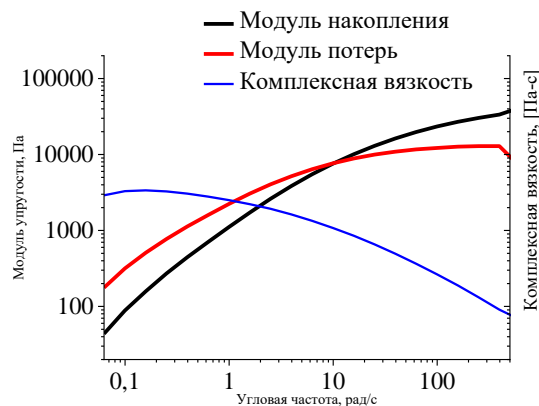
a)



b)



c)



d)

Рисунок 32 – Кривые колебаний модифицированного полимера 7: а) при 20 °С, точка пересечения при 0,2 рад/с; б) при 60 °С, точка пересечения при 1,2 рад/с; с) при 100 °С, точка пересечения при 7,2 рад/с; д) при 140 °С, точка пересечения при 10,3 рад/с

При отсутствии внешнего воздействия в модифицированном полимере 7 преобладают вязкие свойства, характерные для жидкостей. Такой материал невозможно отлить в постоянную во времени форму. Однако из-за этого образец полимера 7 может проявлять свойства самовосстановления при комнатной температуре (Рисунок 33). Можно предположить, что в этом случае также возможен динамический обмен фрагментами борксина, а гидролиз может быть вызван атмосферной влагой. Однако необходимы дальнейшие исследования, чтобы получить представление о реальном механизме самовосстановления и изучить стабильность таких материалов.



Рисунок 33 – Эффект самовосстановления образца полимера 7 на воздухе при температуре 12 °C

Эти результаты согласуются с другими исследованиями реологических свойств полиборосилоксанов и их композитов [7][16][17][18][19]. Для объяснения этого явления с точки зрения химических закономерностей было предложено несколько вариантов путей взаимодействия: 1) преобладающее влияние водородных связей [20]; 2) влияние донорно-акцепторных взаимодействий между функциональными группами бороновой кислоты или основной цепи полидиметилсилоксанов наряду с образованием водородных связей [21]; 3) замещение и обмен лигандами между связями Si-O-H and B-O-Si за счет неподеленных пар электронов кислорода [22] при отсутствии дативных или водородных взаимодействий [23]; 4) появление уникальных свойств боросилоксанов за счет образования динамических бороксиновых сшивок [24]. Мы надеемся, что наши дальнейшие работы в этой области не только откроют доступ к полиборосилоксанам с контролируемым составом и структурой, но и позволят лучше понять механизмы взаимодействий, реализуемых в этих материалах.

Таким образом, подтверждена тримерная циклическая структура кремнийорганического производного фенилбороновой кислоты. Реакционная способность бороксина **2** в реакциях гидросилилирования с использованием коммерчески доступного катализатора Карстедта была исследована на различных гидридсодержащих кремнийорганических соединениях, имеющих 1, 2 или 4 функциональные группы этого типа. Эти реакции протекают быстро при 30°C и низких нагрузках катализатора. Эти результаты согласуются с нашей предыдущей работой, в которой аналогичные соединения были получены в два этапа путем удаления защитной группы диоксaborолана [2]. Полученные продукты **4**, **5** и **6** также содержат бороксиновые связи. Подобный подход можно применять не только к низкомолекулярным веществам, но и к силиконовым полимерам, и реакции можно масштабировать. Структура полимера **7** содержащего 1.4 mol.% модифицированных связей. Анализ его структуры и свойств подтверждает возможность образования динамических бороксиновых сшивок и отсутствие гидролитически нестабильных связей Si-O-B. Данный материал обладает лучшей термической стабильностью на воздухе по сравнению с исходным полимером и имеет реологические свойства, характерные для полиборосилоксанов, в зависимости от частоты воздействия. Например, в колебательных испытаниях при 20 °C при 0.2 рад/с, была

обнаружена точка кроссовера, после которой преобладали упругие свойства материала и наблюдалось постепенное увеличение модуля упругости. Кроме того, полимер **7** проявляет свойства самовосстановления даже при комнатной температуре. Разработанный в данной работе простой и удобный синтез обеспечивает доступ к полиборосилоксанам с контролируемой структурой, а также позволяет лучше изучить особенности динамических процессов в таких материалах.

2.2 Силоксановые звездообразные полимеры с «Янус»-архитектурой и ориентированными алкоксифункциональными группами. Синтез и свойства

Образцы функциональных полимерных звёзд были синтезированы по методике последовательного гидротиилирования и гидросилилирования, разработанной в наших предыдущих работах [25][26]. Линейный монофункциональный телехелиевый ПДМС который мы использовали в качестве лучей был получен по методу живой анионной полимеризацией D_3 в присутствии $n\text{-BuLi}$ с последующим блокированием силоксанолята винилдиметилхлорсиланом по известной методике [27]. Последующим гидротиилированием данного соединения также был получен объект сравнения для полимерных звёзд. Реагенты и условия данных реакций представлены на Рисунок 34:

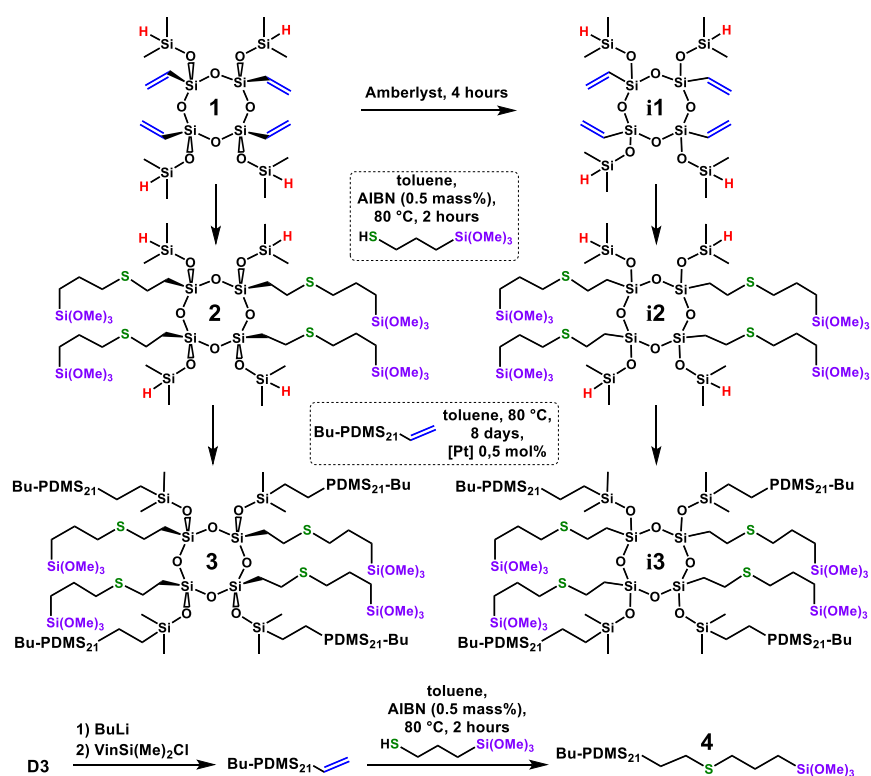


Рисунок 34 - Схема синтеза соединений **i1**, **2**, **i2**, **3**, **i3** and **4**

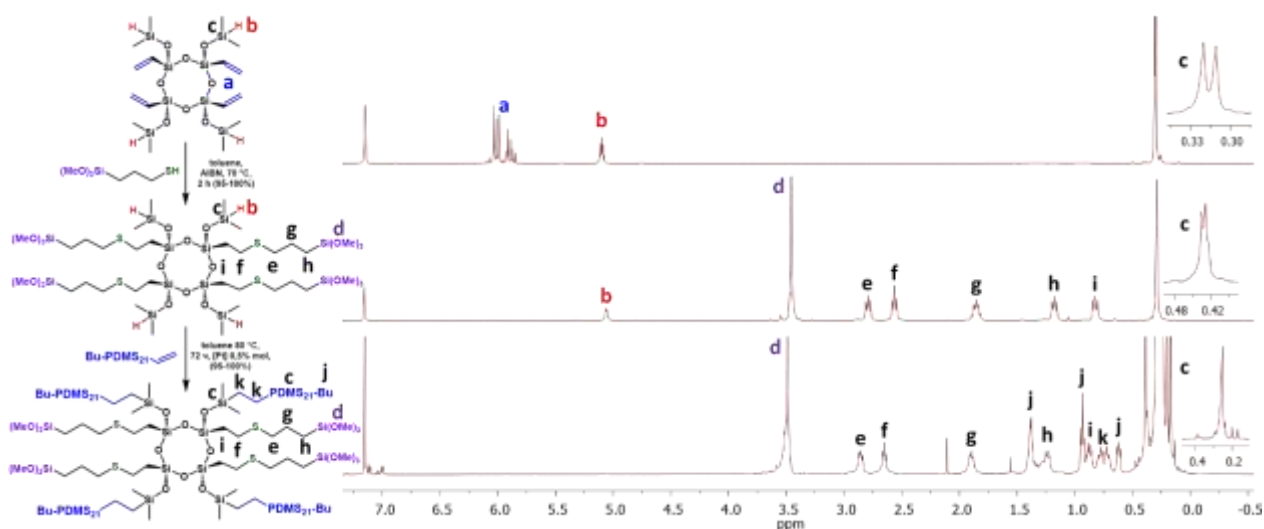


Рисунок 35 - Данные ^1H NMR для разных стадий синтеза полифункционального звездообразного полимера на основе стереорегулярного ядра

На Рисунок 35 сопоставлены спектры исходного стереорегулярного силсесквиоксанового цикла с Si-H и Si-Vin функциональными группами и продуктов его последовательной модификации по реакциям гиротиолирования и гидросилилирования. Наблюдается полное исчезновение сигналов протонов группы Si-Vin ($\delta = 5.85\text{-}6.10$) на первой стадии и протона группы Si-H ($\delta = 5.11$) на второй, что свидетельствует о

количественной конверсии функциональных групп. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов протонов групп присоединённых фрагментов и качественный анализ сигналов в спектрах ^{13}C и ^{29}Si ЯМР и ИК спектроскопии свидетельствуют о близкой к 100% селективности используемых реакций.

