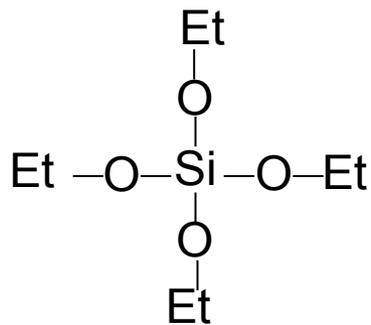


# **Полиметилсилсесквиоксаны. Современное состояние исследований**



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

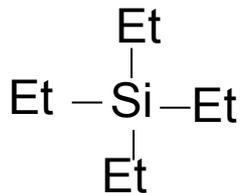
**С.н.с., к.х.н. Калинина А.А.**



татраэтоксисилан

1844

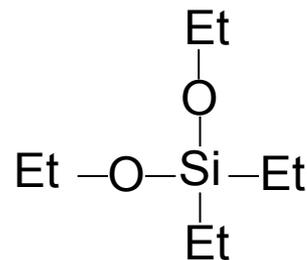
Ж. Эбельман



татраэтилсилан

1865

Ш. Фридель и Д. Крафтс



диэтилдиэтоксисилан

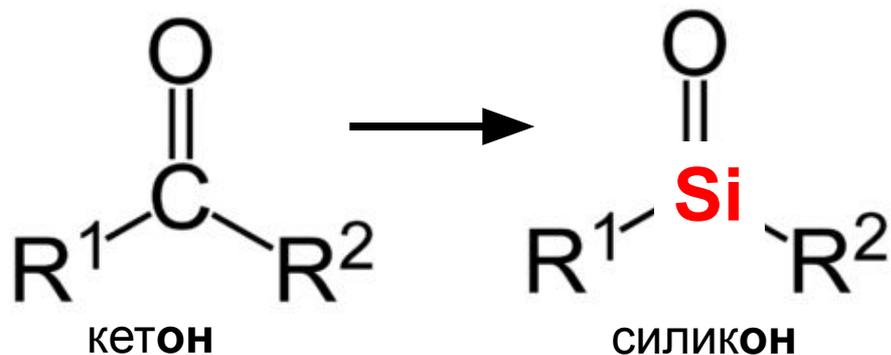
1872

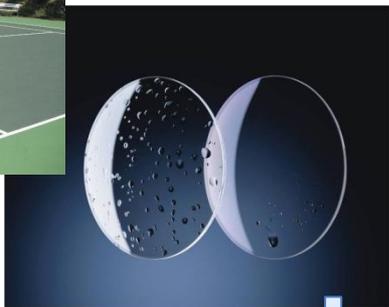
А. Ланденбург



гидролиз

олигодиетилсилоксан

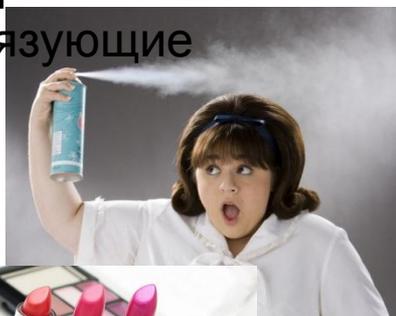




Покрyтия  
Различного назначения



Термостойкие  
связующие



Косметические  
КОМПОНЕНТЫ



Аэрогел  
и



Пеногасители



Ракетостроение



Силоксановая резина

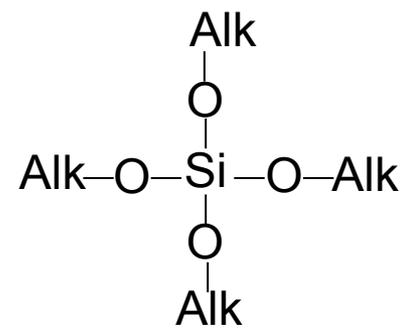
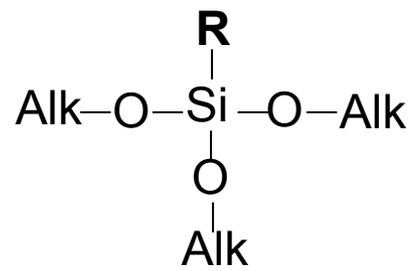
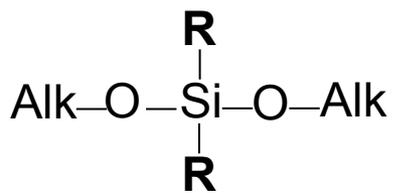
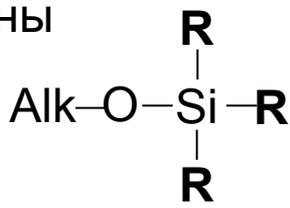


Клеи,  
чувствительные  
к давлению

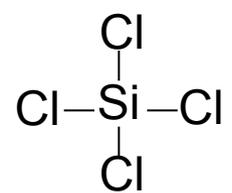
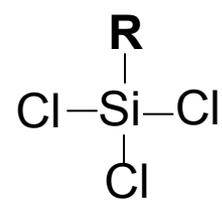
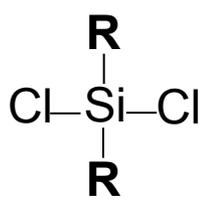
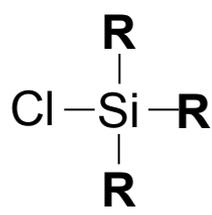


