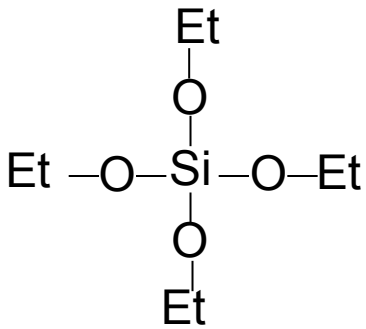
Полиметилсилсесквиоксаны. Современное состояние исследований

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

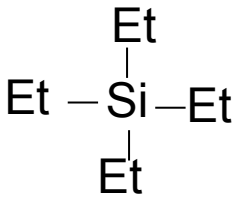
С.н.с., к.х.н. Калинина А.А.



татраэтоксисилан

1844

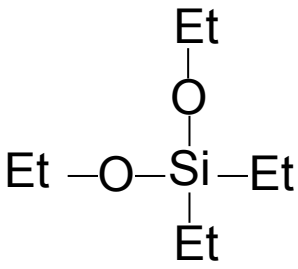
Ж. Эбельман



татраэтилсилан

1865

Ш. Фридель и Д. Крафтс



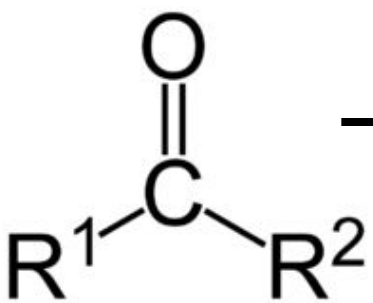
диэтилдиэтоксисилан

1872

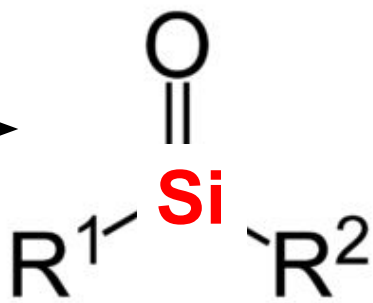
А. Ланденбург

гидролиз

олигодиэтилсилоксан

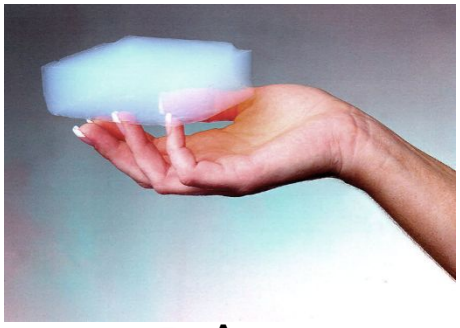


кет**он**



силик**он**

Покрытия
Различного назначения



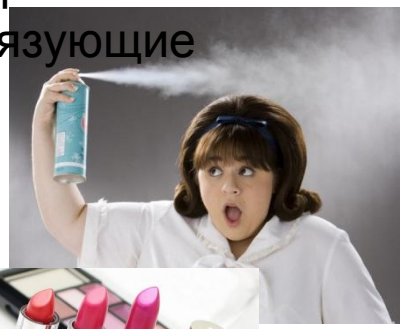
Аэрогел
и

Пеногасители

Силиконы

Термостоикие
связующие

Ракетостроение



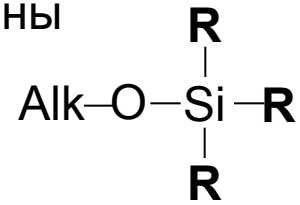
Косметические
компоненты

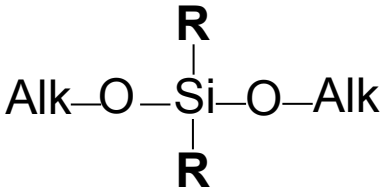
Силоксановая резина

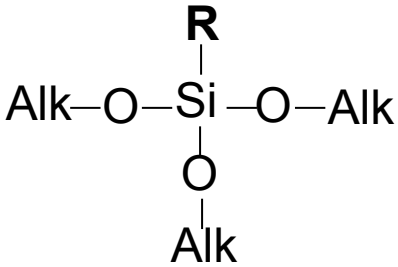
Клеи,
чувствительные
к давлению

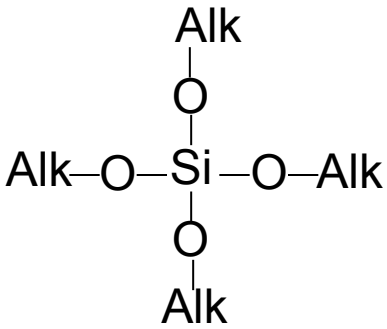
Кузьма Андрианович Андрианов

алкоксисиланы

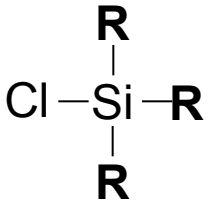


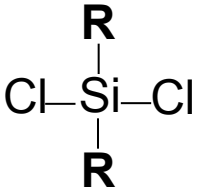


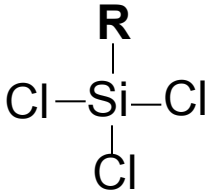


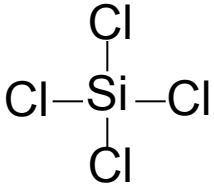


хлорсиланы

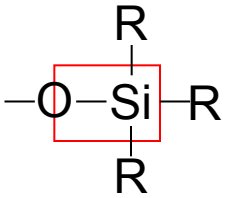




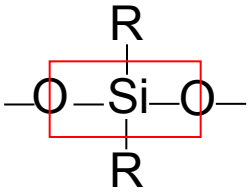




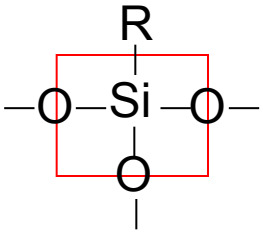
звено



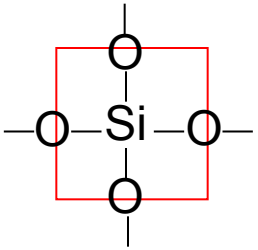
M



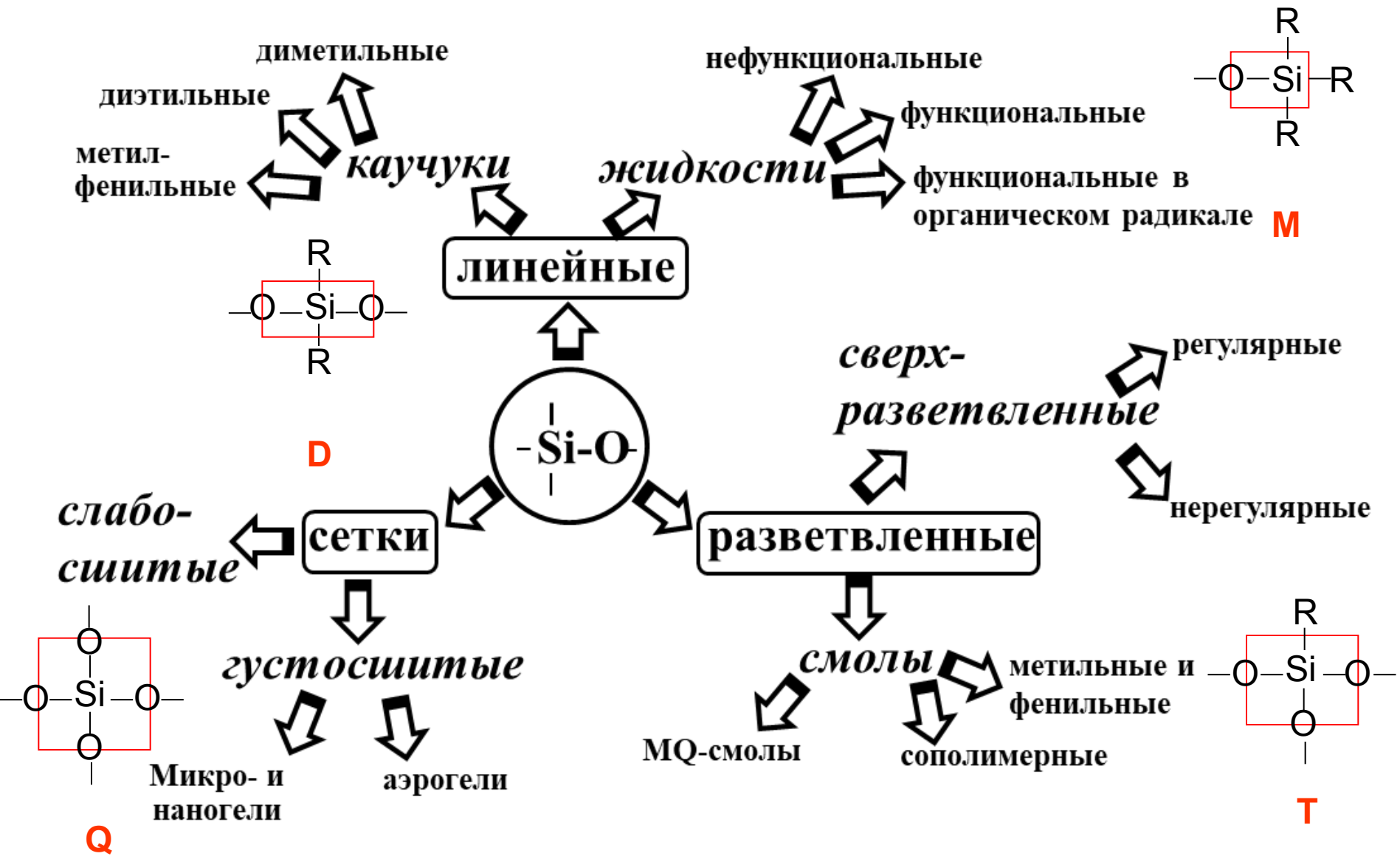
D



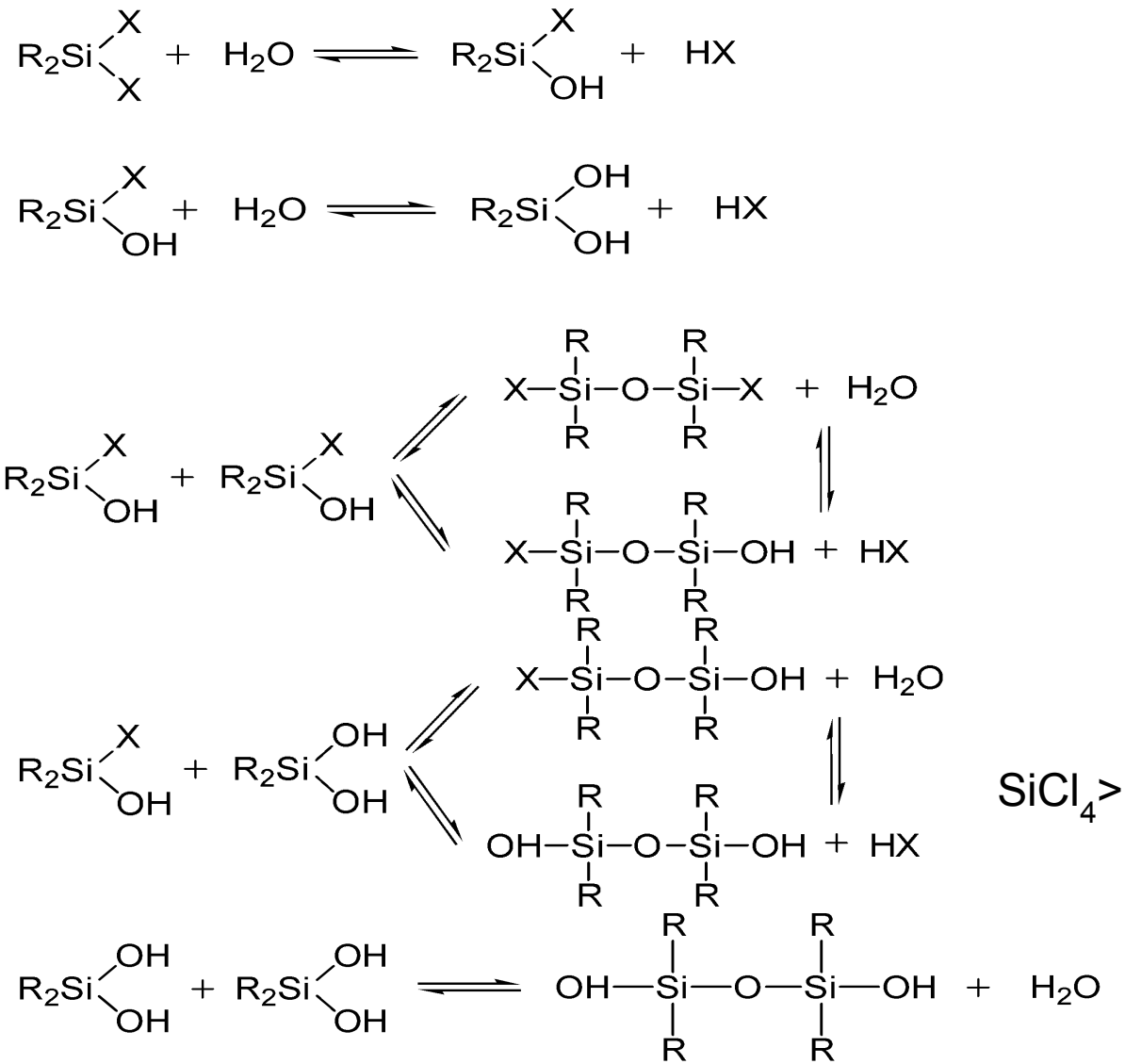
T



Q


диметильные
диэтильные
метил-
фенильные
каучуки
жидкости
нефункциональные
функциональные
функциональные в
органическом радикале
M
R
O
Si
R
R
линейные
R
O
Si
O
R
D
-Si-O-
сверх-
разветвленные
регулярные
нерегулярные
слабо-
сшитые
сетки
разветвленные
густосшитые
Микро- и
наногели
аэрогели
Q
смолы
MQ-смолы
сополимерные
метильные и
фенильные
R
O
Si
O
O
T

Гидролитическая поликонденсация органохлорсианов



$SiCl_4 > RSiCl_3 > R_2SiCl_2 > R_3SiCl$

Иванов, П. В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов (обзор) / П. В. Иванов // ВМС (А). – 1995. - Т. 37, № 3. - С. 417 – 444.