Важный аспект используемого метода модификации заключается в сохранении стереорегулярности силоксанового цикла. Это доказывают данные ^1H NMR, в случае стереорегулярного звездообразного полимера наблюдаются узкие сигналы с хорошо различимой мультиплетностью, что объясняется одинаковым химическим окружением фрагментов. В случае смеси изомеров, наблюдается значительное уширение сигналов протонов метиленовых групп, близких к силоксановому ядру.

Таблица 3 - Данные ГПХ, MALDI масс-спектрометрии, ДСК и ТГА синтезированных соединений

Образец	M_w (кДа)	M_n (кДа)	M_w/M_n	$M_{расч}$ (Да)	MALDI (Да)
1	-	-	-	607,08 [M+Na ⁺]	607,07 [M+Na ⁺]
i1	-	-	-	607,08 [M+Na ⁺]	606,95 [M+Na ⁺]
2	-	-	-	1475,2 [M+Ag ⁺]	1477,3 [M+Ag ⁺]
i2	-	-	-	1475,2 [M+Ag ⁺]	1477,1 [M+Ag ⁺]
3	9,9	9,3	1,06	8430 [M+K ⁺] 8391[M+H ⁺]	8433 [M+K ⁺] 8394[M+H ⁺]
i3	15,1	12,9	1,17	8430 [M+K ⁺]	8436 [M+K ⁺]
arm	3,0	2,6	1,15	1790 [M+Na ⁺]	1793 [M+Na ⁺]
4	3,6	3,2	1,13	2071 [M+Ag ⁺]	2071 [M+Ag ⁺]

Результаты исследования полученных веществ методами ГПХ и MALDI-масспектрометрии полностью подтвердили сохранение структуры и высокую чистоту соединений (Таблица 3). Стоит отметить, что для соединения i3 наблюдается завышение молекулярной массы, определённой методом ГПХ по сравнению с полученной методом MALDI, при том, что в случае соединения 3 они довольно близки (Таблица 3). Это объясняется разностью гидродинамических радиусов (по которым, в методе ГПХ, определяется ММ исследуемого образца относительно полистирола) изомеров полимерной звезды с различной ориентацией.

Исследование термических свойств полученных полимеров. ДСК анализ полимеров 4, 3 и i3 (Рисунок ,

Таблица 4) позволил установить температуры стеклования и наблюдаемые тепловые эффекты. Как видно из Рисунок , полимер 4 кристаллизуется при температурах, характерных для линейных ПДМС [27].

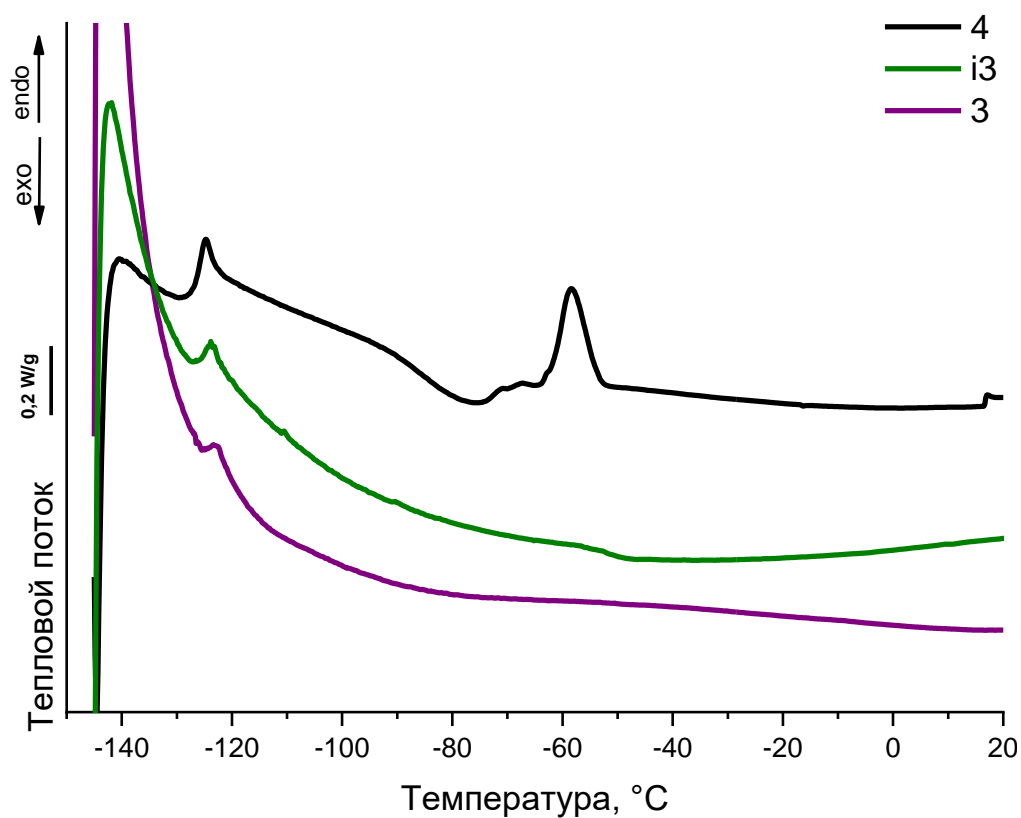


Рисунок 36 – Кривые ДСК для полимеров 4, 3 и i3 при скорости нагрева 10 оС/мин

Также, все представленные соединения имеют температуру стеклования в диапазоне $-(124-127)$ °С. Кривые, полученные для звездообразных полимеров 3 и i3 показали полное отсутствие кристаллизации, что хорошо согласуется с данными о подавлении кристаллизации ПДМС-цепей в составе звездообразных полимеров, показанной в работах [28] [27].