**Кузьма Андрианович Андрианов**

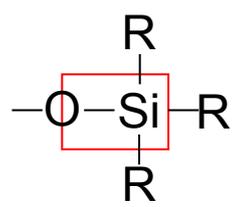
алкоксисиланы



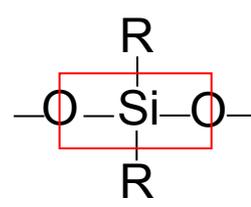
хлорсиланы



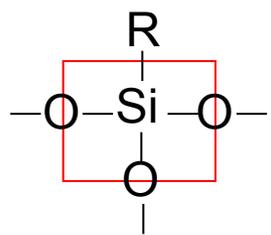
звено



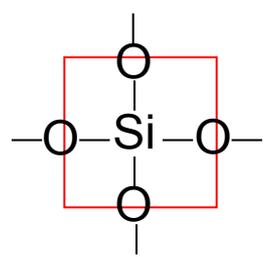
**M**



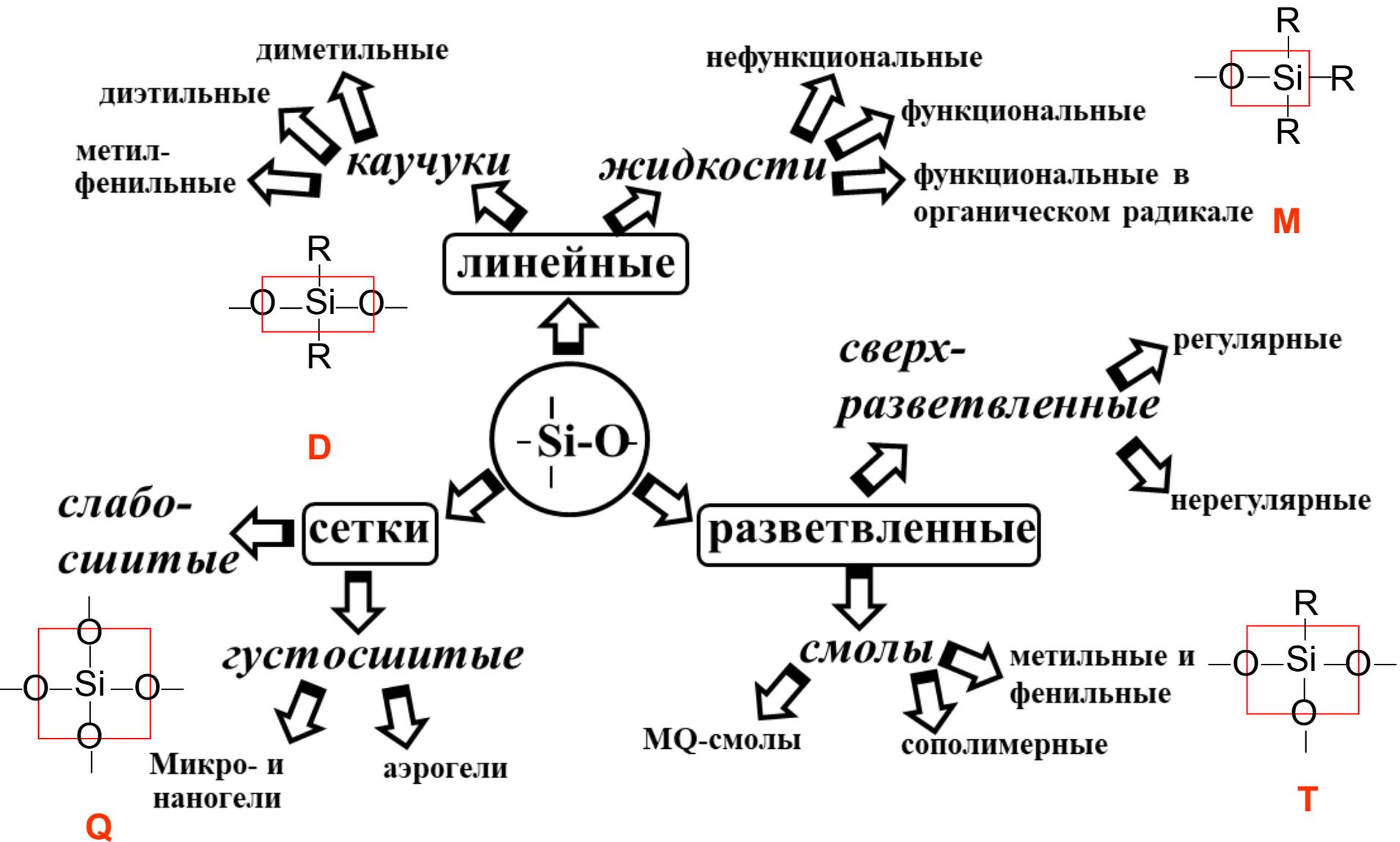
**D**



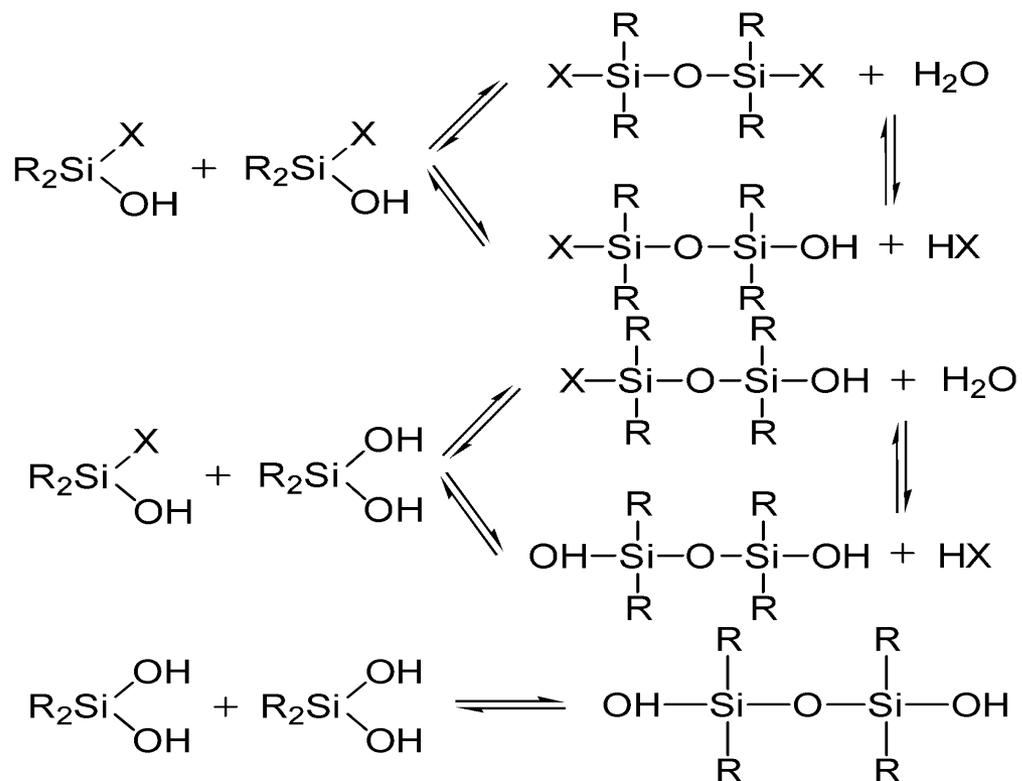
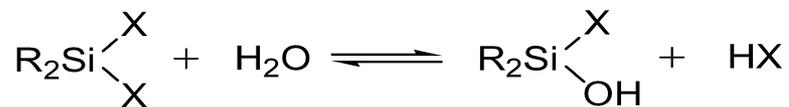
**T**