Гидролитическая поликонденсация органоалкоксиланов

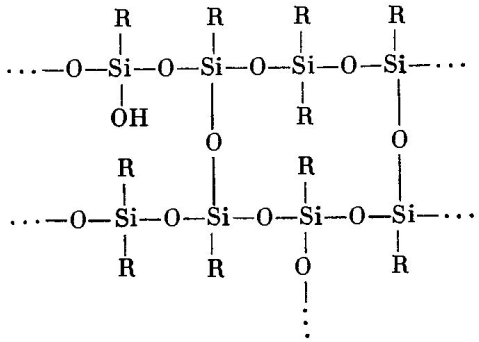
$$\geq Si\text{-}OR + H_2O \rightleftharpoons \geq Si\text{-}OH + ROH \qquad (1)$$

$$\geq Si\text{-}OR + HO\text{-}Si\leq \rightarrow \geq Si\text{-}O\text{-}Si\leq + ROH \qquad (2)$$

$$\geq Si\text{-}OH + HO\text{-}Si\leq \rightarrow \geq Si\text{-}O\text{-}Si\leq + H_2O \qquad (3)$$

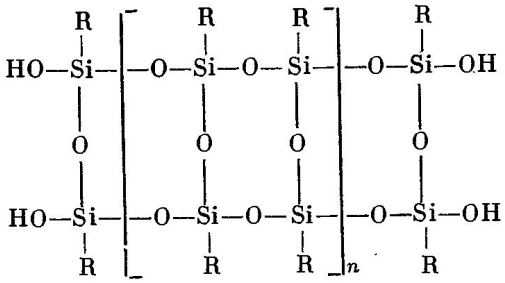
$$R_3SiOR' > R_2Si(OR')_2 > RSi(OR')_3 > Si(OR')_4$$

Силиконовые смолы



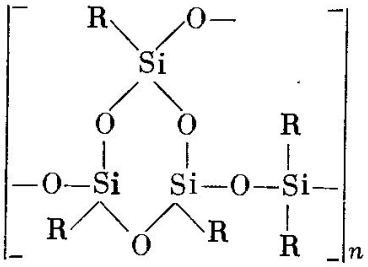
I

линейной



II

лестничной



цикло-линейной

структуры

Применение:

-Электроизоляционные покрытия
-Тепло- и атмосферостойкие антикоррозионные покрытия
-Термостойкие эмали до 500-600°С
-Изолирующие покрытия
-Пропитка для пищевых упаковочных материалов
-Клеи
-Антиобледенительные и антиобастающие покрытия

Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков

$RSiCl_3$

$\Downarrow$ H_2O

[redacted]

$\Downarrow$ êàòàëèòè÷åñêàÿ ïåðåãðóïïèðîâêà

продукт с заданным набором свойств по ГОСТ или ТУ

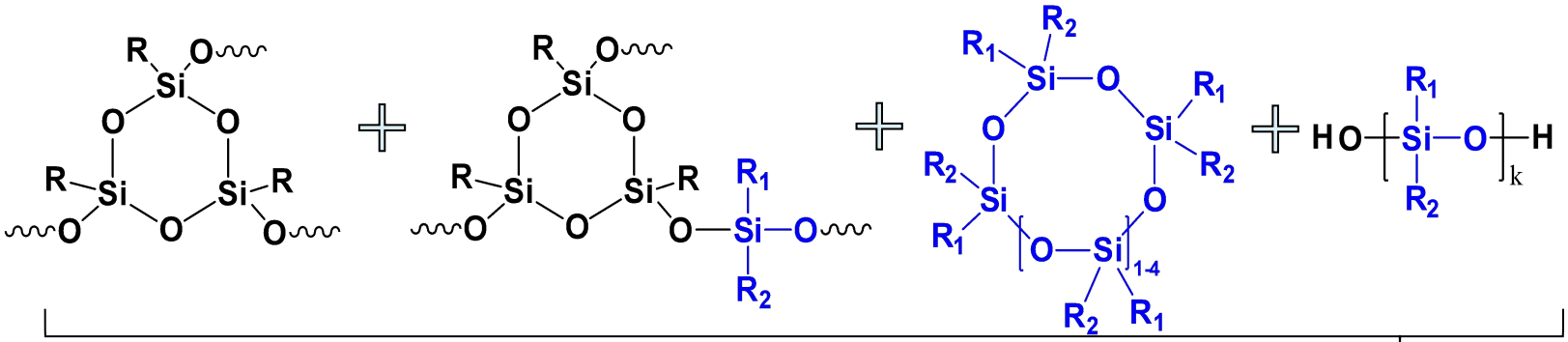
Гелеобразование!!!

Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков

$RSiCl_3 + R_1R_2SiCl_2$

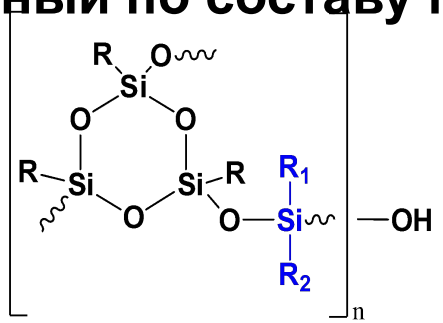
H_2O

íåîäíîðîäíàÿ ñìåñü ïðîäóêòîâ



êàòàëèòè÷åñêàÿ ïåðåãðóïïèðîâêà

однородный по составу продукт



Л.М. Хананашвили. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.

Химические реакции, протекающие в процессе поликонденсации алкоксисиланов в уксусной кислоте (литературные данные)

$$\geqslant SiOR + CH_3COOH \rightleftharpoons \geqslant SiOH + RO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3$$

$$\geqslant SiOR + CH_3COOH \rightleftharpoons \geqslant SiO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3 + ROH$$

$$\geqslant SiO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3 + ROH \rightleftharpoons \geqslant SiOH + RO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3$$

$$CH_3COOH + MeOH \rightleftharpoons CH_3COR + H_2O$$

$$\geqslant SiO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3 + H_2O \rightleftharpoons \geqslant SiOH + CH_3COOH$$

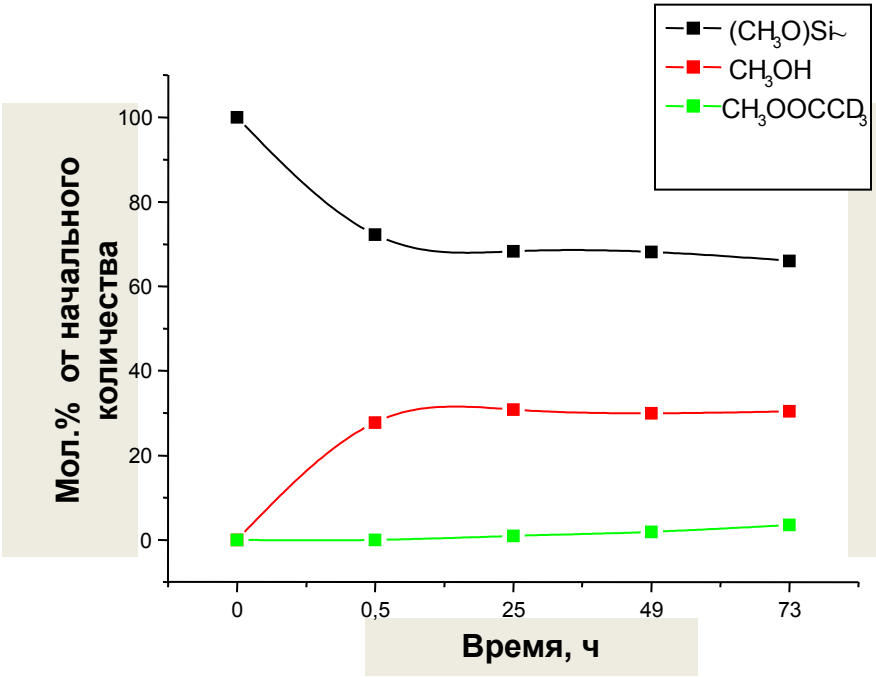
$$\geqslant SiOH + \geqslant SiO\overset{O}{\overset{||}{C}}CH_3 \rightleftharpoons \geqslant Si-O-Si\leqslant + CH_3COOH$$

$$\geqslant SiOH + \geqslant SiOH \rightleftharpoons \geqslant Si-O-Si\leqslant + H_2O$$

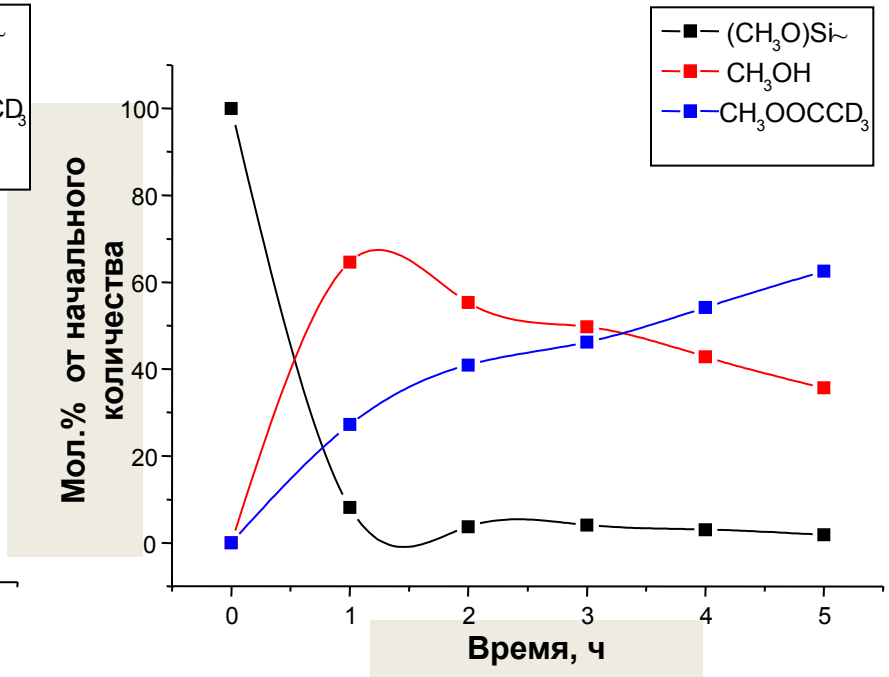
Концепция активной среды

$$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + CD_3COOD \rightleftharpoons (CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OCOCD_3\end{matrix} + CH_3OH$$

$$CD_3COOD + CH_3OH \rightleftharpoons CD_3COOCH_3 + HOD$$



Зависимость концентрации компонентов в реакционной смеси от времени
Реакция при комнатной температуре



Зависимость концентрации компонентов в реакционной смеси от времени
Реакция при120°C

Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко, Е.А. Татаринова, А.М. Музафаров
“Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов”
ДАН. 2009. Т.424. № 2. p.200-204

Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде:

$$(CH_3)_2Si(OCH_3)_2 + CH_3COOH \underset{}{\overset{(быстро}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OCOCH_3\end{matrix} + CH_3OH \qquad (1)$$

$$CH_3COOH + CH_3OH \overset{(медленно}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_3 + HOH \qquad (2)$$