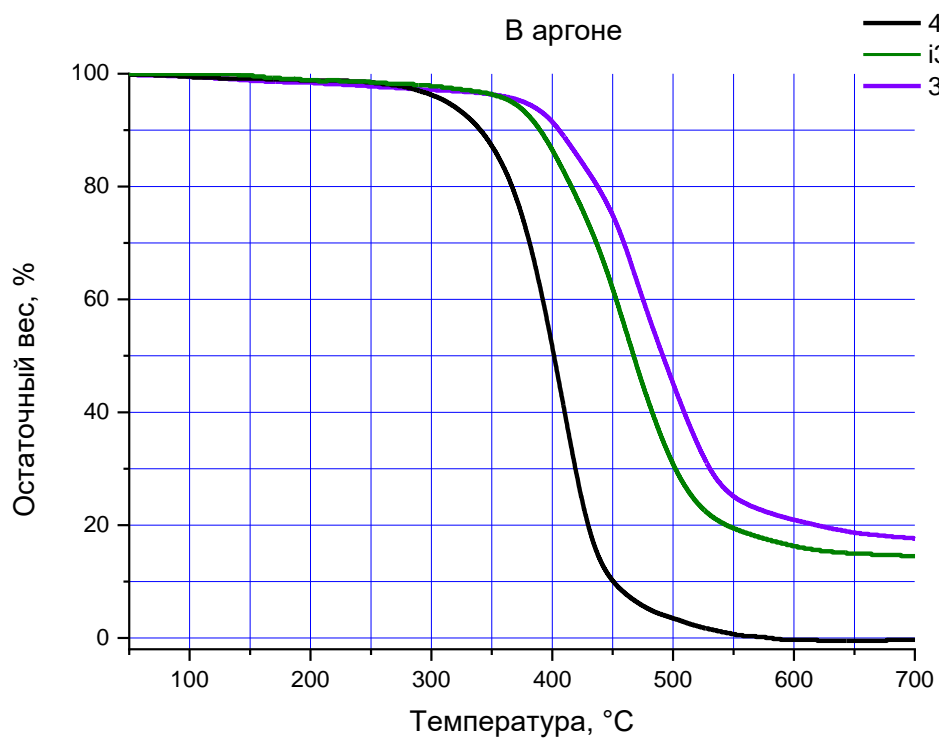
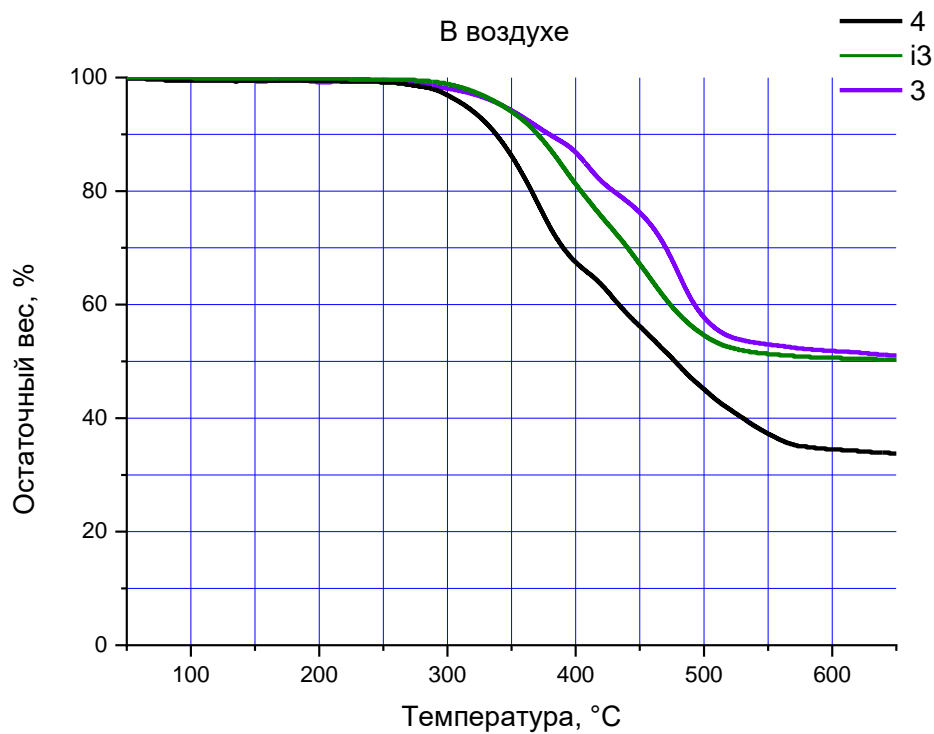


Рисунок 37 - Кривые термогравиметрического анализа (ТГА) для полимерных композиций (4, 3, i3) в воздухе (вверху) и аргоне (внизу) при скорости нагрева 10 °C/мин

Таблица 4 – Термические свойства полученных полимеров

Соединение	$T_{ст}(^{\circ}C)$	$T_{хк}(^{\circ}C)$	$T_{пл}(^{\circ}C)$	$\Delta H_{сc}(Дж/г)$	$\Delta H_{m}(Дж/г)$	$T_{дестр}^{5\%}(^{\circ}C)$	
						(Air)	(Argon)
4	-127	-78	-59	7.48	9.36	314	313
3	-124	-	-	-	-	342	377
i3	-126	-	-	-	-	343	367

Термическая и термоокислительная стабильность всех образцов была оценена методом термогравиметрического анализа (ТГА) в диапазоне температур 50 – 700 °С при скорости нагревания 10°С/мин на воздухе и в аргоне (Рисунок 37,

Таблица 4) Исходя из полученных данных, можно сказать, что термическое поведение звездообразных полимеров 3 и i3 является идентичным. Температуры начала потери массы ($T_{дестр}^{5\%}$) составляют 342-343 °С на воздухе и 367-377 °С в аргоне, соответственно (

Таблица 4). Интересно, что звездообразные полимеры (тетрамеры) показали более высокую термическую и термоокислительную стабильность по сравнению с мономерным аналогом 4, термическое поведение которого (начало потери массы и масса твердого остатка) характерно для линейного телехелиевого ПДМС [29].

В работе [27] исследовалась зависимость термических характеристик полимерных звёзд аналогичного строения (и с сопоставимой ММ), но вместо функциональных групп, в ядрах исследованных образцов были Ph, Me и Tol фрагменты. Наибольший твёрдый остаток методом ТГА был получен для изомеризованной звезды с фенильными фрагментами – 50%. В нашем случае твёрдый остаток также равняется 50%. Полученные нами данные температур стеклования и начала термоокислительной и термической деструкции хорошо согласуются с представленными ранее [27].

Изучение монослоев полученных соединений. Для изучения особенностей поведения звездообразных ПДМС на основе стереорегулярных циклосилоксанов на границе раздела

фаз мы провели исследование зависимости поверхностного давления от площади на молекулу на поверхности водной субфазы. Результаты были дополнены данными поверхностного потенциала и изучением морфологии полученных монослоев с помощью микроскопии под углом Брюстера.

Основным гидрофильным фрагментом исследуемых соединений являются концевые метоксисилильные группы, которые в водной среде легко гидролизуются до силанолов. Они обеспечивают монослою гораздо более сильную связь с субфазой чем Si-O-Si связи ПДМС-цепей, которые также обладают поверхностной активностью.

При сжимании монослоя соединения 4 примерно до площади $760 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ начинается рост поверхностного потенциала (Рисунок 38, а, линия 1), что связано с ориентацией гидрофобных метильных групп вверх при каждом звене ПДМС. Наблюдается скачок поверхностного потенциала от 0 до 160 мВ, который коррелирует с данными для ПДМС с $a = 4 \text{ кДа}$ молекулярная масса [30]. Дальнейшее сжатие силоксанового монослоя до $650 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ приводит к линейному увеличению поверхностного давления до перегиба в точке В, точное расположение которой мы определяем как проекцию на изотерму пересечения экстраполяций линейных участков АВ и ВС (Рисунок 38, а, линия 2). Фотография с микроскопа под углом Брюстера при $430 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ (Рисунок , b-I) говорит о том, что в данной области образуется стабильный однородный монослой. В области АВ макромолекулы PDMS вытянуты в плоскости слоя на границе раздела воздух-вода. Участок ВС характеризует конформационный переход монослоя, происходит отрыв части звеньев ПДМС от поверхности субфазы (Рисунок 38, а, линия 2).

При этом происходит образование горизонтально ориентированных полислоев или спирализация молекул ПДМС над субфазой (образование 6-узловых спиралей с осями, параллельными поверхности) [31–34]. Данный конформационный переход достаточно отчетливо виден по микроскопии под углом Брюстера (Рисунок , b-II), где более светлые участки отвечают областям с большей толщиной монослоя, в которых молекулы уже прошли конформационный переход.

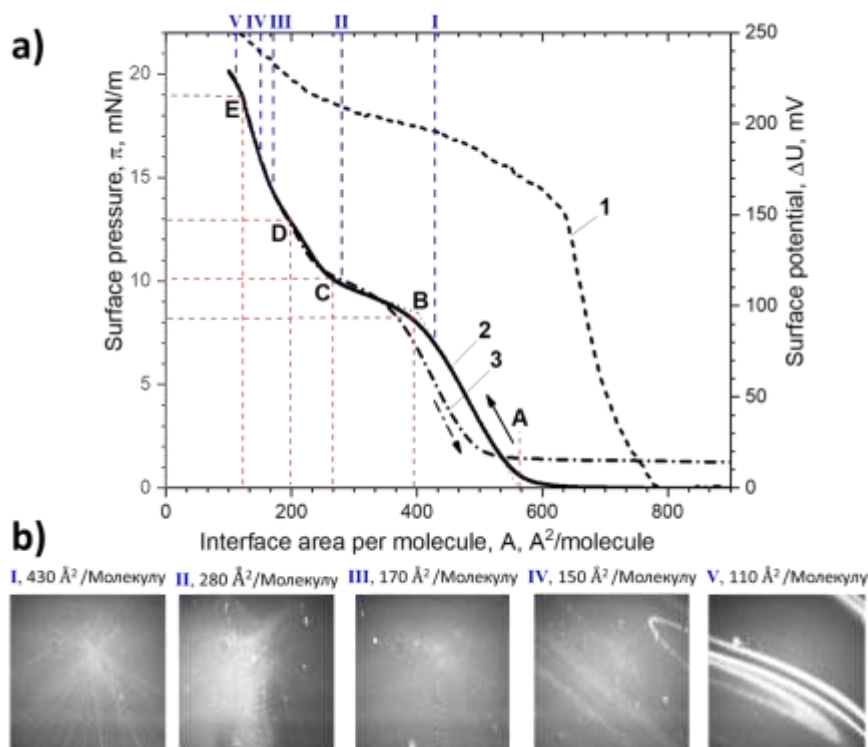


Рисунок 38 - а) Изотермы поверхностного давления (2, 3) и поверхностного потенциала (1) в зависимости от площади интерфейса на молекулу для сжатия (1, 2) и расширения (3) пленки Ленгмюра соединения **4**. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Точки находятся на перегибах изотермы поверхностного давления для сжатия монослоя Ленгмюра. б) Угловые микрофотографии Брюстера поверхности пленки Ленгмюра соединения **4**, полученные в процессе сжатия при следующих поверхностных давлениях и площадях на молекулу (красными точками обозначены угловые микроскопические фотографии Брюстера) I - $430\text{ \AA}^2/\text{моль}$, $6,9\text{ мН/м}$; II - $280\text{ \AA}^2/\text{моль}$, $9,8\text{ мН/м}$; III - $170\text{ \AA}^2/\text{моль}$, $14,4\text{ мН/м}$; IV - $150\text{ \AA}^2/\text{моль}$, $16,0\text{ мН/м}$; V - $110\text{ \AA}^2/\text{моль}$, $19,7\text{ мН/м}$.