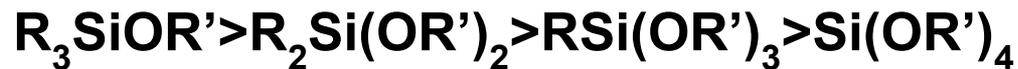
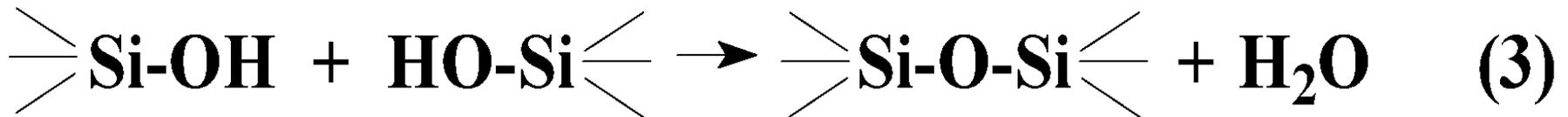
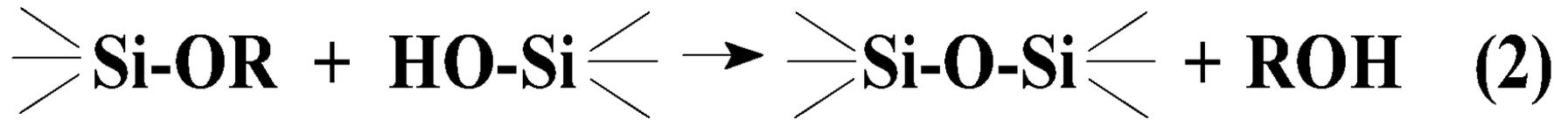
**Q**



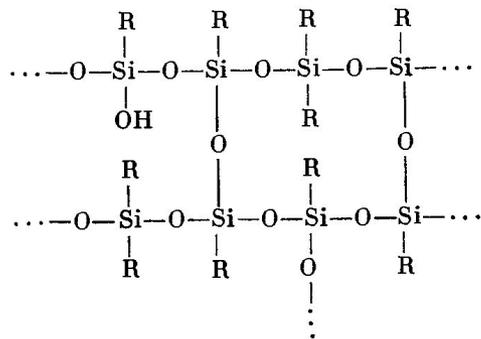
# Гидролитическая поликонденсация органохлорсианов



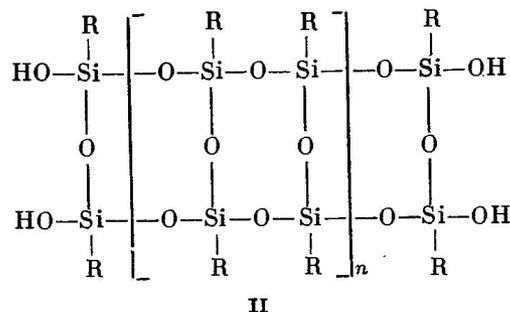
Иванов, П. В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов (обзор) / П. В. Иванов // ВМС (А). – 1995. - Т. 37, № 3. - С. 417 – 444.



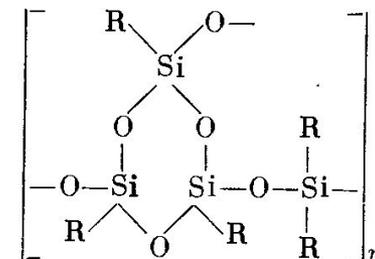
# Силиконовые смолы



I  
линейной



II  
лестничной



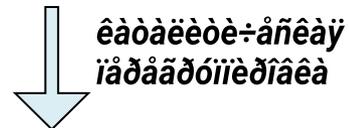
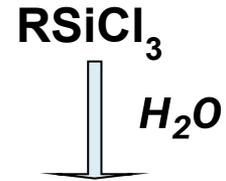
цикло-линейной

## структуры

### Применение:

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

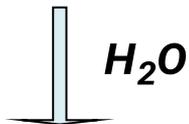
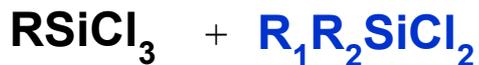
# Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков



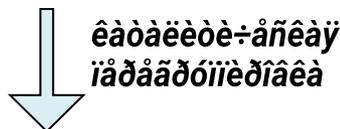
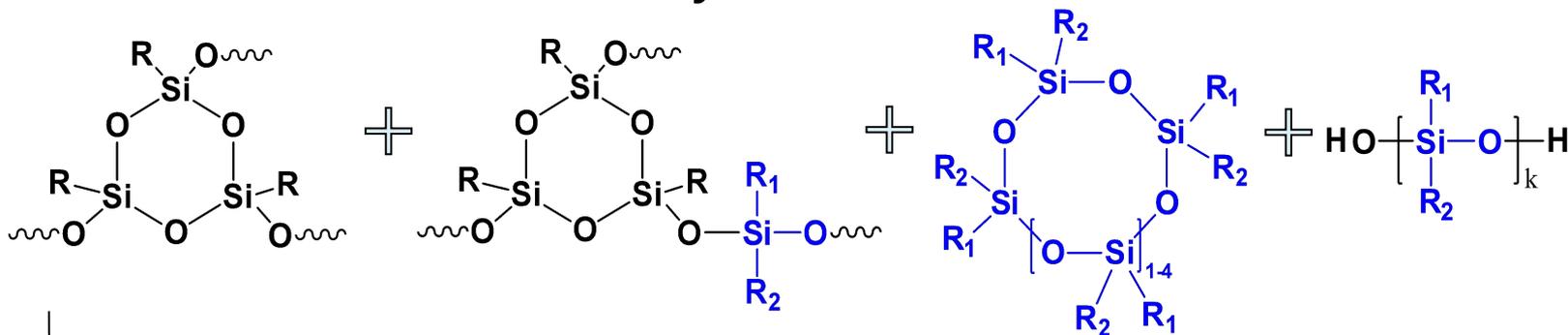
продукт с заданным набором свойств по ГОСТ или ТУ

Гелеобразование!!!

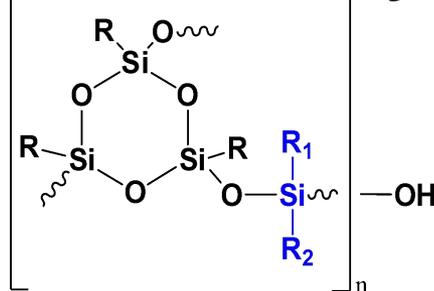
# Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков