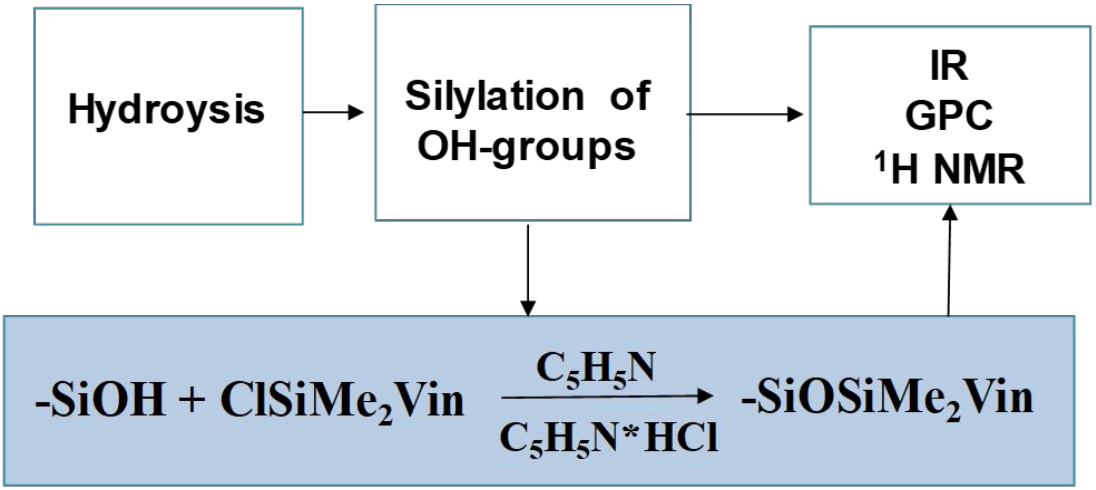
$$(CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OCOCH_3\end{matrix} + HOH \xrightarrow{(быстро} (CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} + CH_3COOH \qquad (3)$$

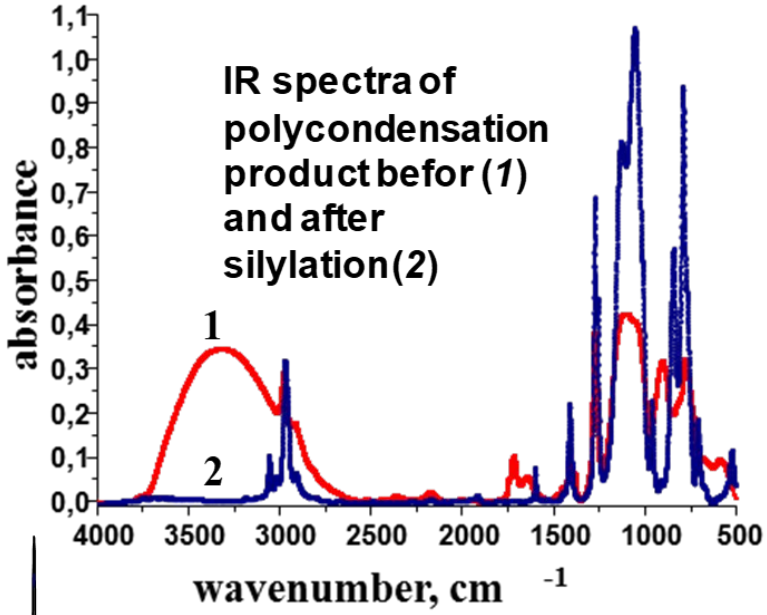
$$(CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OCOCH_3\end{matrix} + (CH_3)_2Si\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix} \xrightarrow{(быстро} (CH_3)_2Si\begin{matrix}CH_3O\\O\end{matrix}Si\begin{matrix}OCH_3\\(CH_3)_2\end{matrix} + CH_3COOH \qquad (4)$$

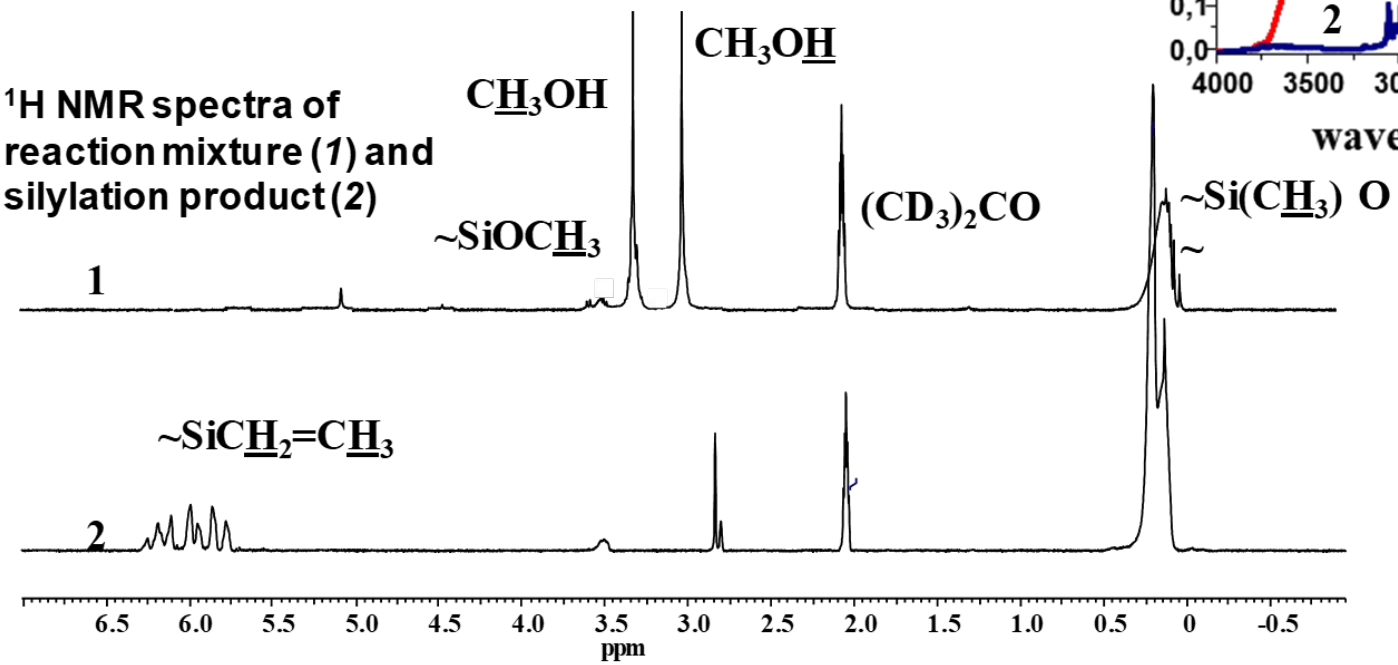
$$\mathbf{(CH_3)_2Si(OCH_3)_2 \xrightarrow[\substack{-\,CH_3COOCH_3\\-\,CH_3OH}]{+\,CH_3COOH} HO\text{-}[(CH_3)_2SiO]_n\text{-}H + [(CH_3)_2SiO]_m} \qquad (5)$$

Последовательность химических стадий конденсации бифункциональных органоалкоксисиланов

Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко, Е.А. Татаринова, А.М. Музафаров
“Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов”
ДАН. 2009. Т.424. № 2. p.200-204


Hydroysis
Silylation of OH-groups
IR
GPC
1H NMR
-SiOH + ClSiMe2Vin
C5H5N
C5H5N*HCl
-SiOSiMe2Vin

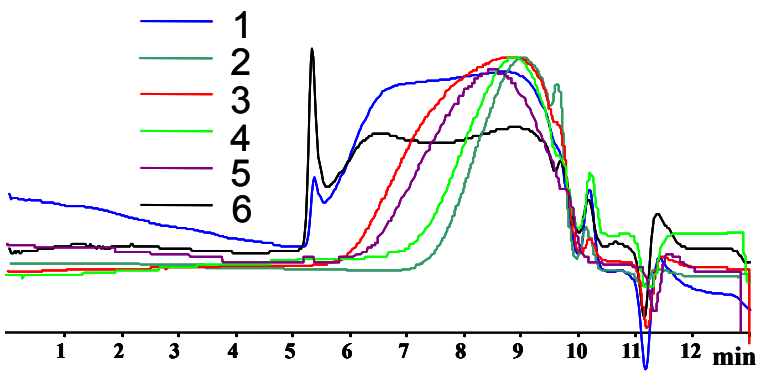

IR spectra of polycondensation product befor (1) and after silylation (2)
absorbance
wavenumber, cm -1
1
2
1,1
1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0,0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500


1H NMR spectra of reaction mixture (1) and silylation product (2)
CH3OH
CH3OH
~SiOCH3
(CD3)2CO
~Si(CH3) O
~
1
~SiCH2=CH3
2
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
-0.5
ppm

Получение растворимых высокомолекулярных полиметилсилсесквиоксанов

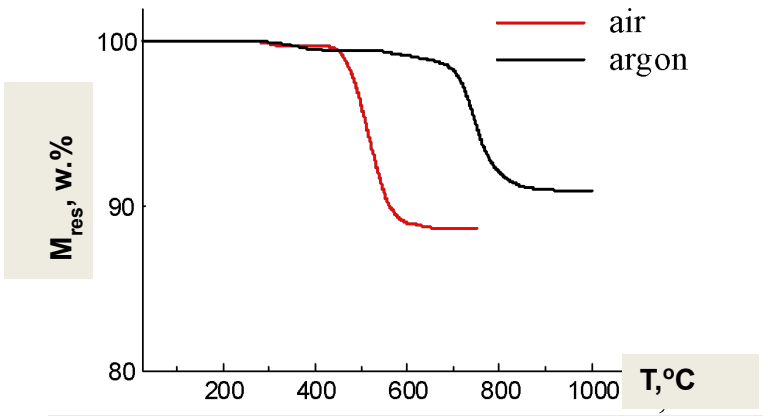
$$CH_3Si(OR)_3 + CH_3COOH \xrightarrow[\text{- } CH_3COOR \text{ - ROH}]{CH_3COOH} [CH_3SiO_{1,5}]_n [CH_3Si(OH)O]_m H \quad (I)$$

Образец	OH-группы, %масс.	Мол.масс *10^3, GPC	Остаточные OR-группы, %масс.
1	6,1	1->500	1,3
2	6,6	1-100	1,7
3	6,6	1-300	0.9
4	4,7	3-60	1,7
5	3,5	1-186	-
6	2,6	1->500	2,6



ГПХ-кривые блокированных ПМССО (Образцы1-6) в толуоле 500kD

	relative productivity of the process	total process time	yield	residual functional groups
polymethylsilsesquioxane cohesive material (ISPM RAN)	5	20h	98%	OAlk-0% OH-3,6%
KO-928 (industrial counterpart)	1	42h	70-80 %	OAlk-5,6% OH-3,2%

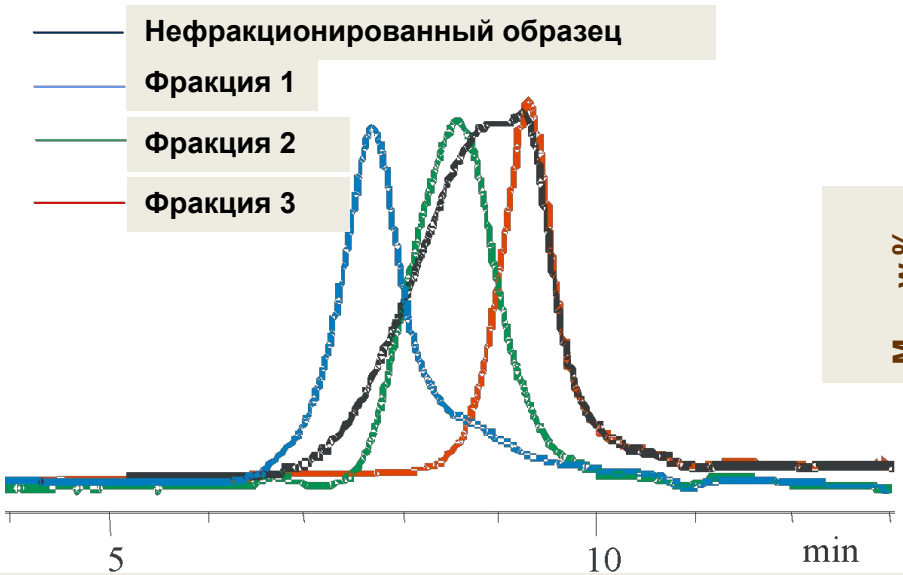


ТГА-кривые полученного ПМССО (скорость нагрева 10°C/min)

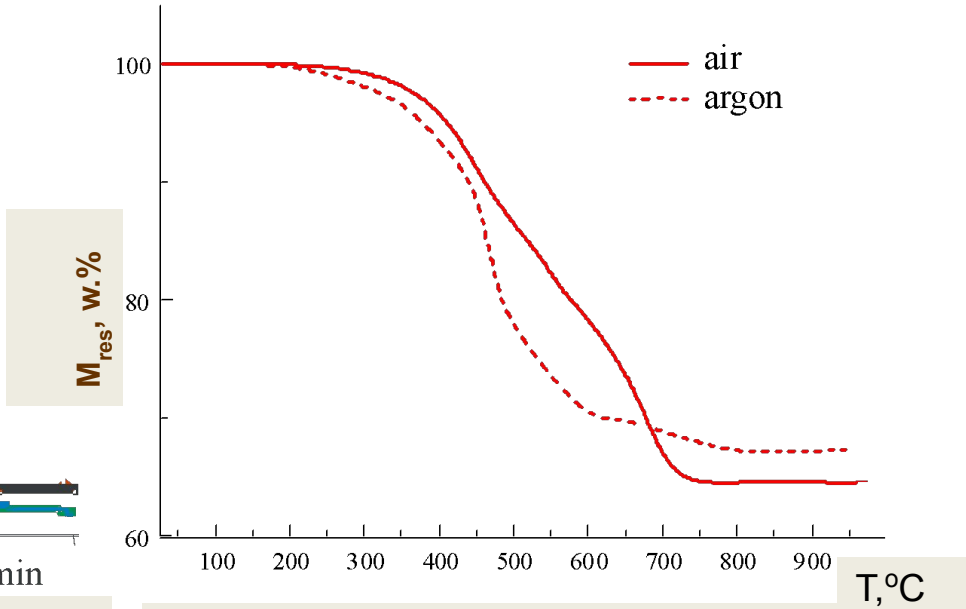
Получение сополимерных полиметилфенилсилоксанов