Дальнейшее сжатие монослоя ведет к перегибу в точке C и монослой снова становится более жестким (Рисунок 38, а, линия 2). Дальнейшее увеличение поверхностного давления связано с межмолекулярным взаимодействием и уплотнением уже прошедшими конформационный переход молекулами ПДМС, спирали были ориентированы более перпендикулярно к поверхности [33]. Точка перегиба D для ПДМС с гидрофильными функциональными группами ассоциируется со сменой ориентации молекул благодаря связи гидрофильных групп с субфазой (Рисунок 38, а, линия 2). Поверхностный потенциал увеличивался в области DE, что связано с наличием силанольных групп (Рисунок 38, а, линия 1). При этом по микроскопии наблюдается сначала повторное образование стабильного монослоя (Рисунок 38, б-III), а в конце данного участка начинают возникать дефекты монослоя (Рисунок 38, б-IV).

Перегиб изотермы поверхностного давления в точке E (Рисунок 38, а, линия 2) и микрофотография при $110\text{ \AA}^2/\text{мол}$ (Рисунок 38, б-V) свидетельствуют о коллапсе монослоя

и начале образования складок неупорядоченного трехмерного состояния ПДМС. Значения поверхностного давления и поверхностного потенциала коллапса тесно коррелируют с типом терминальных групп [32,35–37].

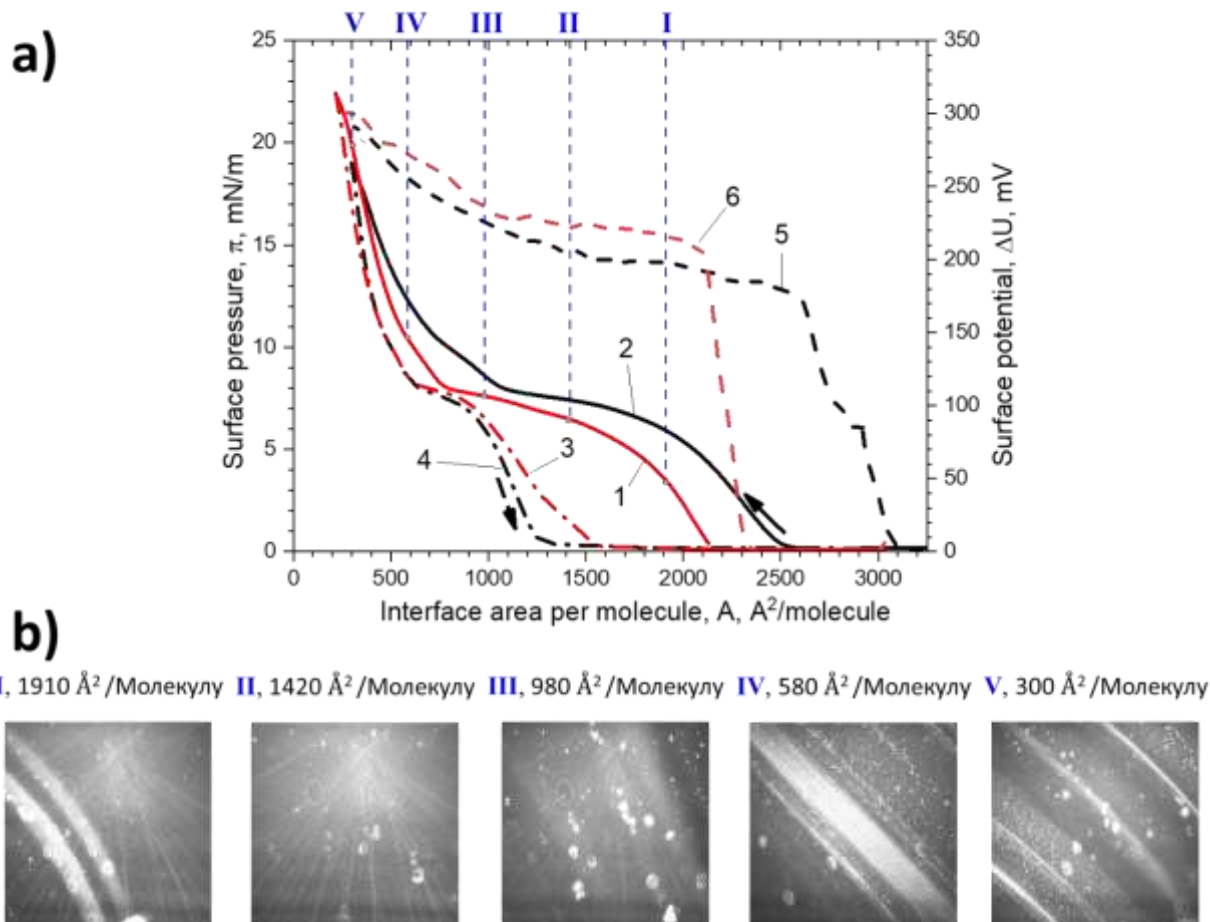


Рисунок 39 – а) Изотермы поверхностного давления (1, 2) и поверхностного потенциала (3) в зависимости от площади интерфейса на молекулу для сжатия (1, 3) и расширения (2) пленки Ленгмюра соединения **3** и изотермы поверхностного давления (4, 5) и поверхностного потенциала (6) в зависимости от площади интерфейса на молекулу для сжатия (4, 6) и расширения (5) пленки Ленгмюра соединения **3**. Т = 20 °С. Точки находятся на перегибах изотермы поверхностного давления для сжатия ленгмюровского монослоя. б) Микрофотографии поверхности пленки Ленгмюра соединения **3** под углом Брюстера, полученные при сжатии при следующих поверхностных давлениях и площадях на молекулу: 1 - 1920 Å²/моль, 6,9 мН/м; 2 - 1420 Å²/моль, 6,5 мН/м; 3 - 980 Å²/моль, 7,6 мН/м; 4 - 580 Å²/моль, 10,5 мН/м; 5 - 300 Å²/моль, 19,9 мН/м

Таблица 5 – Характерные точки А-Е изотерм π -А и ΔU -А для соединений 3, i3 и 4

		А	В	С	Д	Е
Луч (4)	Площадь на молекулу, Å ²	560	395	265	200	225
	Поверхностное давление, мН/м	0	8,1	10,1	12,9	18,7
	Поверхностный потенциал, мВ	170	200	210	225	250
Стереорегулярная звезда (3)	Площадь на молекулу, Å ²	2140	1800	800	540	266
	Площадь на плечо, Å ²	535	450	200	135	66,5
	Поверхностное давление, мН/м	0	4,5	8	11,2	21,2
	Поверхностный потенциал, мВ	180	220	260	275	300
Изомерная звезда (i3)	Площадь на молекулу, Å ²	2500	1940	1050	680	380
	Площадь на плечо, Å ²	625	485	262,5	170	95
	Поверхностное давление, мН/м	0	6,0	8,1	11,1	17
	Поверхностный потенциал, мВ	180	200	220	245	285

Площади на луч характеристических точек изотерм поверхностного давления изучаемых объектов свидетельствуют о сопоставимой площади на луч для соединения 4 и стереорегулярной звезды 3 на участке изотермы поверхностного давления до конформационного перехода. В то же время, изомеризованная звезда i3 занимает значительно большую площадь: площади на луч в момент начала роста поверхностного

давления для луча и для стереорегулярного цикла одинаковы и составляют примерно $550 \text{ \AA}^2/\text{луч}$. Рост поверхностного давления в случае изомеризованной звезды начинается на площади $625 \text{ \AA}^2/\text{луч}$. После конформационного перехода (в области точек С-Е – Рисунок , а, линия 2; Рисунок 39, а, строки 1 и 2) стереорегулярная звезда показывает наименьшие площади на луч для всех характеристических точек, молекулы изомеризованной звезды занимают чуть большую площадь, а точки С-Е изотермы соединения 4 показывают наибольшее значение площади на луч (225 \AA^2 против 66 и 95 для 3 и i3 соответственно, Таблица 5). Можно заключить, что один из аспектов влияния предорганизации на упаковку молекул в монослое заключается в уменьшении площади на луч по мере увеличения регулярности образца.

Поверхностное давление конформационного перехода для луча 4 составляет $8,1 \text{ mN/m}$, в то время как для стереорегулярной звезды эта величина составляет $4,5 \text{ mN/m}$, что довольно типично для ПДМС с M_n порядка 1000 Да и гидрофильной группой. В то же время, формы изотерм стереорегулярных звезд достаточно типичны для ПДМС с M_n около 3000-4000 Да.