íàíàíîðíàíàü ñíàñü îðíàóéòíâ

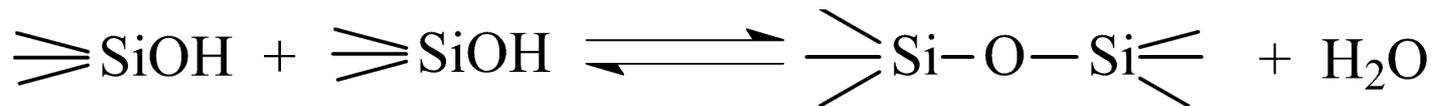
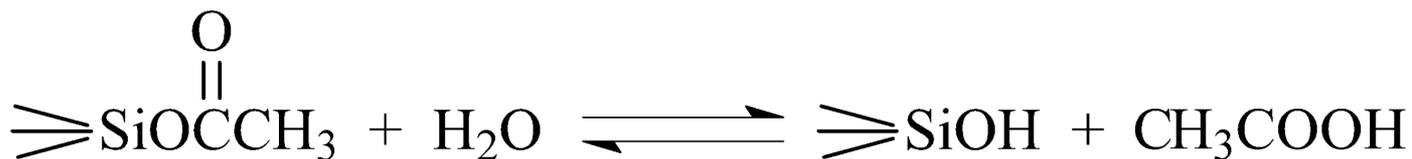
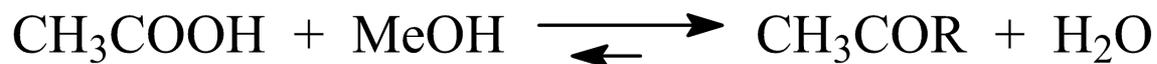
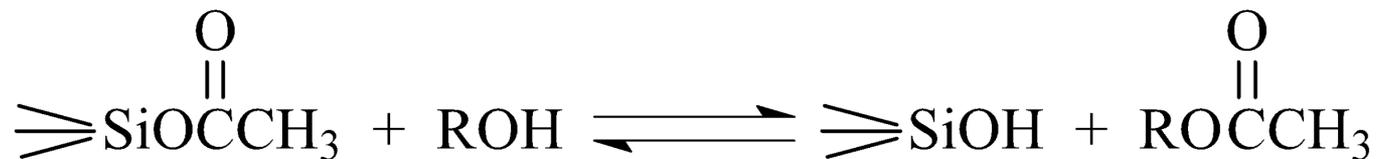


однородный по составу продукт

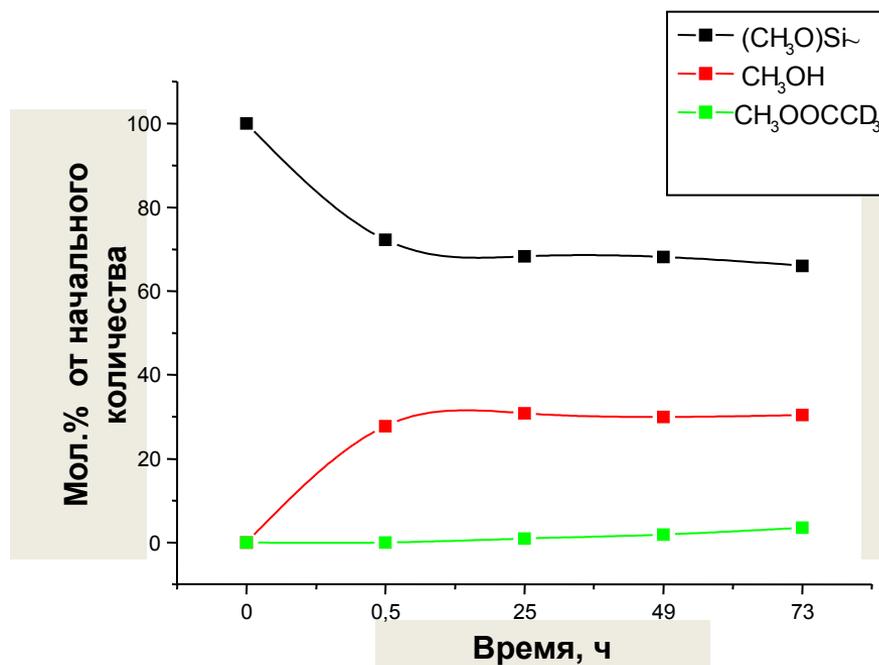
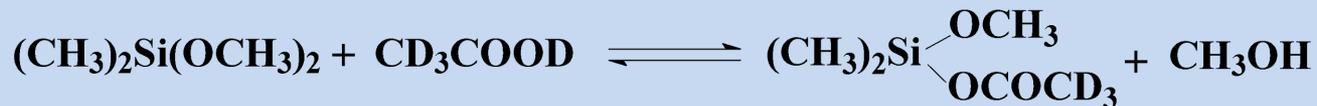


Л.М. Хананашвили. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.

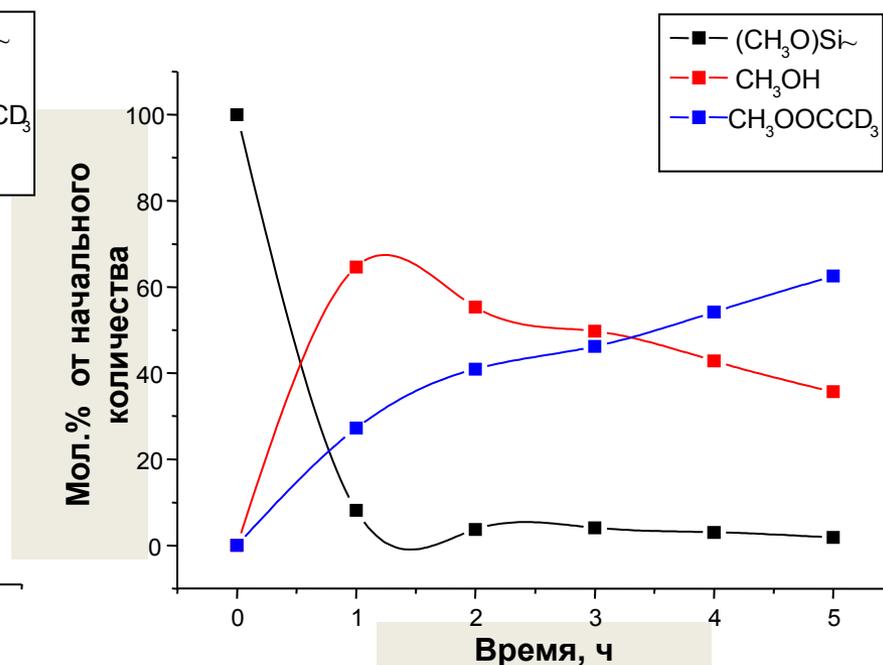
## Химические реакции, протекающие в процессе поликонденсации алкоксисиланов в уксусной кислоте (литературные данные)