Общая схема процесса поликонденсации:

$$n\ PhSi(OR)_3 + m\ Me_2Si(OR)_2 + k\ MeSi(OR)_3 \xrightarrow[\text{- } CH_3COOR,\ \text{- ROH}]{CH_3COOH} [PhSiO_{1,5}(OH)]_n[Me_2SiO]_m[MeSiO_{1,5}]_k \quad (I)$$



ГПХ-кривые блокированного полиметилфенилсилоксана и его фракций



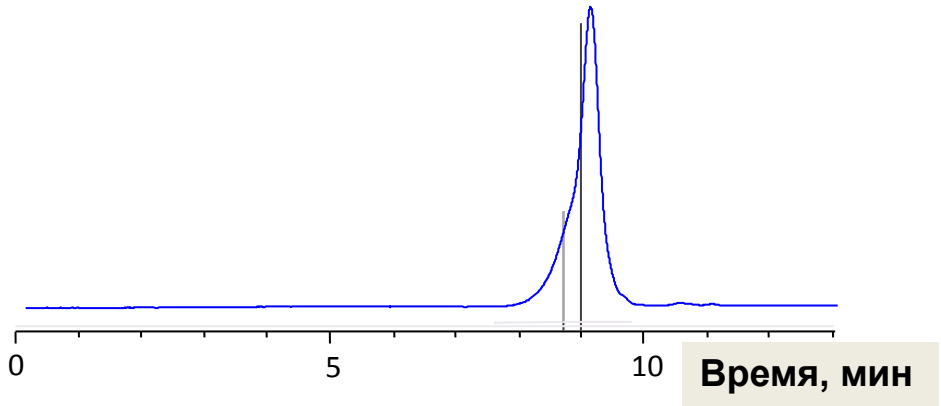
ТГА-кривые образца

Отверждаемые кремнийорганические композиции для герметизации оптических приборов, n_D^{20}=1,5125

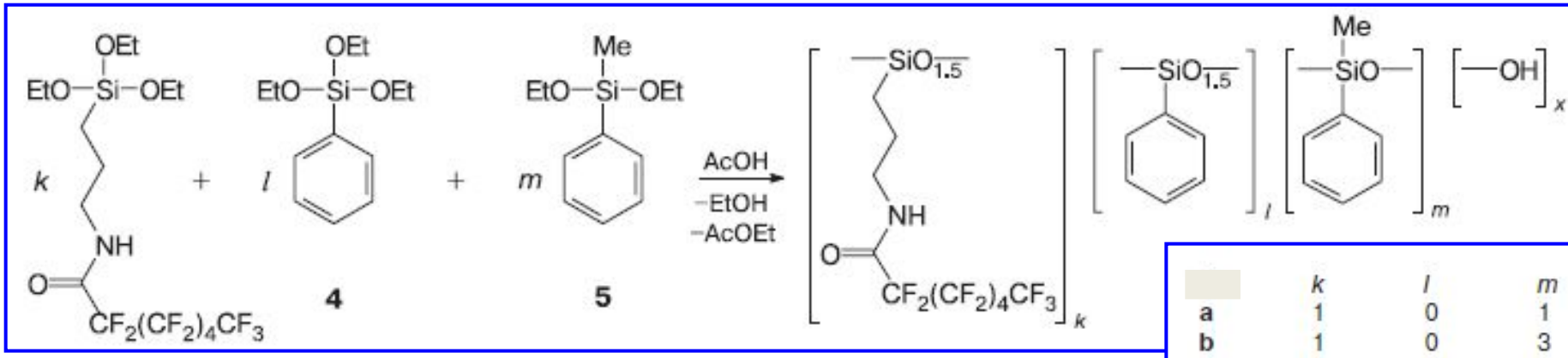
$$0{,}5\ Ph_2Si(OMe)_2 + 1{,}7\ HSi(OEt)_3 + 2{,}1\ PhSi(OMe)_3 + 1{,}78\ Me_3SiOMe$$

$$\xrightarrow[CH_3COCl]{CH_3COOH}$$

$$[Ph_2SiO]_{0,5}[HSiO_{1,5}]_{1,7}[PhSiO_{1,5}]_{2,1}[Me_3SiO_{0,5}]_{1,78}$$

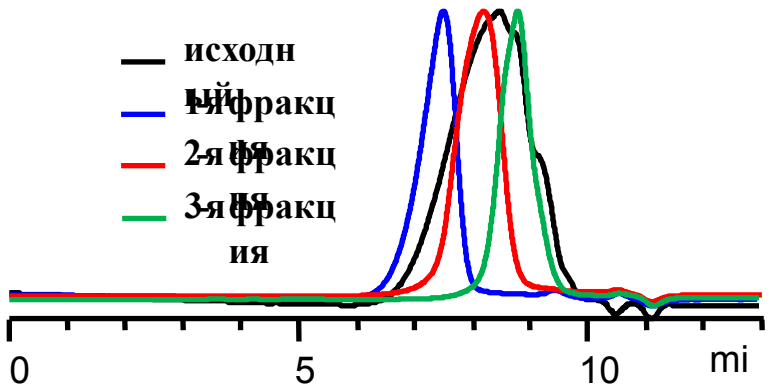


Синтез фторсодержащих сополимеров в условиях активной среды



	k	l	m
a	1	0	1
b	1	0	3
c	1	2	0
d	1	1	1
e	1	2	2

Соотношение исходных компонентов k:l:m	№ фракции	Mp фракции (ГПХ, PSS)	Содержание элемента, % мас.				
			C	H	N	**F**	Si
1:2:2	1	4000	42,23 43,81	3.62 3.37	1,36 25.02	**23.26** **1.42**	13.65 14.23
	2	2000	42.30 43.81	3.67 3.37	1.45 25.02	**26.22** **1.42**	13.50 14.23
	3	1300	44.35 43.81	4.01 3.37	1.22 25.02	**22.30** **1.42**	14.76 14.23

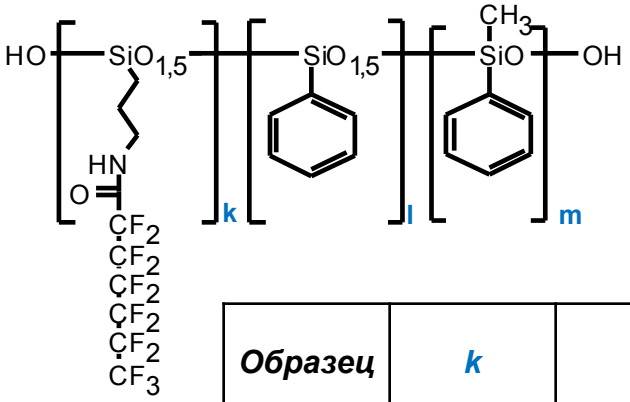


Кривые ГПХ фракций продукта e

М. А. Солдатов, Н. А. Шереметьева, А. А. Калинина, Н. В. Демченко, О. А. Серенко, А. М. Музафаров «Синтез фторсодержащих кремнийорганических сополимеров и их применение для получения стабильных гидрофобных покрытий на основе эпоксидной смолы», Изв.АН, Сер. хим., 2014, №1, с.267-272

Краевые углы смачивания композиций

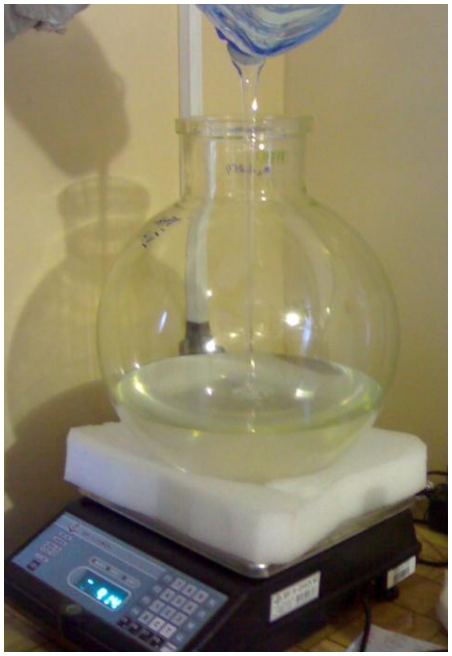
Моди-фикатор	Содержание в сухом остатке, % масс.	Краевой угол смачивания, °
Без модификатора		**68±1**
1а	1	111,0±1
	10	109±1
	25	109±2
1б	**0,1**	**108±1**
	1	108±1
	10	109±2
	25	110±1
1в	1	109±1
	5	109±1
	10	110±2
1г	1	109±1
	5	107±4
	10	110±1
1д	1	109±1
	5	109±1
	10	110±1



Образец	*k*	*l*	*m*
1a	*1*	*0*	*1*
1b	*1*	*0*	*3*
1c	*1*	*2*	*0*
1d	*1*	*1*	*1*
1e	*1*	*2*	*2*

Внешний вид покрытия на основе эпоксидной смолы марки Э-05К, модифицированной фторкремнийорганическим сополимером

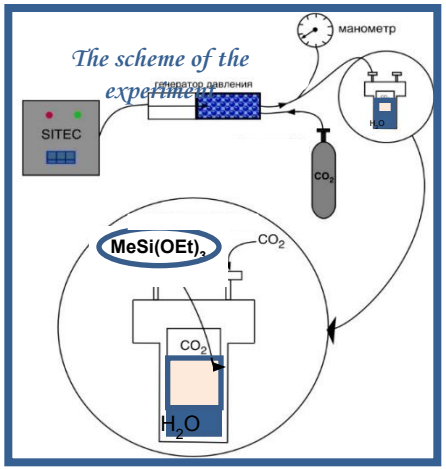
Реализация синтеза полиорганосилоксанов в активной среде



Преимущества этого метода синтеза кремнийорганических связующих:

- Значительное уменьшение влияния на окружающую среду (малоотходные технологии);
- Возможность организации производства на любом химическом заводе;
- Эквивалентная эффективность как для производства уже известных продуктов, так и для создания новых связующих;
- Возможность контроля технологических параметров продукта.

Гидролиз метилтриалкоксисилана в карбоновой кислоте



$$MeSi(OAlk)_3 \xrightarrow{CO_2 + H_2O} [MeSiO_{1,5}]_n [OAlk]_m [OH]_k$$

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

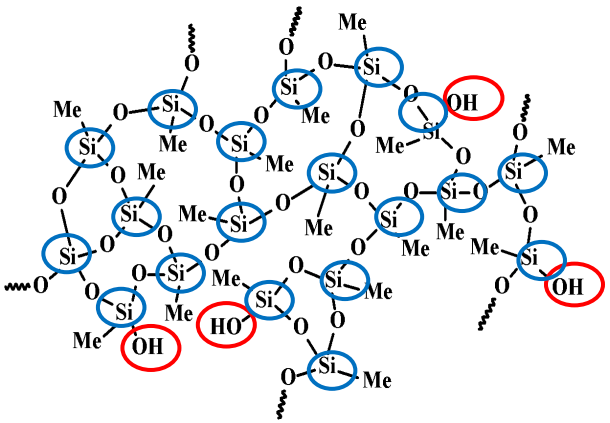
№	Hydrolysis conditions						Product properties				
	AlkO-	MeSi(OAlk)$_3$ /H_2O, ml	p, atm	T, ºC	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	The content of groups,% mass		M_p
									OH	AlkO	
1	-OMe	10/5	150	120	60	-	100	0	4.3	2.2	1400
2	-OEt	10/5	150	120	60	-	0	0	-	-	-
3	-OEt	10/5	150	120	60	+	100	0	4.1	1.6	1400

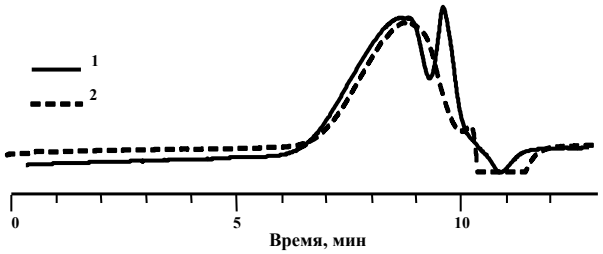
Гидролиз метилтриэтоксисиланов

$$MeSi(OAlk)_3 \xrightarrow[\text{или } H_2O]{CO_2 + H_2O} [MeSiO_{1,5}]_n[OAlk]_m[OH]_k$$

В угольной кислоте

№	Hydrolysis conditions				Product properties				
	P, atm	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	Content in soluble product,%		M_p
							OH-	AlkO-	
1	150	120	60	-	0	0	-	-	-
2	150	120	60	+	100	0	4.1	1.6	1400