Сравним давление конформационного перехода изомеризованной звезды i3 ($6,0 \text{ mN/m}$ при площади $1940 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$) и стереорегулярной ($4,5 \text{ mN/m}$ при площади $1800 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$) Таблица 5. Эти данные показывают, что конформационный переход для изомеризованной звезды энергетически более затруднен, по сравнению со стереорегулярной. Начало конформационного перехода стереорегулярной звезды происходит одновременно с началом конформационного перехода одного её луча, то есть наблюдается кооперативный эффект, который является следствием стереорегулярности. У изомеризованной звезды из-за наличия двух типов лучей – над и под плоскостью цикла – конформационный переход затруднен.

Исследование поверхностного потенциала при сжатии ленгмюровских исследуемых соединений демонстрирует однотипную динамику изменений в ориентации фрагментов макромолекул (Рисунок 38, а, линия 1; Рисунок 39, а, линия 5 and 6). Объединение ПДМС-лучей на разветвляющем центре в звездообразную молекулу не препятствует конформационным переходам полимерных цепей при сжатии ленгмюровского монослоя. Сначала происходит спирализация или складывание цепей ПДМС, связанных с субфазой. При малых площадях остаются гидратированы преимущественно только силанольные группы. Снижение значений поверхностного давления в характерных точках на изотермах звезд по сравнению с лучом, указывает на кооперативный переход всех четырех лучей, индуцирующий трансформацию соседних макромолекул (Таблица 5). Эта гипотеза

дополнительно подтверждается большей дефектностью поверхности ленгмюровских слоев звезд по данным микроскопии под углом Брюстера (Рисунок 39, b).

Также важно отметить, что характеристическая точка E, которая отвечает началу коллапса ПДМС, для стереорегулярной звезды имеет заметно большее значение поверхностного давления 21,2 мН/м, чем для изомеризованной звезды 17 мН/м, что говорит о заметно большем суммарном взаимодействии стереорегулярной звезды с субфазой на данном участке изотермы. Данный факт, вероятно, связан с кооперативным эффектом триметоксисильных групп, каждая из которых находится по одну сторону плоскости от цикла, а значит – имеет возможность взаимодействовать с субфазой, в результате чего ядро стереорегулярной звезды связано с субфазой сильнее, чем ядро изомеризованной звезды.

Таким образом, разработанный ранее метод последовательного гидросилилирования и гидротииолирования был успешно применён для синтеза функциональных звездообразных полимеров с «Янус»-структурой. Сочетание субстратного разнообразия кремнийорганической химии и гибкого подхода позволило синтезировать объекты, идентичной природы, различающиеся только одним элементом строения. Высокие выходы (>95%) и селективности (100%) проведённых реакций говорят о высокой перспективности использованного метода синтеза. Такие возможности позволили разработать удобную методологию исследования влияния предорганизации стереорегулярности на свойства сложных соединений.

Площади на луч характеристических точек изотерм поверхностного давления изучаемых объектов говорят о влиянии предорганизации на упаковку молекул в монослоях. На участке до конформационного перехода монослой изомеризованной звезды гораздо менее упорядочен, чем монослой луча и стереорегулярной звезды. После конформационного перехода молекулы звезд занимают меньшую площадь на луч, однако, низкие значения поверхностного давления и микроскопия Брюстера свидетельствует о гораздо меньшей их стабильности на данном участке.

Поверхностное давление и площадь начала конформационного перехода звезды зависит от её стереорегулярности – для изомеризованной звезды характерны меньшая упорядоченность, большие площади начала изотермы поверхностного давления и большее поверхностное давление конформационного перехода по сравнению со стереорегулярной. Причина заключается в наличии двух типов лучей, над и под плоскостью цикла. В то же время, монослой стереорегулярной звезды более устойчив к коллапсу по сравнению с лучом и изомеризованной звездой, что говорит о большем суммарно взаимодействии стереорегулярной звезды с субфазой и кооперативном эффекте взаимодействующих с субфазой триметоксисилильных групп.

3 Получение композиционных материалов на основе кремнийорганических полимеров сложной архитектуры

Сверхразветвленные полимеры (СРП) представляют большой научный интерес благодаря их уникальным свойствам, таким как высокая растворимость, низкая вязкость растворов, устойчивость к агрегации в растворах, способность выступать в качестве наноконтейнеров для веществ, сорбированных внутри макромолекул. Основной причиной таких свойств является компактная упаковка макромолекул данных полимеров в сочетании с большим количеством функциональных групп на их периферии [1]. Благодаря сочетанию таких свойств сверхразветвленные полимеры находят применение в различных областях – от доставки лекарственных средств до наностроительных блоков [2].

Ранее мы продемонстрировали эффективность получения полностью силоксановых СРП на основе мономера АБ2 – типа по реакции Пирса-Рубинштейна. Основным достоинством данного подхода является возможность регулирования молекулярной массы (ММ) получаемого СРП. Впервые удалось получить сверхразветвленный полифенилсилсесквиоксан (ср-ПФСС) с ММ ~ 25 кДа.

В данной работе нами предполагалось, что СРП могут выступать в качестве пластификатора (модификатора) по отношению к лестничным полифенилсилсесквиоксанам (л-ПФСС). Л-ПФСС – полимеры, обладающие комплексом ценных физико-химических свойств, таких как высокая термическая, термоокислительная и радиационная стабильность, хорошие диэлектрические свойства, высокий показатель преломления, а также растворимость в большинстве органических растворителей. Однако, данные полимеры демонстрируют невысокие значения механических характеристик.

Вначале были проведены исследования гидродинамических характеристик СРП с наибольшей ММ. Для изучения гидродинамических свойств были получены полимеры **ср-ПФСС(Ph)**, **ср-ПФСС(Vin)** путем взаимодействия PhMe_2SiH / VinMe_2SiH с полимером **ср-ПФСС(OEt)** с высокой ММ (24.5 кДа). Полученные молекулярно-массовые и гидродинамические характеристики приведены в Табл. 3. Прежде всего отметим, что выбранные растворители (хлороформ, гексан) оказались термодинамически хорошими для изученных полимеров. При этом для обоих образцов термодинамически лучшим растворителем был хлороформ, о чем свидетельствуют полученные для него более высокие значения второго вириального коэффициента по сравнению с A_2 для гексана (Таблица 6). Инкременты показателя преломления dn/dc изменялись при переходе от растворителя к растворителю, причем было зафиксировано увеличение dn/dc в обоих растворителях при

переходе от образца **ср-ПФСС(Vin)** с винильными группами к образцу **ср-ПФСС(Ph)** с фенильными группами.

Таблица 6 – Молярно-массовые и гидродинамические характеристики СРП

образец	растворитель	M_w , г×моль ⁻¹	$A_2, 10^4$, см×моль·г ⁻²	R_h , нм	dn/dc , см ³ г ⁻¹	$[\eta]$, см ³ г ⁻¹	$A_0 \times 10^1$ 0 , erg·К ⁻¹ ·mol ^{-1/3}
ср-ПФСС(Vin)	<i>CHCl₃</i>	21000	6.6	2.6	0.0409	4.9	2.80
	<i>гексан</i>	24200	3.0	3.3	0.1086	4.0	2.20
ср-ПФСС(Ph)	<i>CHCl₃</i>	27700	3.6	3.3	0.0681	4.9	2.46
	<i>гексан</i>	24200	0.3	3.9	0.1447	3.7	1.81

Как и следовало ожидать, для обоих образцов значения абсолютной молекулярной массы M_w , определенные в хлороформе и гексане, совпадали в пределах погрешности. Средние значения MW составляли 22600 и 26000 г/моль для образцов **ср-ПФСС(Vin)** и **ср-ПФСС(Ph)**, соответственно. Более интересным представляется сравнить степени полимеризации N исследованных образцов. Учитывая молекулярные массы «линейных», «дендритных» и «терминальных» мономерных звеньев, а также их относительное число в образцах, легко показать, средняя MW мономерного звена M_0 образца **ср-ПФСС(Vin)** равна примерно 321 г/моль, а для образца **ср-ПФСС(Ph)** $M_0 = 368$ г/моль. Соответственно, получаем, что степени полимеризации для изученных образцов были одинаковыми: $N = 70$ для **ср-ПФСС(Vin)** и $N = 71$ для **ср-ПФСС(Ph)**.

Для обоих образцов были получены низкие значения гидродинамических радиусов R_h (Таблица 6), что говорит о плотной структуре макромолекул НВ. Это заключение подтверждается также низкими значениями характеристической вязкости $[\eta]$ (Таблица 6).