# Концепция активной среды

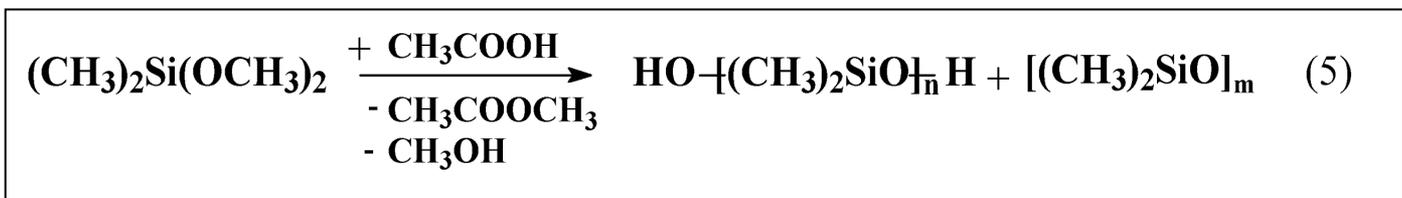
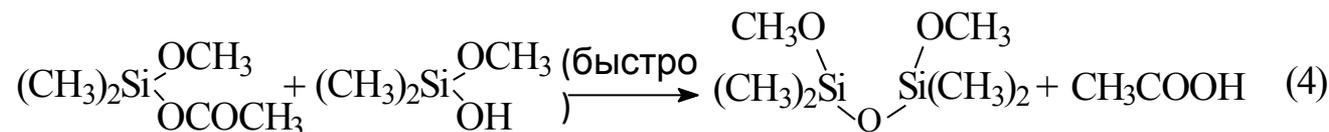
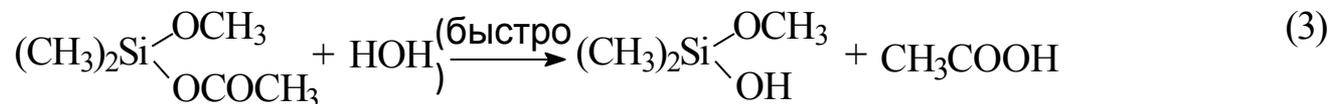
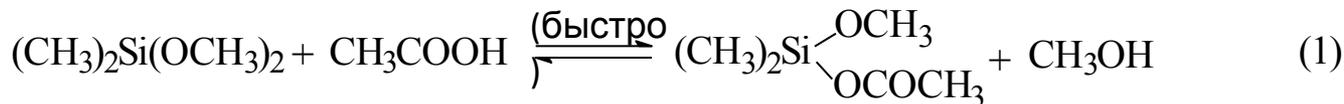


Зависимость концентрации компонентов в реакционной смеси от времени  
**Реакция при комнатной температуре**



Зависимость концентрации компонентов в реакционной смеси от времени  
**Реакция при 120°C**

## Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде:

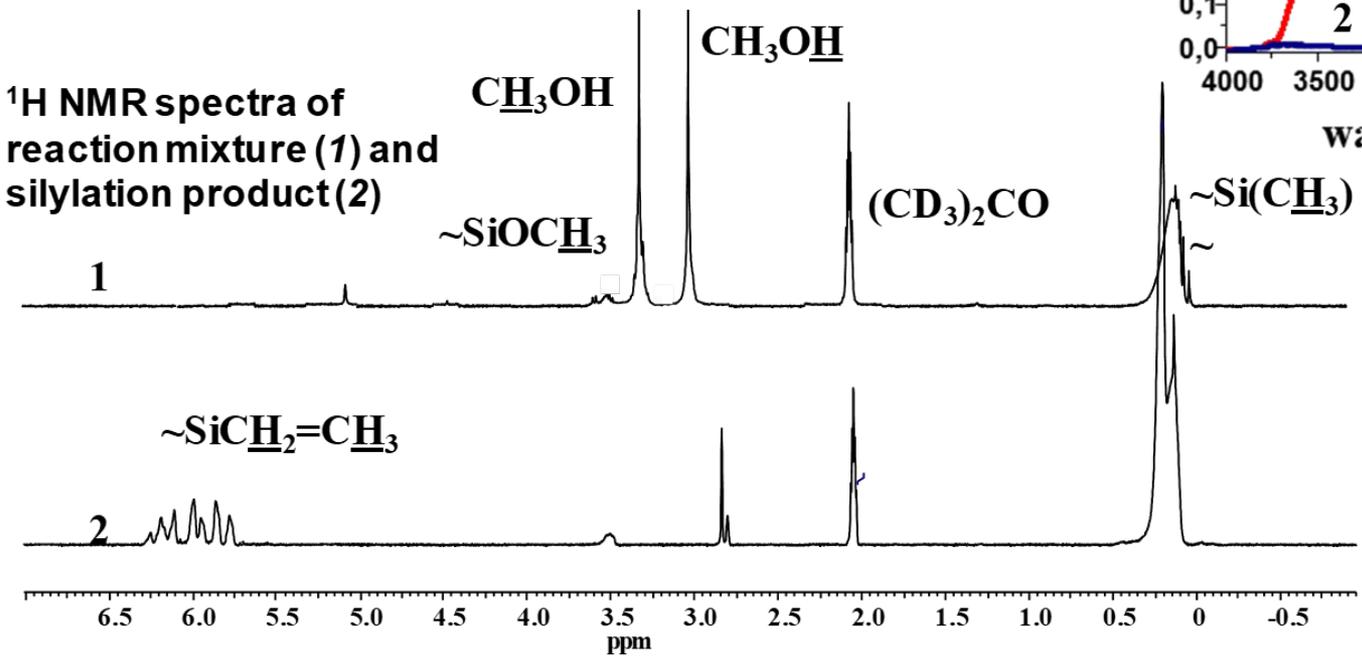
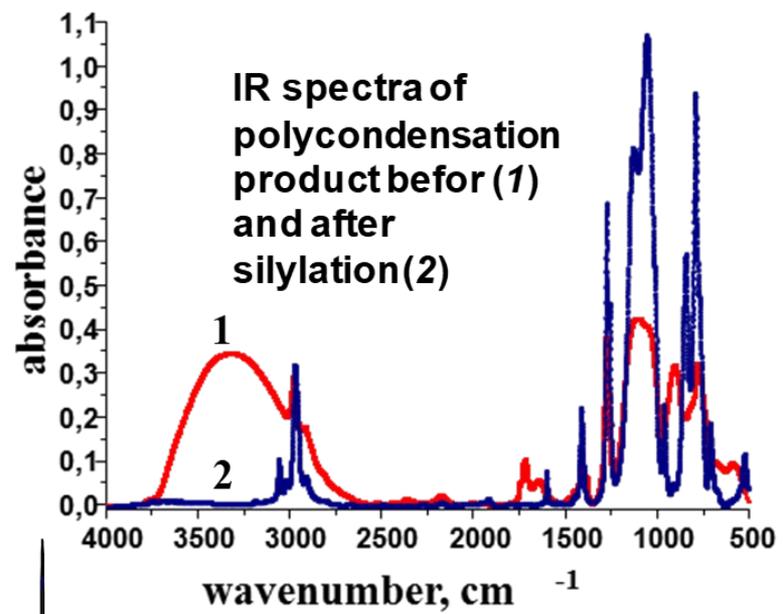
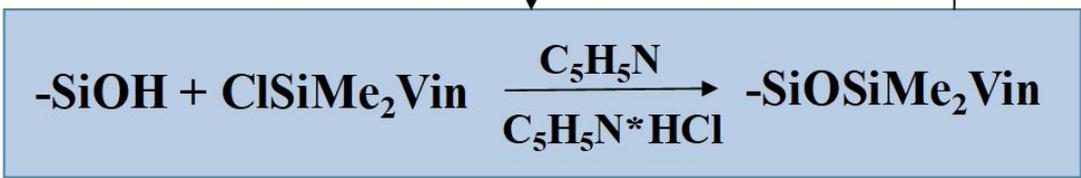