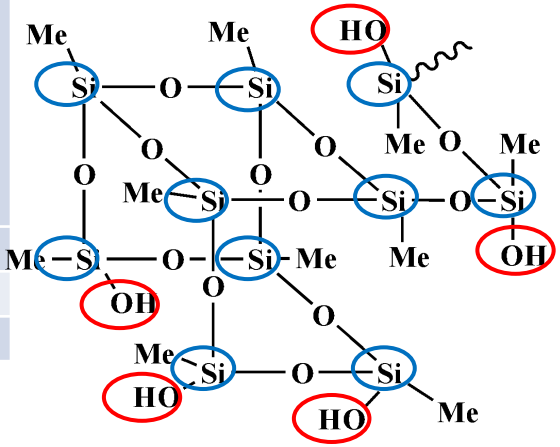




Кривые ГПХ продуктов гидролиза $MeSi(OEt)_3$ в угольной кислоте (1) и при повышенном давлении без CO2 (2)

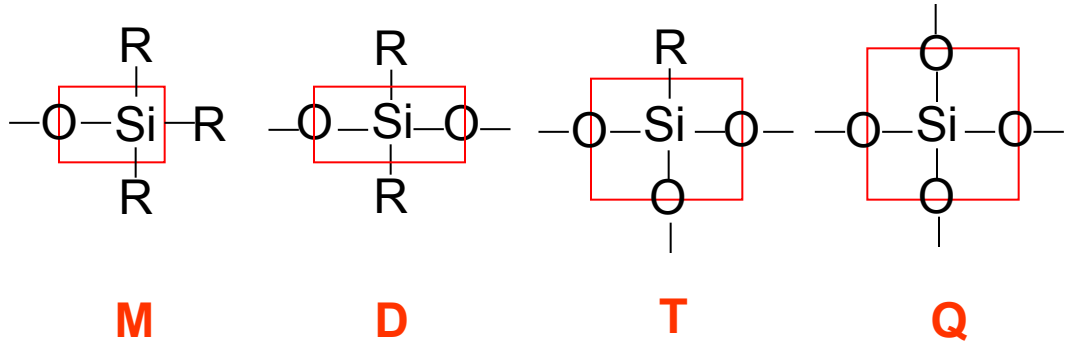
Без угольной кислоты при повышенном давлении

№	Hydrolysis conditions			Product properties				
	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	content of gel in product, %	Content in soluble product,%		M_p
						OH-групп	AlkO-групп	
2	130	180	-	11	1,5	-	-	-
3	85	180	+	100	0	10.8	2.3	1000
5	180	60	-	100	17	13.3	4.9	750



MQ смолы

звено



M **D** **T** **Q**

The first mention of the synthesis and application of the MQ copolymers can be found in patent literature
mid 40-ies.

F.J. Norton. U.S. Pat.2,412,470. 1946; J.F. Hyde. U.S. Pat.2,441,320. 1948

"MQ resins are the best examples of commercial hybrid organic-inorganic materials with nanoscale dimensions".

B.Arkles."Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials" MRS Bulletin. 2001. p.402-407

I. $SiCl_4 + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{H_2O}$

U.S. Pat.2,412,470. 1946; U.S. Pat.2,441,320. 1948

$Si(OEt)_4 + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow{H_2O}$

Pat. RU2088603, 27.08.1997

$Si(OEt)_4 + (CH_3)_3SiOEt \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$

U.S. Pat.5,070,175. 1991; U.S. Pat.4,707,531. 1987

$Si(OEt)_4 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \xrightarrow{H_2O,\ H^+}$

J. Appl. Polym. Sci. 1998. V.70. p.1753-1757
Eur. Pat. 0529547A1. 1993

$$\rightarrow [SiO_2][SiO_{1.5}(OH)][(CH_3)_3SiO_{0.5}]$$

II. $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-R + H-\overset{|}{Si}- \xrightarrow{B(C_6F_5)_3} -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + R-H$

Macromolecules. 2005. 38. p.1061-1063; Macromolecules. 2008. 41. p.7352-7358; J. Am. Chem. Soc. 2008. 130. 32-33

Варианты общих схем получения MQ-смол поликонденсацией алкоксисиланов в активной среде

I. $Si(OEt)_4 + (CH_3)_3SiOMe \xrightarrow[\text{- } CH_3COOR \text{ - ROH}]{CH_3COOH}$

II. $Si(OEt)_4 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3COOH,\ cat.}$

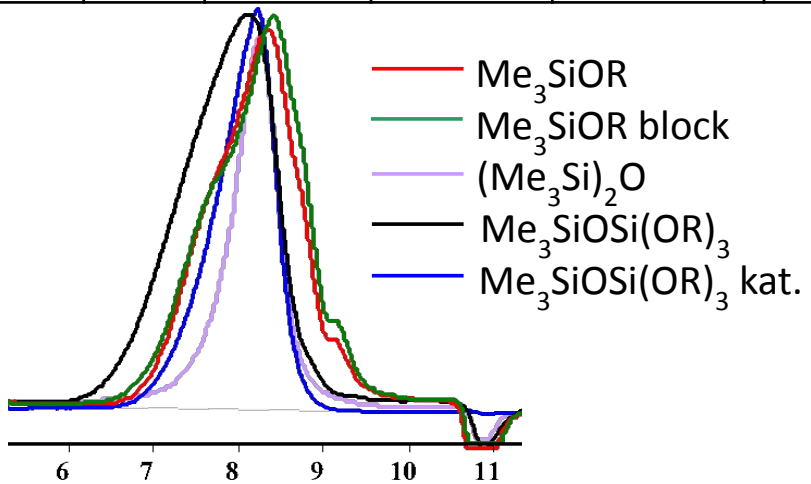
$$\left[SiO_2\right]_n\left[\underset{\underset{OH}{|}}{SiO_{1,5}}\right]_m\left[(CH_3)_3SiO_{0,5}\right]_k$$

Обработка MQ – полимеров (реакция блокирования)

$$\left[SiO_2\right]_n\left[\underset{\underset{OH}{|}}{SiO_{1,5}}\right]_m\left[(CH_3)_3SiO_{0,5}\right]_k \xrightarrow{Vin(CH_3)_2SiCl,\ Py} \left[SiO_2\right]_n\left[\underset{\underset{OSi(CH_3)_2Vin}{|}}{SiO_{1,5}}\right]_m\left[(CH_3)_3SiO_{0,5}\right]_k$$

Варианты получения MQ-смол при соотношении M:Q=1:1 в активной среде

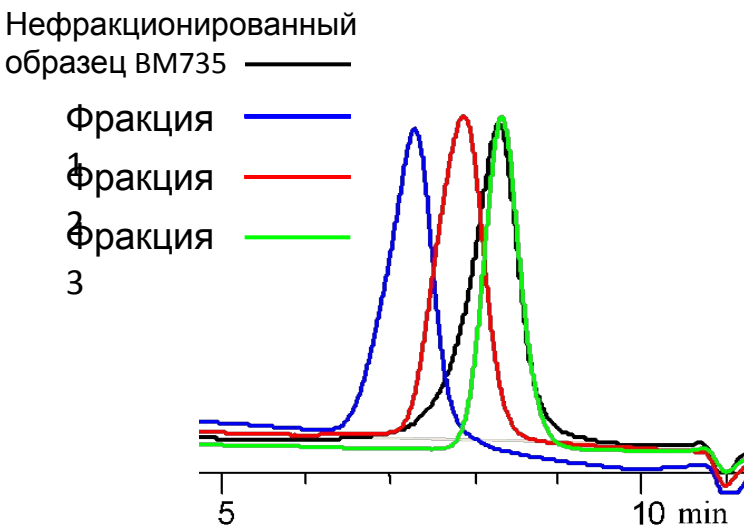
Образец	ОН группы, %масс.	ММ, ГПХ	Выход, %	Остаточные OR-группы, %масс.	Данные элементного анализа		
					C, % Найдено / Вычисл.	H, % Найдено / Вычисл.	Si, % Найдено / Вычисл.
$Si(OEt)_4$ + Me_3SiOMe	2,26	3500	84.1	0.3	24,72/ 25,505	6,33 / 6,42	39,13 / 39,76
$Si(OEt)_4$ + Me_3SiOMe block	2.7	3500	80.4	0.2	25,74/ 25,505	6,62 / 6,42	40,44/ 39,76
2 $Si(OEt)_4$ + $(Me_3Si)_2O$ kat.	0,97	1500	98,8	0	25,34/ 25,505	6,46 / 6,42	40,70 / 39,76
$Me_3SiOSi(OEt)_3$	2,7	3500	94,3	0.2	24,24/ 25,505	6,54 / 6,42	39,62 / 39,76
$Me_3SiOSi(OEt)_3$ kat.	1,4	1700	98,3	0	25,76/ 25,505	6,58 / 6,42	40,62 / 39,76



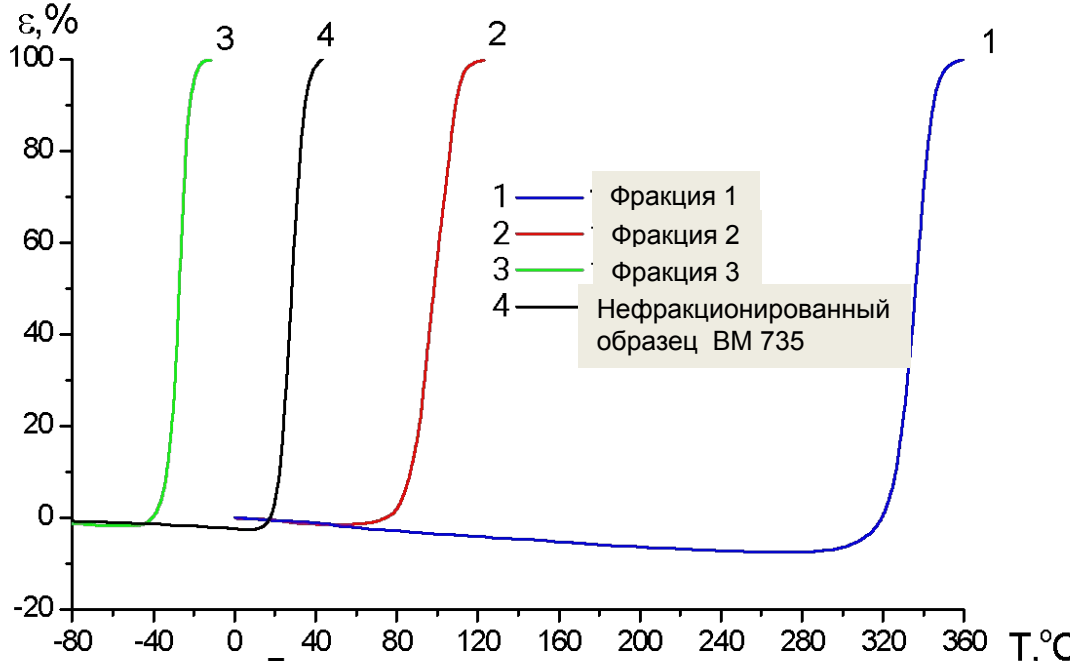
ГПХ-кривые блокированных MQ- полимеров, толуол

Результаты фракционирования MQ смол (M:Q=1:1)