Гидродинамические характеристики для **ср-ПФСС(Vin)** и **ср-ПФСС(Ph)** интересно сопоставить с данными для карбосилановых полимеров сложной архитектуры. При степени полимеризации $N \approx 70$ для полиметилдиаллилкарбосилана (ПКСЗ) характеристическая вязкость $[\eta] \approx 7.3$ см³/г, [38] т.е. в 1.5 – 2 выше, чем $[\eta]$ для изученных сверхразветвленных полимеров. Соответственно, можно предположить, что внутримолекулярная плотность **ср-ПФСС(Vin)** и **ср-ПФСС(Ph)** выше соответствующей характеристики для ПКСЗ. Вероятно данное различие обусловлено наличием фенильных групп в структуре изученных в данной работе полимеров. Кроме того, более высокая внутримолекулярная плотность для **ср-ПФСС(Vin)** и **ср-ПФСС(Ph)** по сравнению с ПКСЗ обусловлена высокой гибкостью

силоксановой связи. С другой стороны, для карбосиланового дендимера (КСД) $[\eta] \approx 4 \text{ см}^3/\text{г}$ [39] близка к характеристической вязкости **ср-ПФСС(Vin)** и **ср-ПФСС(Ph)**. В случае КСД высокая внутримолекулярная плотность обусловлена регулярностью структуры и отсутствием «линейных» мономерных единиц.

О повышенной внутримолекулярной плотности изученных образцов также говорят значения гидродинамического инварианта A_0 , рассчитанные с использованием экспериментальных значений $[\eta]$, коэффициента диффузии D_0 и M_w по формуле:[40,41]

$$A_0 = \eta_0 D_0 \left(\frac{M_w [\eta]}{100} \right)^{1/3} / T$$

Коэффициент диффузии рассчитывали по соотношению Эйнштейна-Стокса, используя значения R_h :

$$D_0 = k_B T / 6\pi\eta_0 R_{h-D}$$

Полученные значения A_0 для исследованных hb-PPSQ составили $(2.48 - 2.80) \cdot 10^{10}$ в хлороформе и $(1.81 - 2.20) \cdot 10^{10}$ в гексане. Эти величины ниже, чем A_0 для линейных макромолекул [40,41] и сопоставимы с тем, что получали для других сверхразветвленных полимеров [38,42]. При сравнении значений A_0 , полученных в хлороформе и гексане, видно (Таблица 6), что в последнем A_0 ниже. Это может быть связано с изменением конформации макромолекул, обусловленное ухудшением термодинамического качества растворителя при переходе от хлороформа к гексану. Действительно, как указывалось выше второй вириальный коэффициент A_2 снижается при переходе от хлороформа к гексану (Таблица 6). Отметим, что подобные эффекты наблюдались ранее для сверхразветвленных поликарбосиланов, введение фторированных групп в молекулы которых приводило к ухудшению термодинамического качества растворителей [42].

Далее были получены композиционные пленки **ср-ПФСС(Ph)** (СРП-3, Таблица 7) с л-ПФСС. Композиционные пленки, полученные на основе л-ПФСС и СРП, должны демонстрировать улучшенные механические свойства, а именно большие значения деформации, по сравнению с ненаполненными л-ПФСС.

Цель данной работы:

- синтез СРП с различной молекулярной массой
- синтез л-ПФСС с различной молекулярной массой
- создание композиционных пленок на основе СРП и л-ПФСС

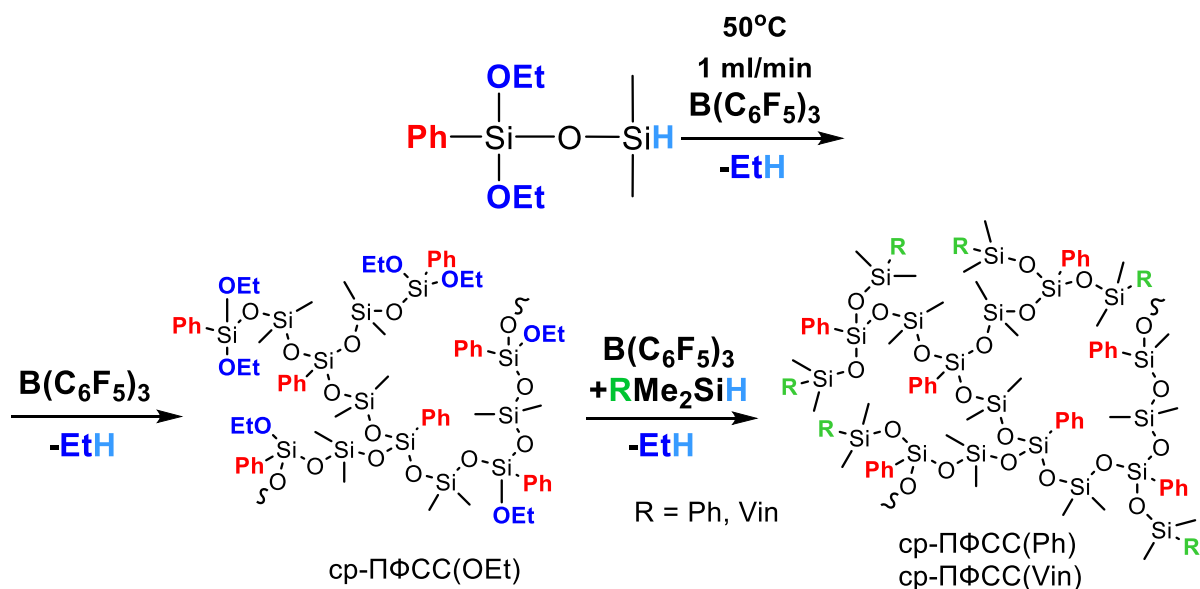


Рисунок 41 – Процесс получения СРП по Пирсу-Рубинштейну

Варьируя условия реакции – а именно концентрацию мономера, мы можем получать СРП с различной молекулярной массой.

В Таблица 7 приведены молекулярно-массовые характеристики СРП, используемых в работе.

Таблица 7 – Молекулярно-массовые характеристики СРП

Образец	M_p , кДа	M_w , кДа	M_n , кДа	PDI
СРП-1	3	4	2	1.7
СРП-2	9	8	3	1.9
СРП-3	25	14	4	3.4

Синтез л-ПФСС с различной молекулярной массой. Используемые в данной работе л-ПФСС были синтезированы путем конденсации *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола в среде аммиака согласно методике [43]. При варьировании температуры синтеза, нами были получены полимеры с различной молекулярной массой. Их молекулярно-массовые характеристики приведены в Таблица 8.

Таблица 8 – Молекулярно-массовые характеристики л-ПФСС-1 и л-ПФСС-2

Образец	M_w	M_n	PDI
л-ПФСС-1	230	95	2.42
л-ПФСС-2	496	196	2.53

Общая методика получения композиционных пленок на основе л-ПФСС и СРПС.

Нами были приготовлены два раствора – 3%-ный раствор л-ПФСС в толуоле и 3%-ный раствор СРПС в толуоле, которые были отфильтрованы и объединены. Композиционные пленки получали путем полива на целлофановую подложку. После полного удаления растворителя, пленки сушили в вакуум-сушильном шкафу при 150°C в течение 24ч. Загрузки компонентов представлены в Таблица 9.

Таблица 9 – Загрузки компонентов композиционных пленок

Образец	Масса л-ПФСС, г	Масса СРП, г
л-ПФСС-1	0.294	–
л-ПФСС-1 + СРП-1	0.294	0.0294 (10%)
л-ПФСС-1 + СРП-2	0.294	0.0294 (10%)
л-ПФСС-1 + СРП-3	0.294	0.0294 (10%)
л-ПФСС-2	0.294	–
л-ПФСС-2 + СРП-1	0.294	0.0147 (5%)
		0.0294 (10%)
		0.0441 (15%)
л-ПФСС-2 + СРП-2	0.294	0.0147 (5%)
		0.0294 (10%)
		0.0441 (15%)
л-ПФСС-2 + СРП-3	0.294	0.0147 (5%)
		0.0294 (10%)
		0.0441 (15%)

Все полученные композиционные пленки были исследованы методом одноосного растяжения. Полученные значения механических характеристик для л-ПФСС-1 и образцов композитных пленок на его основе представлены в Таблица 10 и на Рисунок 42.

Таблица 10 – Механические характеристики образца л-ПФСС-1 и композиционных пленок на его основе

Образец	% СРП	Е, МПа	σ, МПа	ε, %
л-ПФСС-1 (200)	–	1052	24	2.4
л-ПФСС-1 + СРП-1	10	831	24	5.0
л-ПФСС-1 + СРП-2	10	955	25	3.9
л-ПФСС-1 + СРП-3	10	909	23	4.2

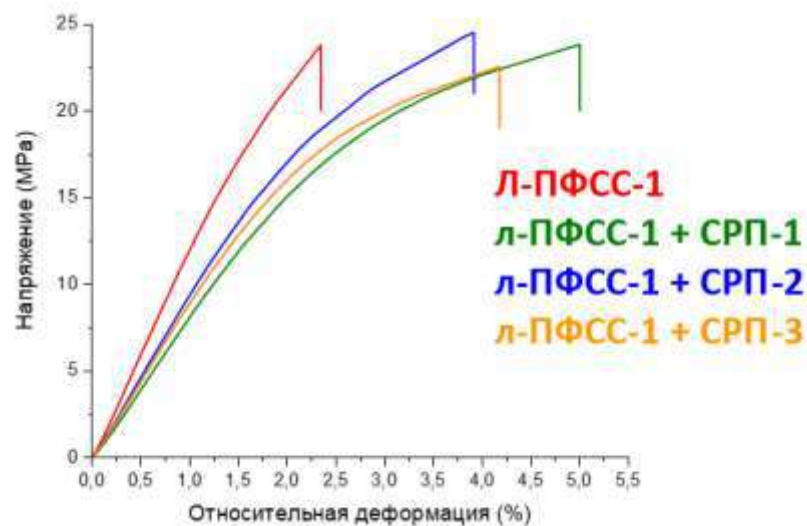


Рисунок 42 – Кривые растяжения образца л-ПФСС-1 и композиционных пленок на его основе

Значения механических характеристик для л-ПФСС-2 и образцов композиционных пленок на его основе представлены в Таблица 11 и на Рисунок 43, Рисунок 44, Рисунок 45.