### Последовательность химических стадий конденсации бифункциональных органалкоксисиланов

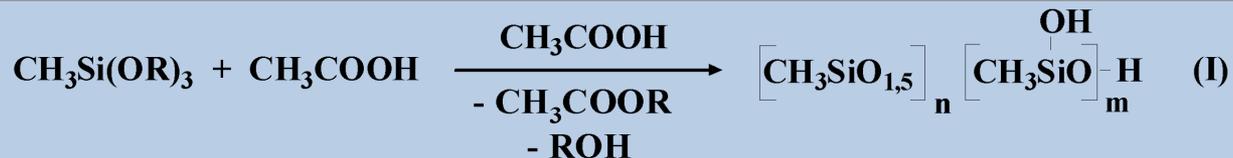
Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко, Е.А. Татарина, А.М. Музафаров

“Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов”

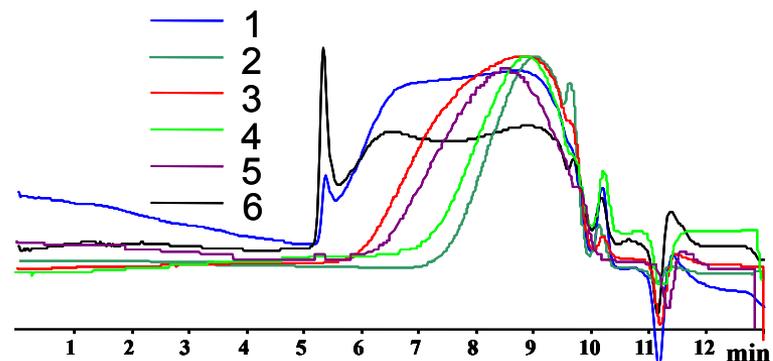
ДАН. 2009. Т.424. № 2. р.200-204



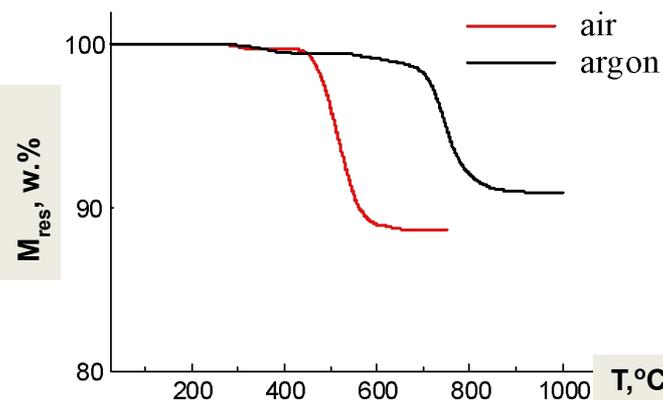
# Получение растворимых высокомолекулярных полиметилсилсесквиоксанов



Образец	ОН-группы, %масс.	Мол.масс *10 <sup>3</sup> , 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 ПМСО (Образцы 1-6) в толуоле 500kD

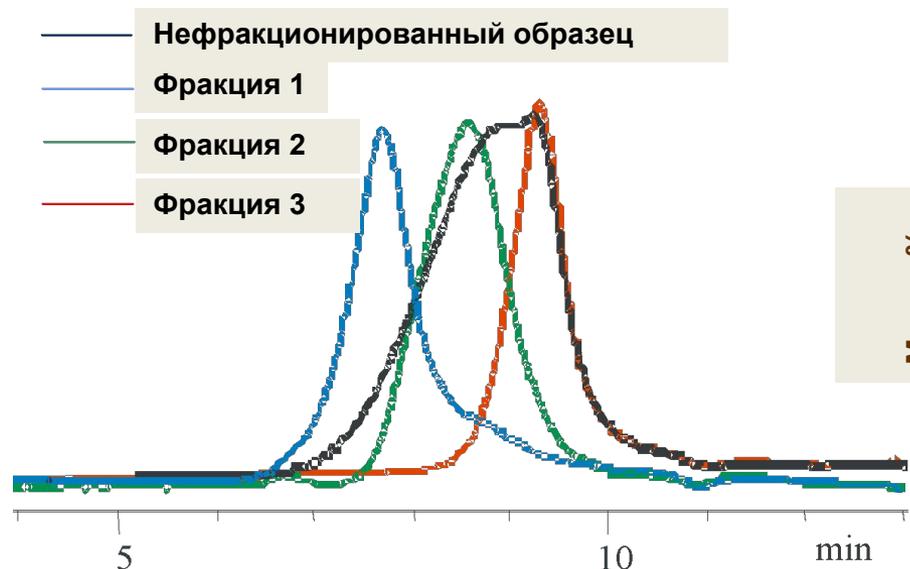
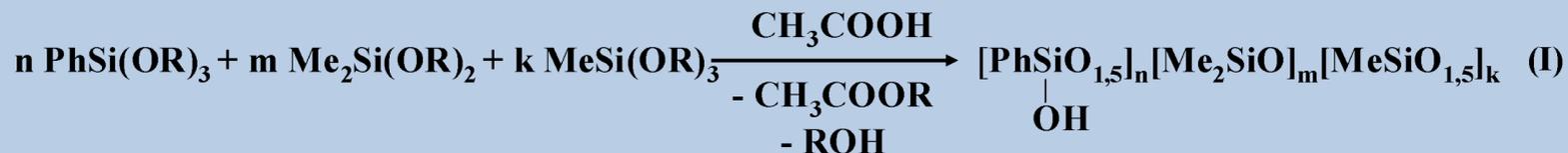


ТГА-кривые полученного ПМСО (скорость нагрева 10°C/min)

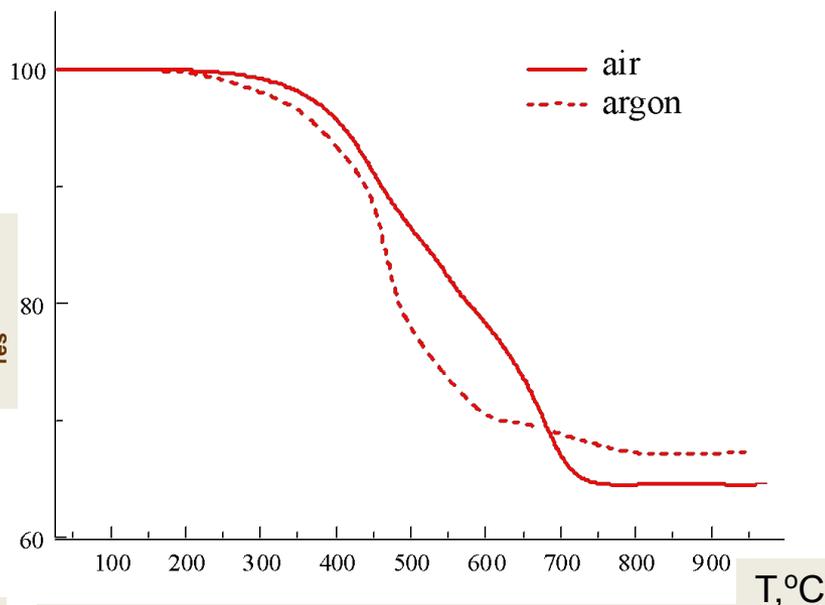
	relative productivity of the process	total process time	yield	residual functional groups
polymethylsilsesquioxane cohesive material (ISPM RAN)	5	20h	98%	OAlk-0% OH-3,6%
KO-928 (industrial counterpart)	1	42h	70-80 %	OAlk-5,6% OH-3,2%