$$2\ Si(OEt)_4 + (Me_3Si)_2O \xrightarrow{kat.} [SiO_2]_2\ [Me_3SiO_{0,5}]_2$$



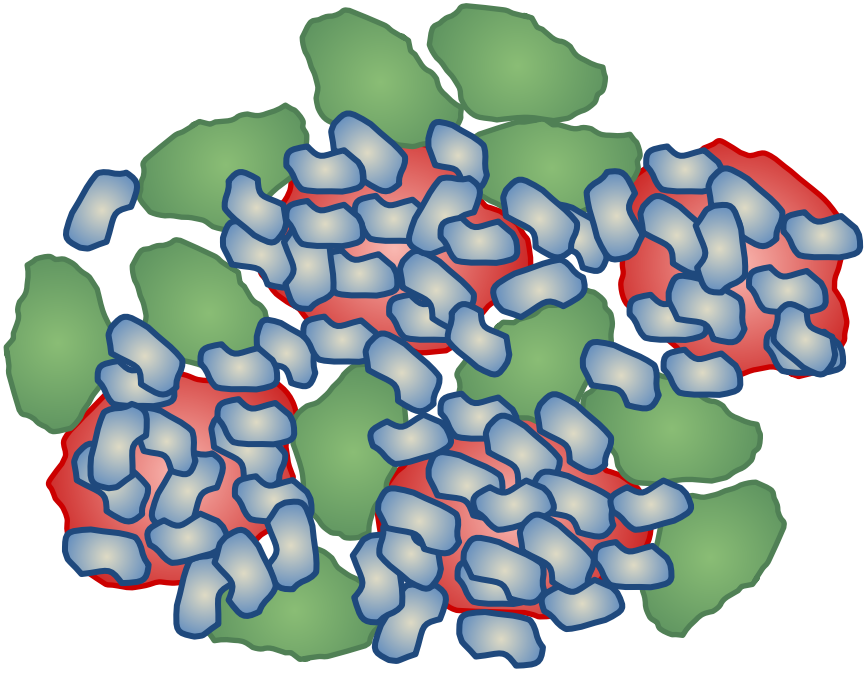
ГПХ-кривые MQ-смол, толуол 75kD



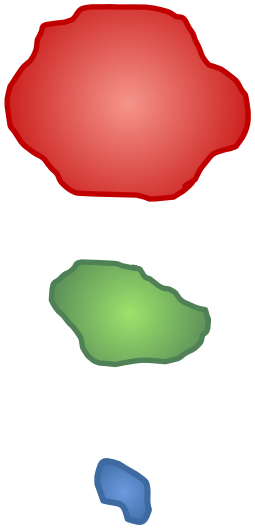
Данные метода термомеханики

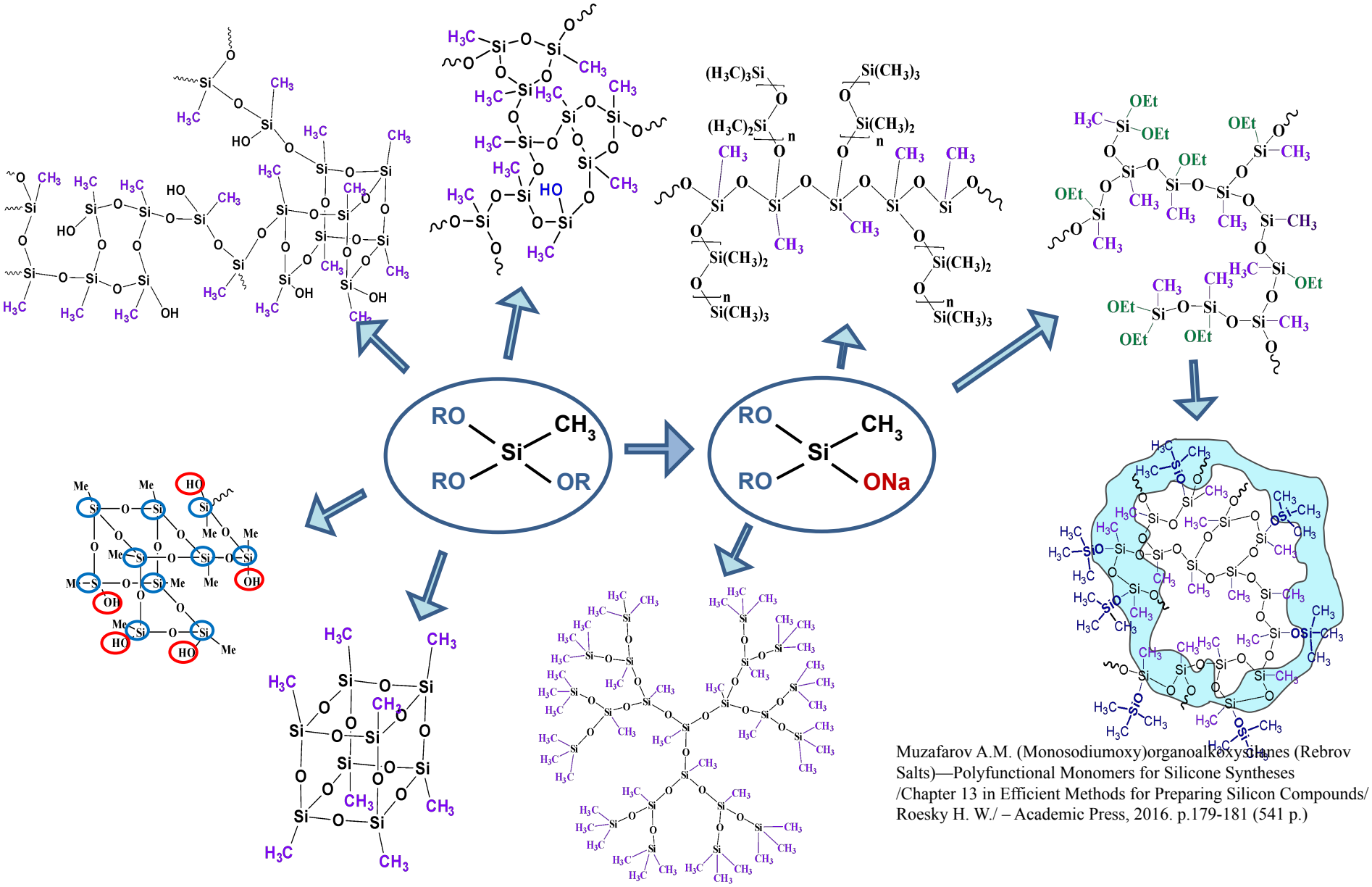
Образец	Выход фракции, %	T_g, °C	ММ, ГПХ	Данные элементного анализа					
				C, %		H, %		Si, %	
				Теор.	Практ.	Теор.	Практ.	Теор.	Практ.
BM735 нефракц.		30	1500	25,505	25,34	6,42	6,46	39,76	40,70
BM735 фр.1	11,07	335	5400		23,49		5,57		40,35
BM735 фр.2	38,74	100	2700		25,67		6,53		39,80
BM735 фр.3	50,19	-27	1500		28,48		7,04		38,76

MQ-сополимеры – молекулярные композиты



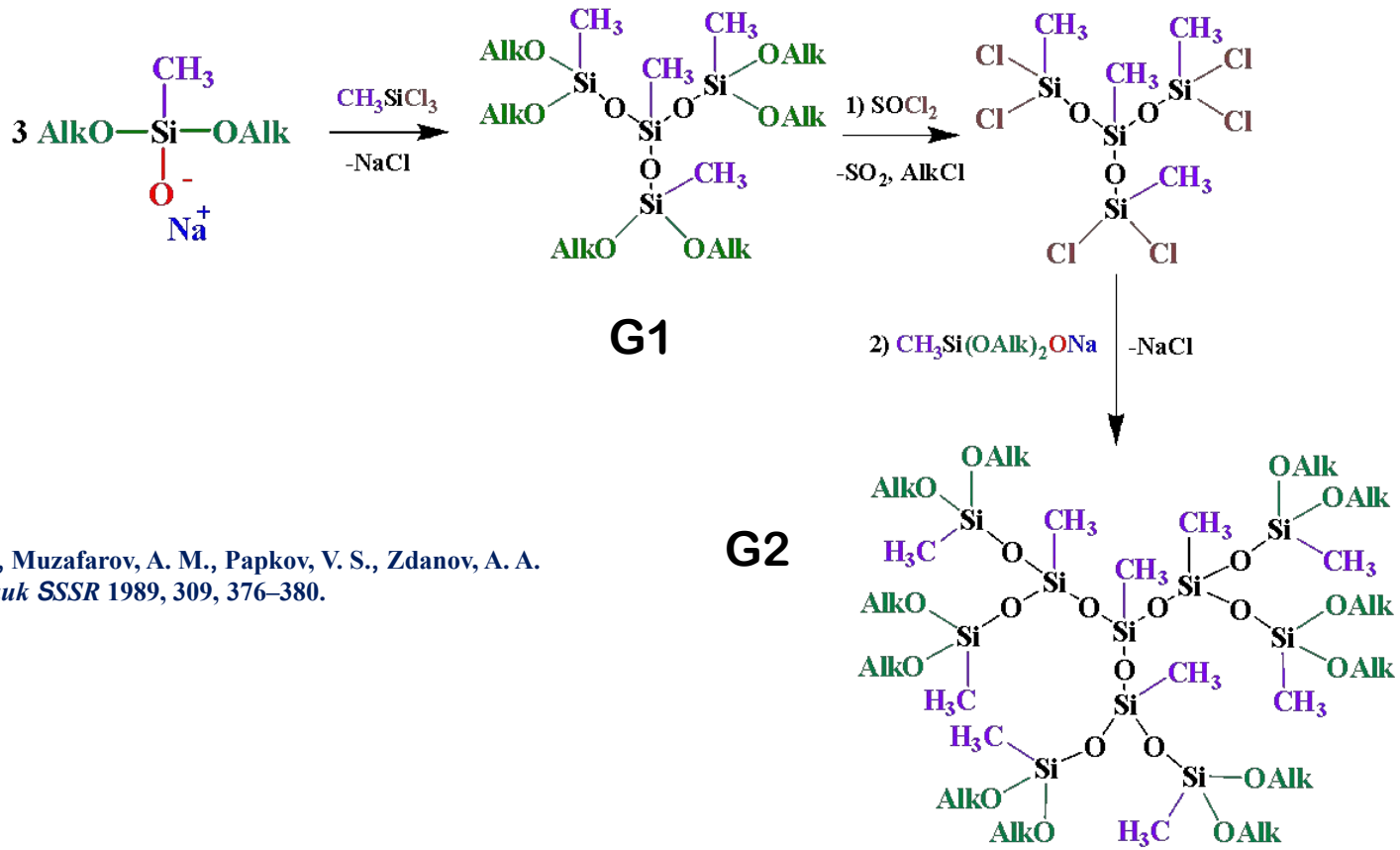
Различные фракции MQ-макромолекулы:





Muzafarov A.M. (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts)—Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses /Chapter 13 in Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds/ Roesky H. W./ – Academic Press, 2016. p.179-181 (541 p.)

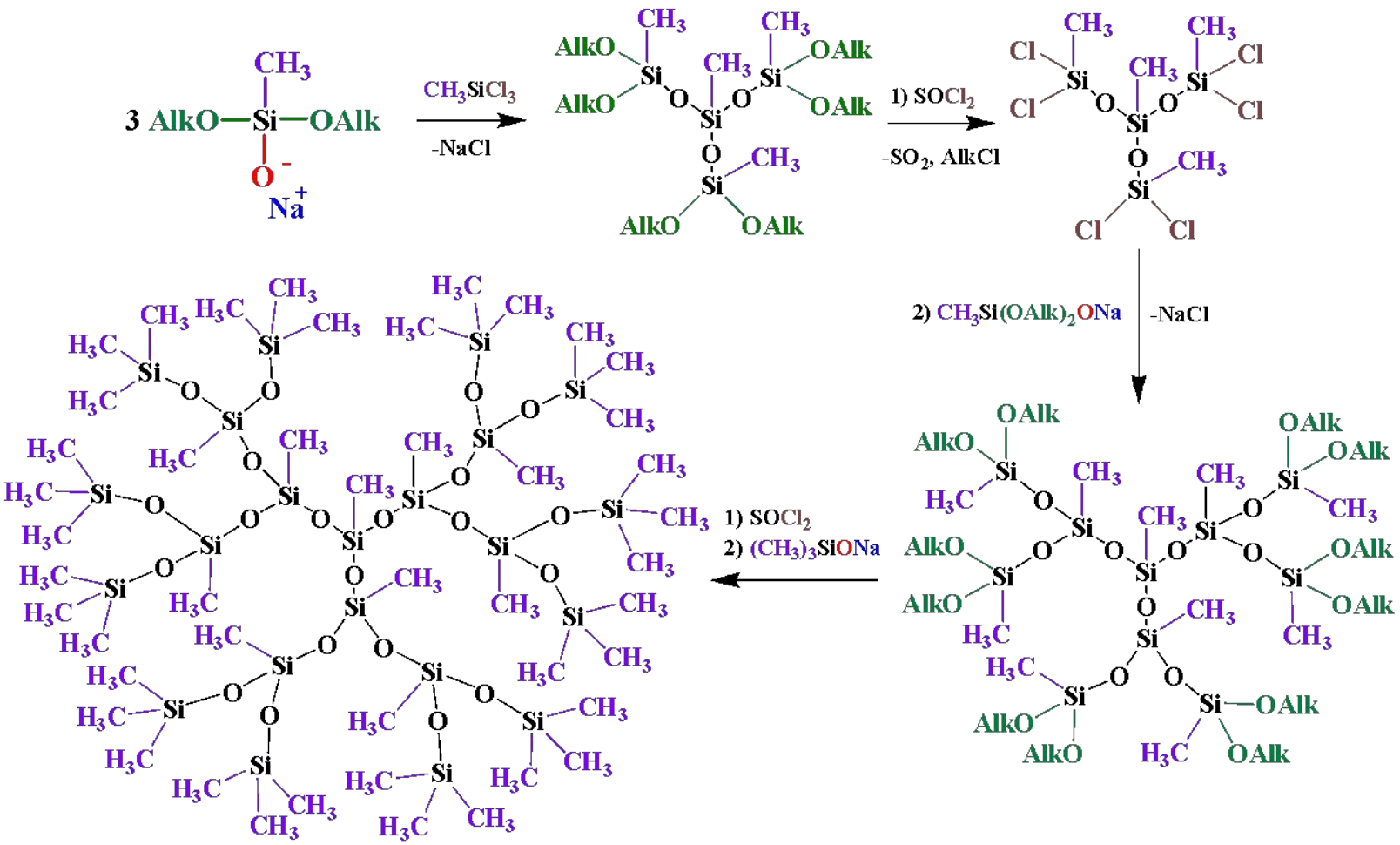
Synthesis of methylsilsesquioxane dendrimers



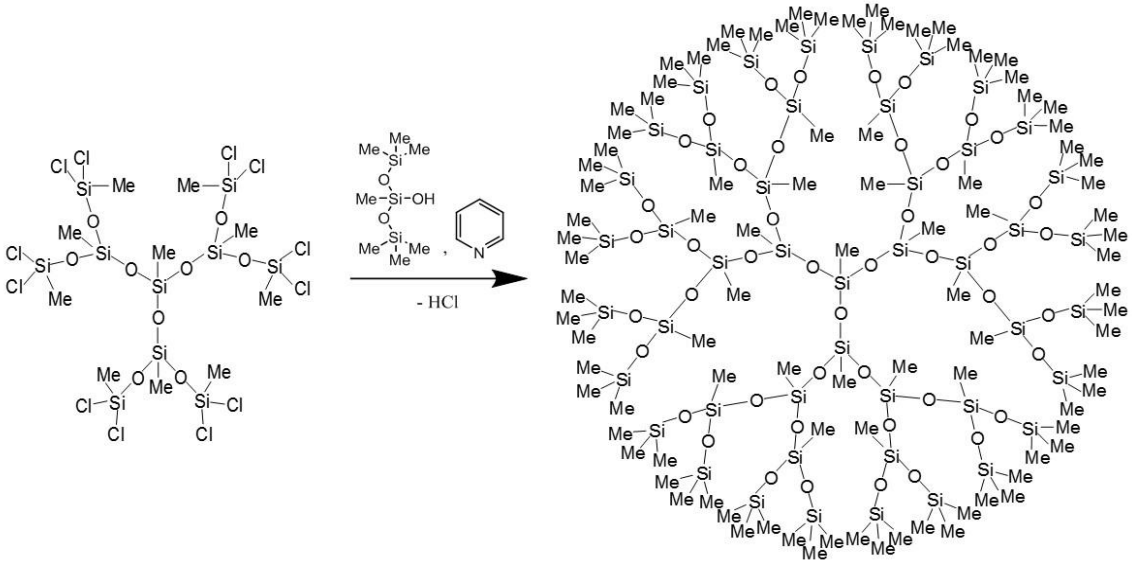
and so on until G6

Rebrov, E. A., Muzafarov, A. M., Papkov, V. S., Zdanov, A. A.
Dokl Akad Nauk SSSR 1989, 309, 376–380.