Таблица 11 – Механические характеристики образца л-ПФСС-2 и композиционных пленок на его основе

Образец	% СРП	Е, МПа	σ, МПа	ε, %
л-ПФСС-2	–	1065	33	8.4
л-ПФСС-2 + СРП-1	5	1061	34	9.3
	10	807	27	9.4
	15	787	25	9.1
л-ПФСС-2 + СРП-2	5	1005	31	7.0
	10	984	28	6.3
	15	940	25	5.4
л-ПФСС-2 + СРП-3	5	1075	30	5.4
	10	937	29	6.6
	15	874	25	5.9

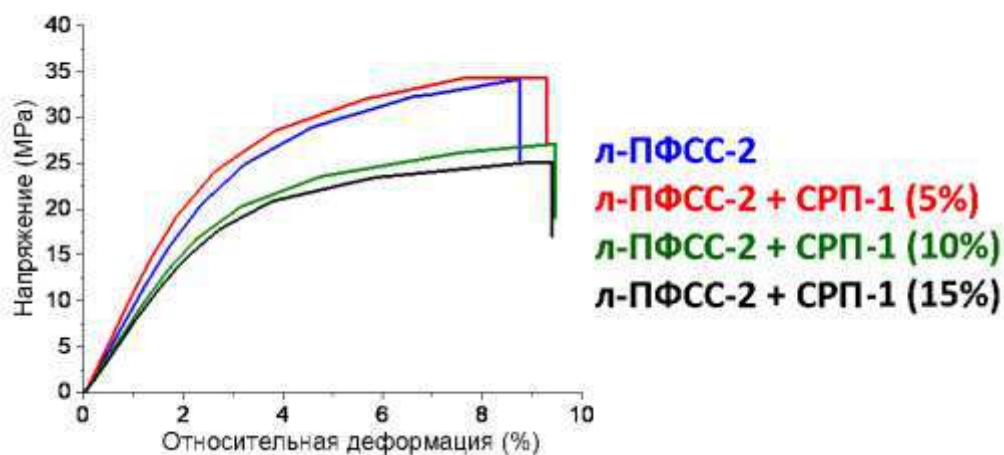


Рисунок 43 – Кривые растяжения образца л-ПФСС-2 и композиционных пленок на его основе

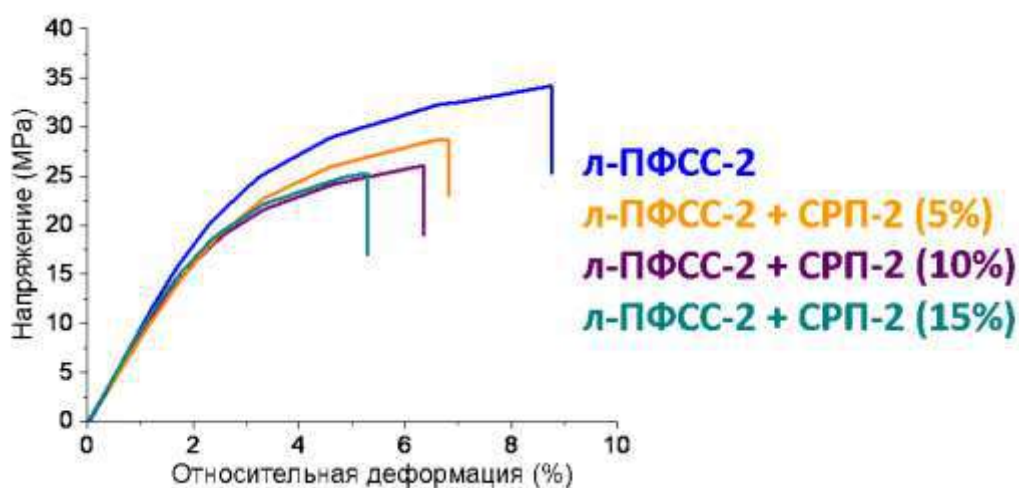


Рисунок 44 – Кривые растяжения образца л-ПФСС-2 и композиционных пленок на его основе

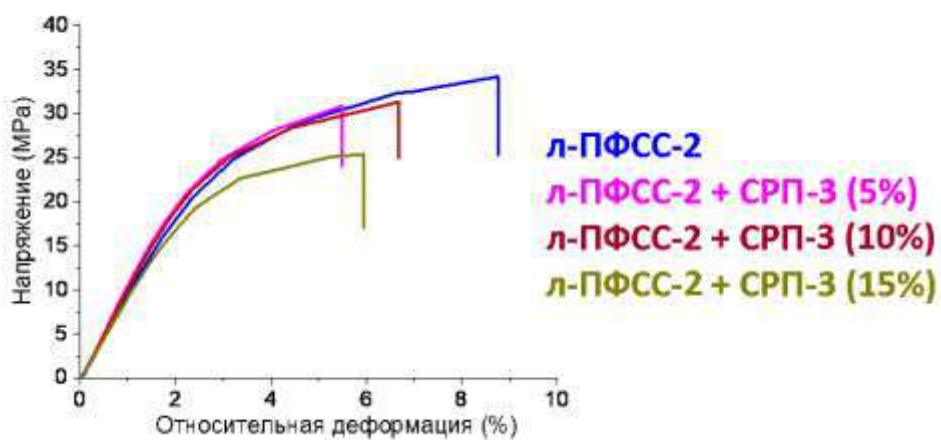


Рисунок 45 - Кривые растяжения образца л-ПФСС-2 и композиционных пленок на его основе

Из представленных данных видно, что в случае л-ПФСС-1 с молекулярной массой 230 кДа, при добавлении СРП происходит увеличение значений деформации композиционных образцов. Наилучшие результаты были получены при добавлении в матрицу л-ПФСС наиболее низкомолекулярного СРП-1 ($M_p = 3$ кДа). Значение деформации в данном случае увеличивается в 2 раза. Это может быть связано с тем, что за счет низкой молекулярной массы данный СРП может лучше проникать в макромолекулу л-ПФСС.

В случае л-ПФСС-2 с молекулярной массой 496 кДа лишь при добавлении СРП-1 происходит незначительное повышение механических характеристик композиционных пленок. Добавление СРП-2 и СРП-3 приводит к их снижению, что вероятно также связано с высокими молекулярными массами и, как следствие, плохой совместимостью используемых СРП и л-ПФСС.

Для улучшения свойств полученных композиционных пленок на основе л-ПФСС-2, нами было принято решение добавить в их состав помимо синтезированных в работе СРП, коммерческий полифенилметилсилоксан (ПФМС). Таким образом нами был получен образец Композит-ПФМС.

В качестве пластификатора был выбран низкомолекулярный СРП-1. Образец Композит-ПФМС также был исследован методом одноосного растяжения. Полученные результаты представлены в Таблица 12 и на Рисунок 46.

Таблица 12 – Механические характеристики л-ПФСС-2 и образца Композит-ПФМС

Образец	Масса л-ПФСС, г	Масса СРП, г	Масса ПФМС, г	Е, МПа	σ , МПа	ϵ , %
Л-ПФСС-2	0.294	–	–	1065	33	8.4
Композит-ПФМС	0.294	0.0294 (10%)	0.0147 (5%)	825	26	11.3

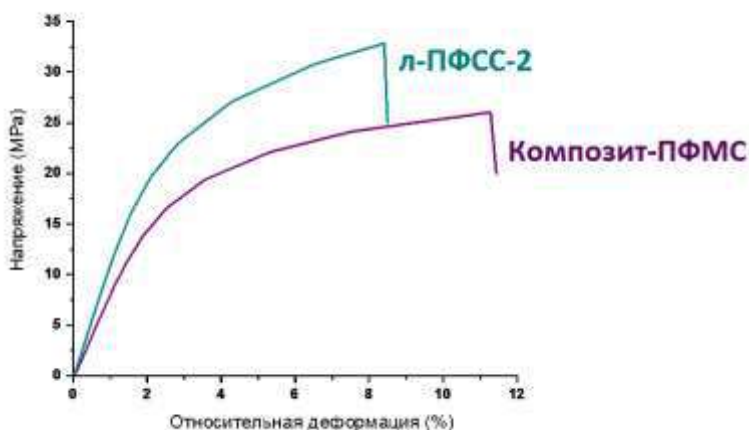


Рисунок 46 – Кривые растяжения л-ПФСС-2 и образца Композит-ПФМС

Добавление в Композит-ПФМС дополнительного пластификатора приводит к тому, что деформация данного образца почти в 1.5 раза превышает значение деформации ненаполненного л-ПФСС-2.