# Получение сополимерных полиметилфенилсилоксанов

Общая схема процесса поликонденсации:

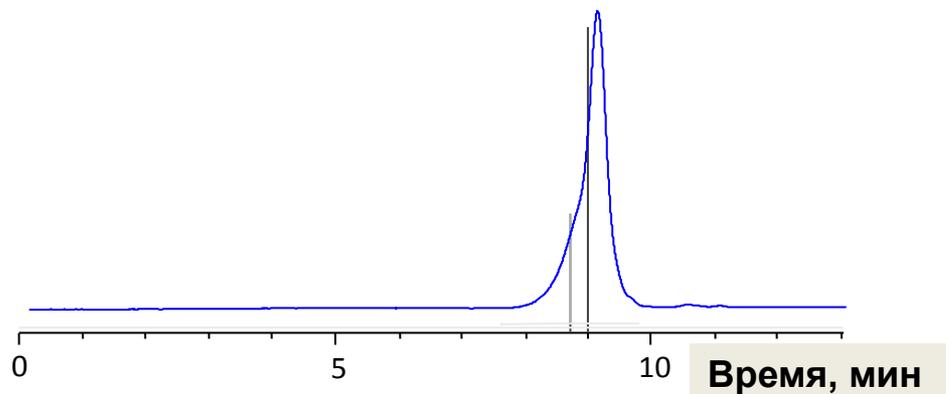
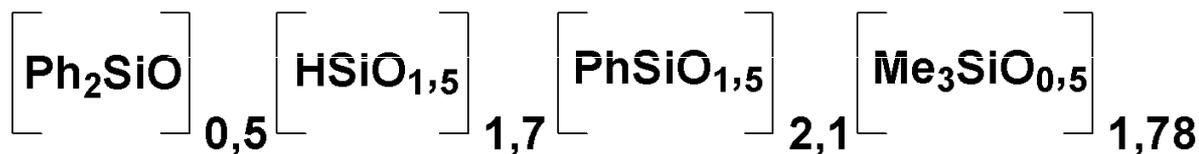
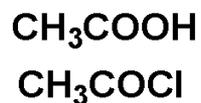


ГПХ-кривые блокированного полиметилфенилсилоксана и его фракций

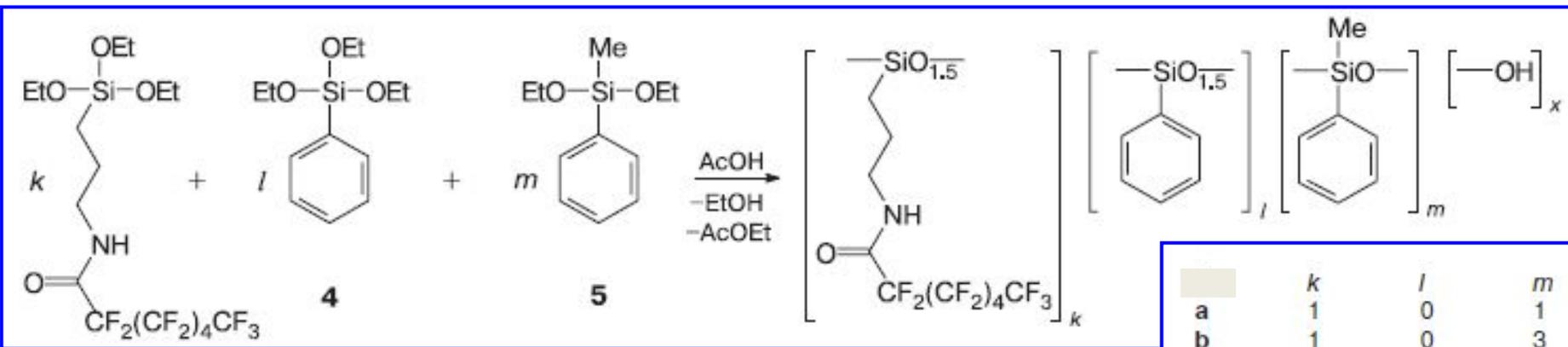


ТГА-кривые образца

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

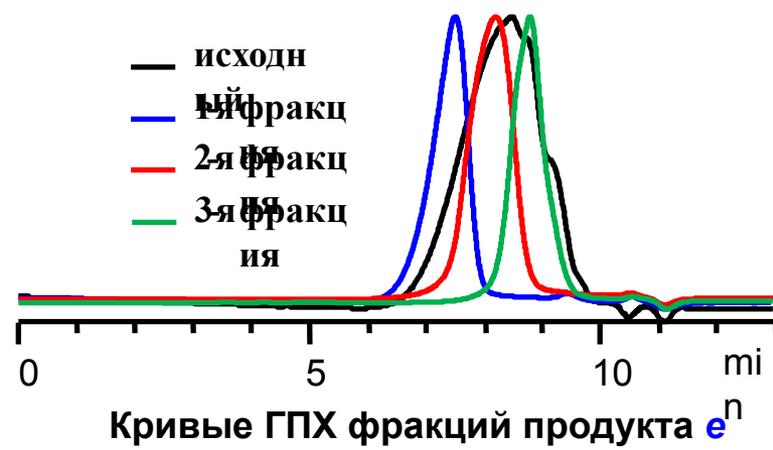


# Синтез фторсодержащих сополимеров в условиях активной среды



	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
a	1	0	1
b	1	0	3
c	1	2	0
d	1	1	1
e	1	2	2

Соотношение исходных компонентов в k:l:m	№ фракции	M <sub>p</sub> фракции (ГПХ, PSS)	Содержание элемента, % мас.				
			C	H	N	F	Si
1:2:2	1	4000	<u>42.23</u>	<u>3.62</u>	<u>1.36</u>	<u>23.26</u>	<u>13.65</u>
			43.81	3.37	25.02	<b>1.42</b>	14.23
	2	2000	<u>42.30</u>	<u>3.67</u>	<u>1.45</u>	<u>26.22</u>	<u>13.50</u>
			43.81	3.37	25.02	<b>1.42</b>	14.23
	3	1300	<u>44.35</u>	<u>4.01</u>	<u>1.22</u>	<u>22.30</u>	<u>14.76</u>
			43.81	3.37	25.02	<b>1.42</b>	14.23