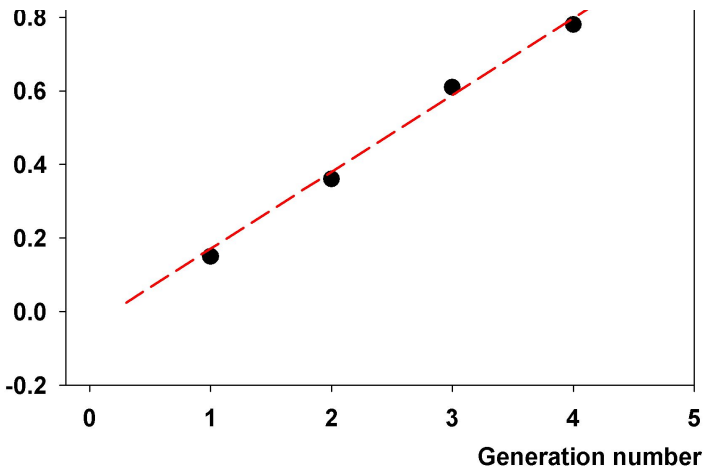
Synthesis of non-functional methylsilsesquioxane dendrimers



Synthesis of non-functional methylsilsesquioxane dendrimers



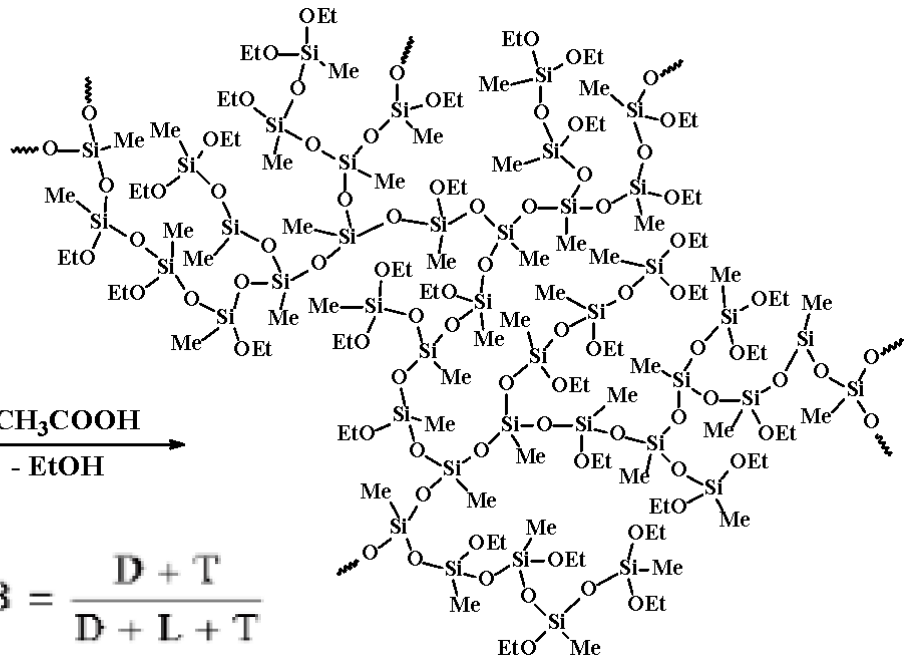
G4



sample	d_4^{25}, g/cm^3	Ea, kJ/mol
G1	0.9477	16.2
G2	0.9732	20.8
G3	1.0167	23
G4	1.0394	27

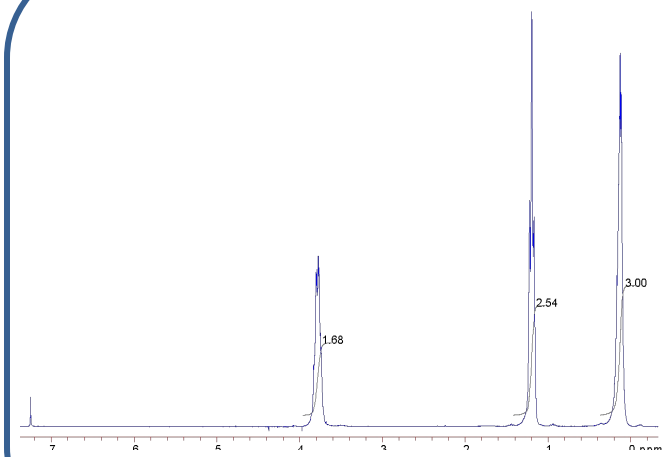
Dependence of the averaged radii of gyration of siloxane dendrimers with trimethylsilyl terminal groups on the generation number. For all samples, $sR_g < 1.0$. (SAXS data)

Synthesis of hyperbranched polymethylsilsesquioxanes

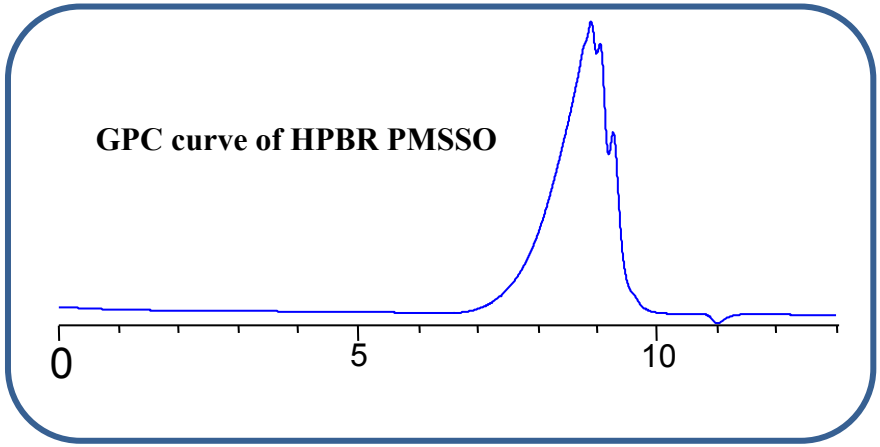


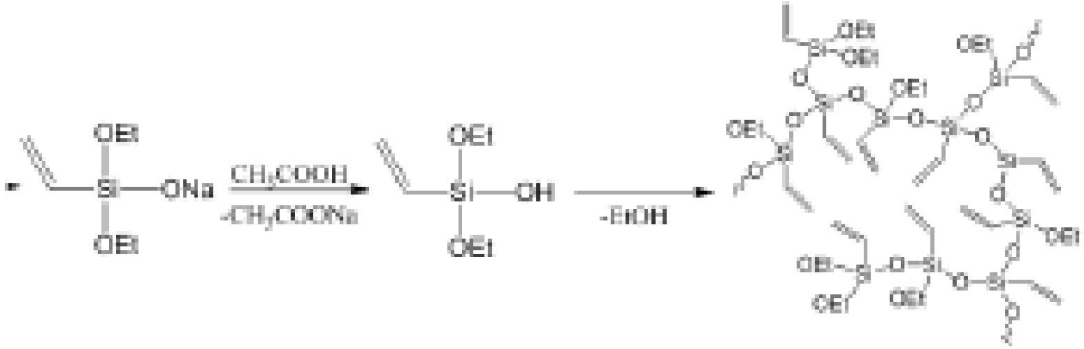
$$MeSi(OEt)_3 \xrightarrow{NaOH} NaOSi(OEt)_2Me \xrightarrow[-\,EtOH]{CH_3COOH}$$

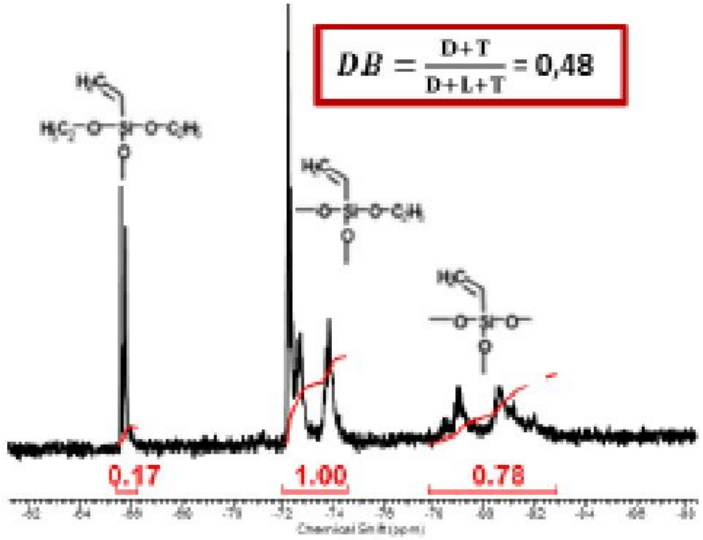
$$DB = \frac{D + T}{D + L + T}$$



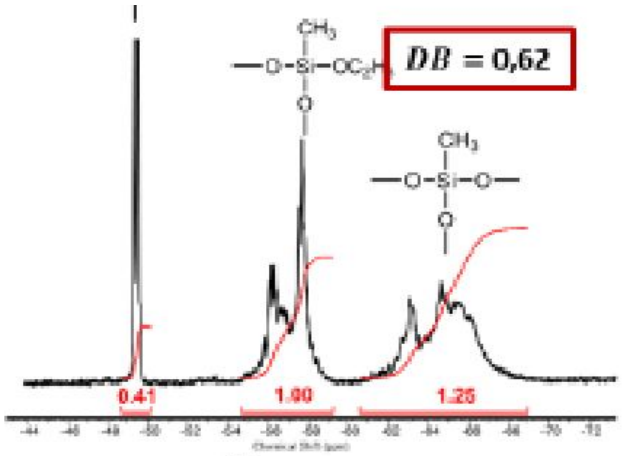
NMR spectra of polycondensation AB2 monomer



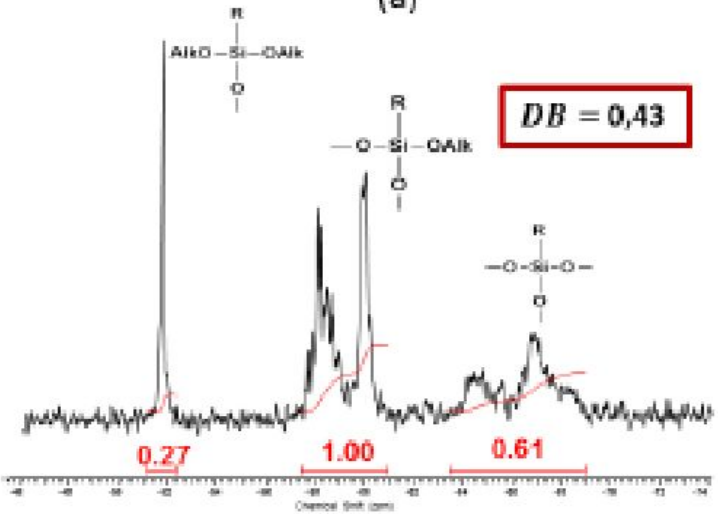

OEt
ONa
OEt
CH_3COOH
$-CH_3COONa$
OEt
OH
OEt
-EtOH


$DB = \frac{D+T}{D+L+T} = 0{,}48$
0.17
1.00
0.78

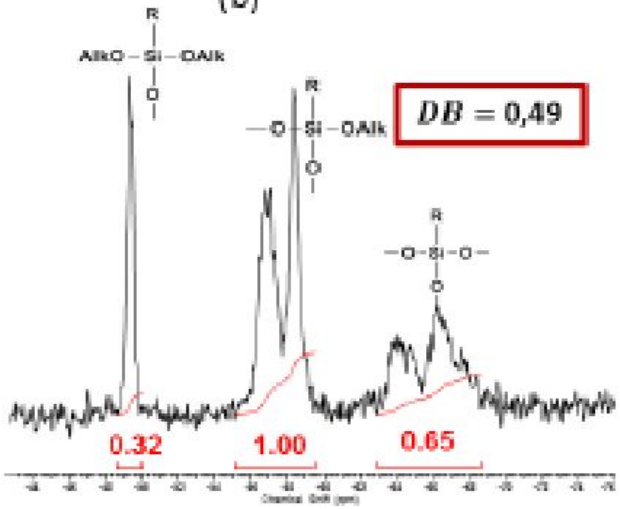
(a)