Таким образом, в случае л-ПФСС-1 механика композита со всеми СРП превосходит механику чистого л-ПФСС-1. В случае же л-ПФСС-2 добавление СРП во всех случаях приводит к снижению механических характеристик. Это может означать, что при росте ММ лестничного полимера, его совместимость с СРП снижается.

Заключение

В ходе третьего этапа проекта получены следующие результаты:

- 1) Закончен монтаж всех узлов (реактор, вибропривод, термостат, подвод и отвод реагентов и продуктов реакции) пилотной установки синтеза тетраэтоксисилана.
- 2) Проведены эксперименты по получению тетраэтоксисилана при $T = 250^\circ$ и частоты колебаний 40 Гц. В данном режиме установка стабильно проработала суммарно более 100 ч. Максимальная конверсия кремния, на данный момент, составила около 20%.
- 3) Подтверждена тримерная циклическая структура кремнийорганического производного фенилбороновой кислоты – модификатора кремнийорганических полимеров. Реакционная способность модификатора в реакциях гидросилилирования с использованием коммерчески доступного катализатора Карстедта была исследована на различных гидридсодержащих кремнийорганических соединениях, имеющих 1, 2 или 4 функциональные группы этого типа. Эти реакции протекают быстро при 30°C и низких нагрузках катализатора. Подобный подход можно применять не только к низкомолекулярным веществам, но и к силиконовым полимерам, и реакции можно масштабировать. Анализ структуры ПДМС, содержащего 1.4 mol.% модифицированных связей, подтверждает возможность образования динамических бороксиновых сшивок и отсутствие гидролитически нестабильных связей Si–O–B. Данный материал обладает лучшей термической стабильностью на воздухе по сравнению с исходным полимером и имеет реологические свойства, характерные для полиборосилоксанов, в зависимости от частоты воздействия. Кроме того, данный полимер проявляет свойства самовосстановления даже при комнатной температуре.
- 4) Разработанный ранее метод последовательного гидросилилирования и гидротииолирования был успешно применён для синтеза функциональных звездообразных полимеров с «Янус»-структурой. Сочетание субстратного разнообразия кремнийорганической химии и гибкого подхода позволило синтезировать объекты, идентичной природы, различающиеся только одним элементом строения. Высокие выходы (>95%) и селективности (100%) проведённых реакций говорят о высокой перспективности использованного метода синтеза. Такие возможности позволили разработать удобную методологию исследования влияния предорганизации стереорегулярности на свойства сложных соединений.

- 5) Получены композиционные материалы на основе л-ПФСС и ср-ПФСС. Показано, что в случае л-ПФСС-1 (150 кДа) механика композита ($\epsilon =$ до 5%, $\sigma =$ до 25 МПа) со всеми СРП (3, 9, 25 кДа) превосходит механику чистого л-ПФСС-1 ($\epsilon = 2,4\%$, $\sigma = 24$ МПа). В случае же л-ПФСС-2 добавление СРП во всех случаях приводит к снижению механических характеристик. Это может означать, что при росте ММ лестничного полимера, его совместимость с СРП снижается.
- 6) По результатам заключительного этапа работы по проекту опубликовано 4 статьи и одна принята в печать, зарегистрированы 3 ноу-хау, защищено 2 кандидатских диссертации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 D'Ambra C.A. et al. Facile Preparation of Tunable Polyborosiloxane Networks via Hydrosilylation // *Chem. Mater.* 2024. Vol. 36, № 12. P. 5935–5942.
- 2 Manokhina E.A. et al. Synthesis of Siloxane Derivatives of Phenylboronic Acids of Different Structures // *J. Org. Chem.* 2023. Vol. 88, № 13. P. 8583–8599.
- 3 Sreejith K.J. et al. Vinyl-functionalized poly(borosiloxane) as precursor for SiC/SiBOC nanocomposite // *Ceram. Int.* Elsevier, 2016. Vol. 42, № 14. P. 15285–15293.
- 4 Yang M. et al. DLP-printed SiBOC ceramic components from preceramic polymers based on boric acid // *J. Eur. Ceram. Soc.* Elsevier Ltd, 2024. Vol. 44, № 15. P. 116747.
- 5 Bai H.W. et al. Synthesis and structural characterization of SiBOC ceramic fibers derived from single-source polyborosiloxane // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31, № 5. P. 931–940.
- 6 Devapal D. et al. Studies on Borosiloxane Oligomers from Mixtures of Vinyltriethoxysilane and Phenyltrialkoxysilanes // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* Springer US, 2021. Vol. 31, № 6. P. 2672–2681.
- 7 Myronidis K. et al. Polyborosiloxane-based, dynamic shear stiffening multilayer coating for the protection of composite laminates under Low Velocity Impact // *Compos. Sci. Technol.* 2022. Vol. 222. P. 109395.
- 8 Leszczyński P. et al. Equilibria in the 3-(trifluoromethyl)phenylboronic acid - boroxine system. Solubility of the acid and its cyclic esters in organic solvents // *J. Organomet. Chem.* 2021. Vol. 949. P. 121947.
- 9 Hall D.G. *Boronic Acids* / ed. Hall D.G. Wiley, 2005. 1–549 p.
- 10 Alahakoon S.B. et al. Supramolecular design in 2D covalent organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 49, № 5. P. 1344–1356.
- 11 Preuss M.D. et al. Functionalization of Supramolecular Polymers by Dynamic Covalent Boroxine Chemistry // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2024. Vol. 63, № 24. P. e202402644.
- 12 Jawale D. V. et al. Solvent-free hydrosilylation of alkenes and alkynes using recyclable platinum on carbon nanotubes // *Green Chem.* Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 23, № 2. P. 815–820.
- 13 Röttger M. et al. High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis // *Science (80-.)*. 2017. Vol. 356, № 6333. P. 62–65.
- 14 Zhao Z.-H. et al. A Tough and Self-Healing Polymer Enabled by Promoting Bond Exchange in Boronic Esters with Neighboring Hydroxyl Groups // *ACS Mater. Lett.* 2021. Vol. 3, № 9. P. 1328–1338.
- 15 Klonos P.A. Crystallization, glass transition, and molecular dynamics in PDMS of low

- molecular weights: A calorimetric and dielectric study // *Polymer (Guildf)*. Elsevier, 2018. Vol. 159, № September. P. 169–180.
- 16 Liu Z., Picken S.J., Besseling N.A.M. Polyborosiloxanes (PBSs), synthetic kinetics, and characterization // *Macromolecules*. 2014. Vol. 47, № 14. P. 4531–4537.
- 17 Liu S. et al. Hierarchical polyimide-polyborosiloxane host-guest structure with impact resistance, acoustic and thermal insulation performance for electro-stability applications // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.*, 2023. Vol. 473. P. 145214.
- 18 Yeasmin R. et al. A Skin-like Self-healing and stretchable substrate for wearable electronics // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.*, 2023. Vol. 455. P. 140543.
- 19 Zhao Z. et al. A nanosheets-polyborosiloxane composite impregnated with shorter hydrogen-bonding clusters achieves combination of self-healing, shapeability and high-barrier properties // *Polymer (Guildf)*. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 254. P. 125013.
- 20 Xing T. et al. Preparation of polyborosiloxanes with systematically changed mechanical properties and correlation of their structure/property relationship // *J. Appl. Polym. Sci.* 2023. Vol. 140, № 35. P. e54339.
- 21 Foran G.Y. et al. Solid State NMR Study of Boron Coordination Environments in Silicone Boronate (SiBA) Polymers // *Macromolecules*. 2019. Vol. 52, № 3. P. 1055–1064.
- 22 Bloomfield L.A. Borosilicones and viscoelastic silicone rubbers: network liquids and network solids // *ArXiv.Org [Cond-Mat.Soft]*. 2018.
- 23 Kurkin A. et al. Unravelling the dynamic crosslinking mechanism in polyborosiloxane // *Mater. Today Chem.* Elsevier Ltd, 2023. Vol. 33. P. 101677.
- 24 Ogden W.A., Guan Z. Recyclable, Strong, and Highly Malleable Thermosets Based on Boroxine Networks // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. Vol. 140, № 20. P. 6217–6220.
- 25 Krizhanovskiy I. et al. Sequential hydrothiolation–hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // *React. Chem. Eng.* 2023. Vol. 8, № 5. P. 1005–1014.
- 26 Anisimov A.A. et al. A thiol–ene click reaction with preservation of the Si–H bond: a new approach for the synthesis of functional organosilicon compounds // *New J. Chem.* Royal Society of Chemistry, 2021. Vol. 45. P. 5764–5769.
- 27 Dyuzhikova Y.S. et al. Star-Shaped Polydimethylsiloxanes with Organocyclotetrasilsesquioxane Branching-Out Centers: Synthesis and Properties // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14, № 2. P. 285.
- 28 Vysochinskaya Y.S. et al. New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties, and application // *Russ. Chem. Bull.* 2017. Vol. 66, № 6. P. 1094–1098.
- 29 Tasic A. et al. Synthesis, structure and thermogravimetric analysis of α,ω -telechelic