$DB = 0{,}62$
0.41
1.00
1.26

(b)

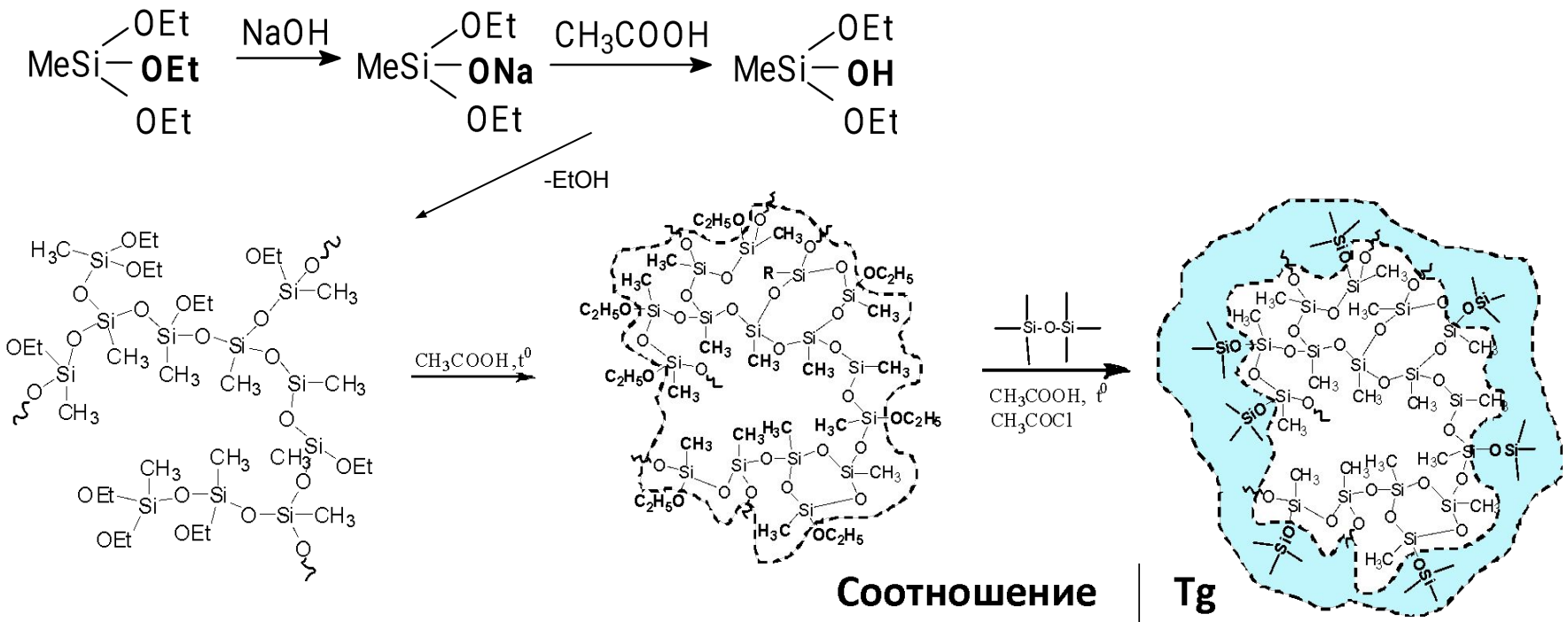

$DB = 0{,}43$
0.27
1.00
0.61

(c)


$DB = 0{,}49$
0.32
1.00
0.65

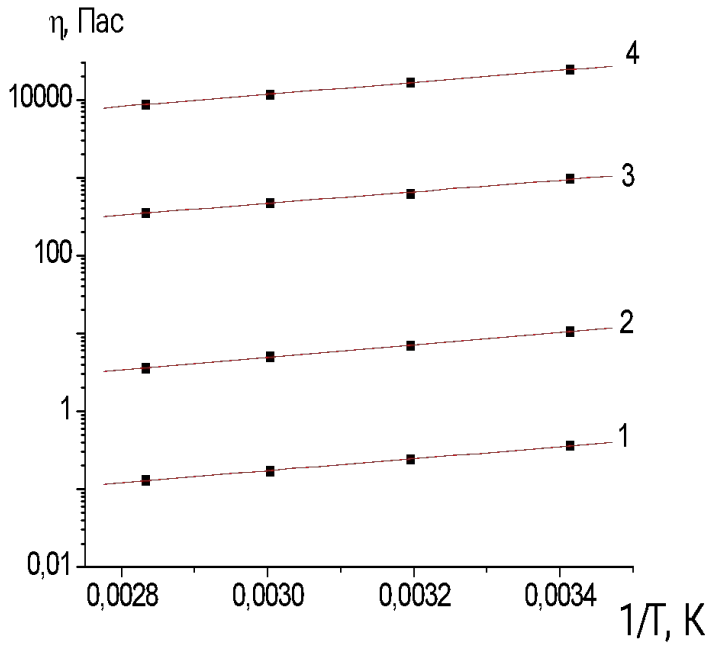
(d)

Polymethylsilsesquioxane nanogels with a core-shell molecular structure

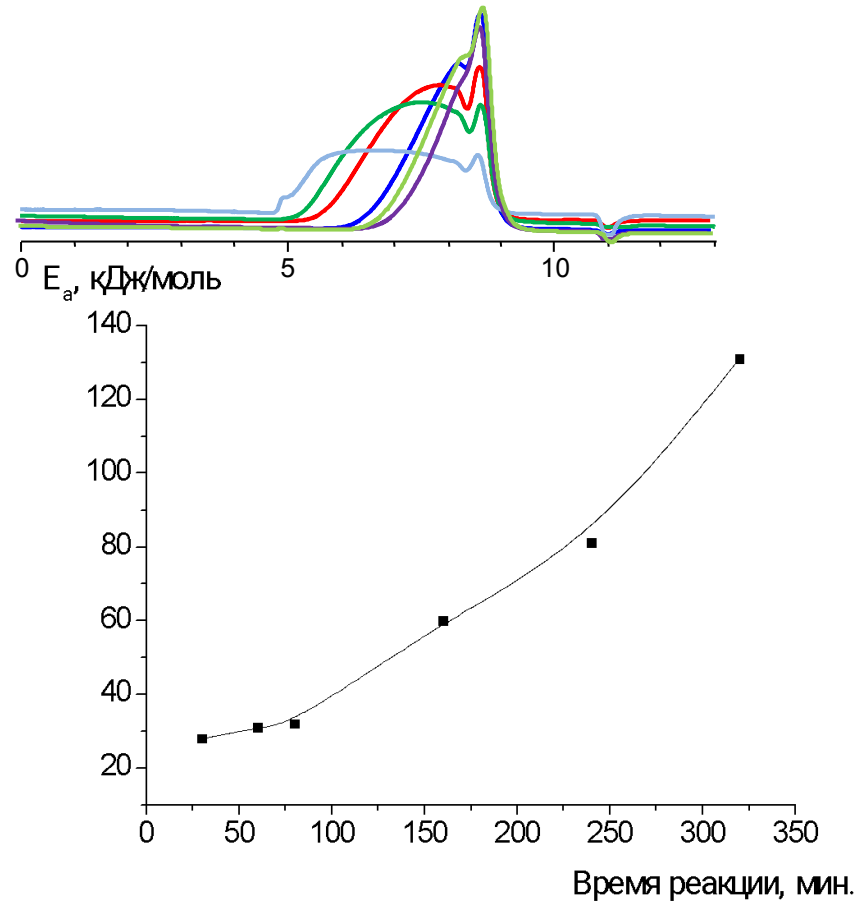


Соотношение $MeSiO_{1,5}/Me_3SiO$	Tg °C
6.6/3	-77
7.8/3	-51
9.3/3	-30
10.2/3	-7

Comparison of activation energy of viscous flow of PMS and PMSSO nanogels



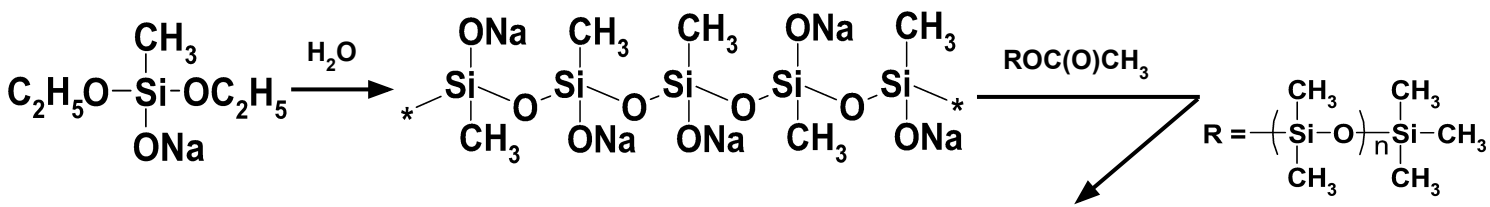
Temperature dependences of viscosity of PMS with various MM: 1-PMS-350, 2-10000, 3 – 100000, 4-1000000.

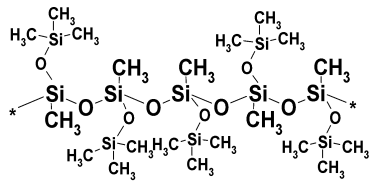


Activation energy of viscous flow of PMSSO nanogels vs reaction time

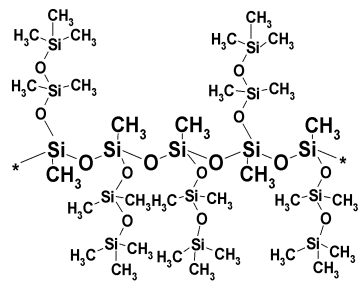
Activation energy of viscous flow = 15 kJ/mol for all PMS samples

COMB-LIKE POLYMETHYLSILSESQUIOXANE

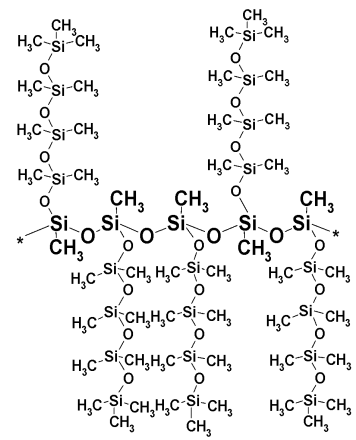




Si1

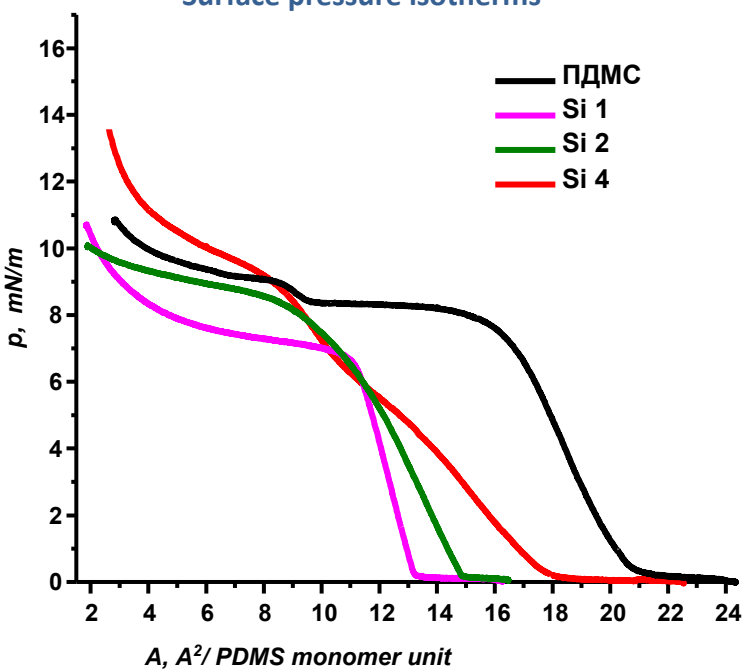


Si2



Si4

Surface pressure isotherms



Sample	T_g, K	T_c, K	[η], dL/g	Per unit area, Å^2	Contractility, m/mN
PDMS	150	218	0.266	20.9	0.027
Si1	183	-	0.045	13.2	0.023
Si2	176	-	0.037	14.9	0.037
Si4	158	-	0.035	17.8	0.058

1. *Polymer Science Series C*. 2011. **53**(1). 48-60.
2. *Doklady Chemistry*. 2008. **419**(1). 70-73.