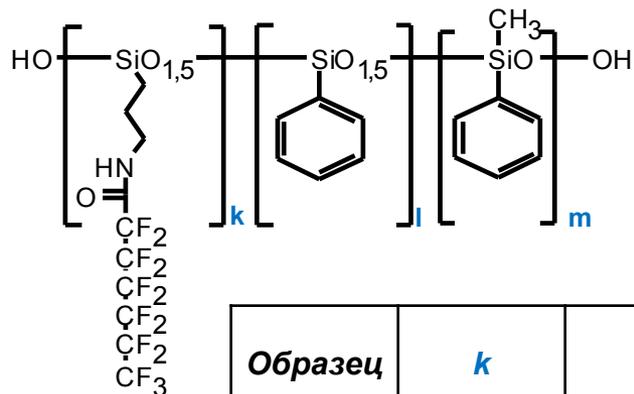


Кривые ГПХ фракций продукта e<sup>n</sup>

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

Модификатор	Содержание в сухом остатке, % масс.	Краевой угол смачивания, °
<b>Без модификатора</b>		<b>68±1</b>
1а	1	111,0±1
	10	109±1
	25	109±2
1б	<b>0,1</b>	<b>108±1</b>
	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

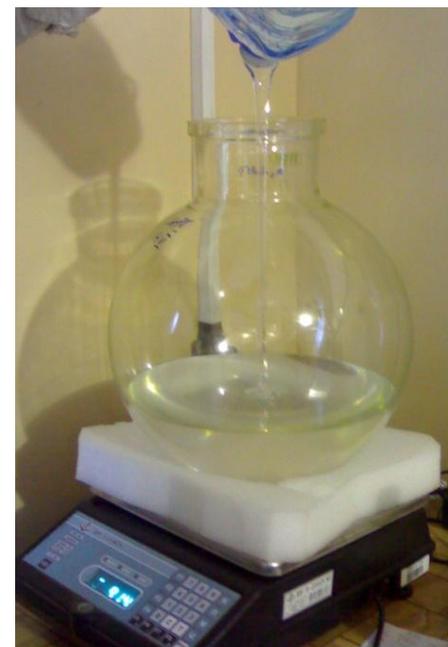


Образец	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
1а	1	0	1
1б	1	0	3
1с	1	2	0
1д	1	1	1
1е	1	2	2



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

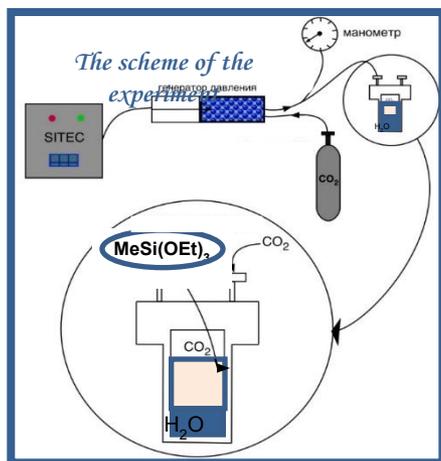
## Реализация синтеза полиорганосилоксанов в активной среде



**Преимущества этого метода синтеза кремнийорганических связующих:**

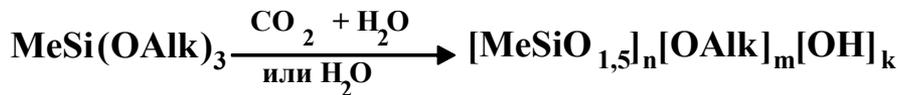
- Значительное уменьшение влияния на окружающую среду (малоотходные технологии);
- Возможность организации производства на любом химическом заводе;
- Эквивалентная эффективность как для производства уже известных продуктов, так и для создания новых связующих;
- Возможность контроля технологических параметров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

# Гидролиз метилтриалкоксисилана в карбоновой кислоте



№	Hydrolysis conditions						Product properties				
	AlkO-	MeSi(OAlk) <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O, ml	p, atm	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	The content of groups, % mass		M <sub>p</sub>
									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

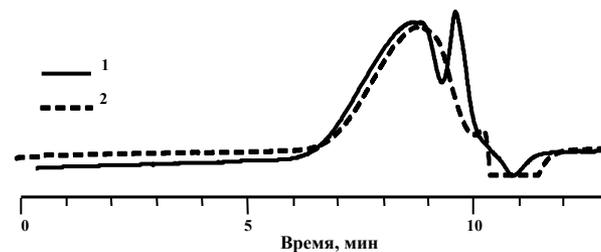
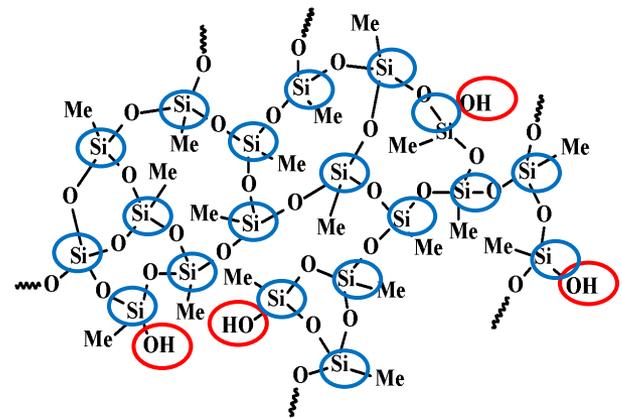


## В угольной кислоте

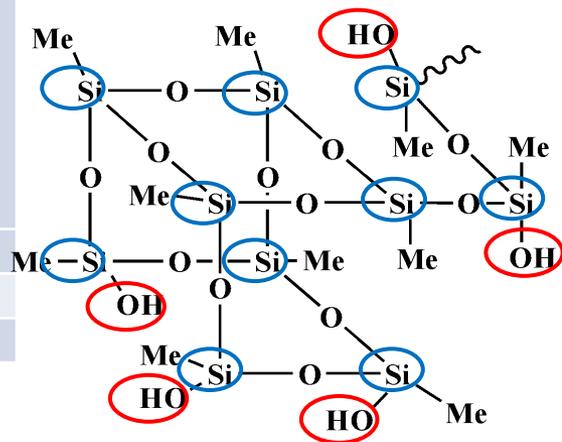
№	Hydrolysis conditions				Product properties				
	P, atm	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	Content in soluble product, %		M <sub>p</sub>
				g			OH-	AlkO-	
1	150	120	60	-	0	0	-	-	-
2	150	120	60	+	100	0	4.1	1.6	1400

## 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 <sub>p</sub>
			g			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

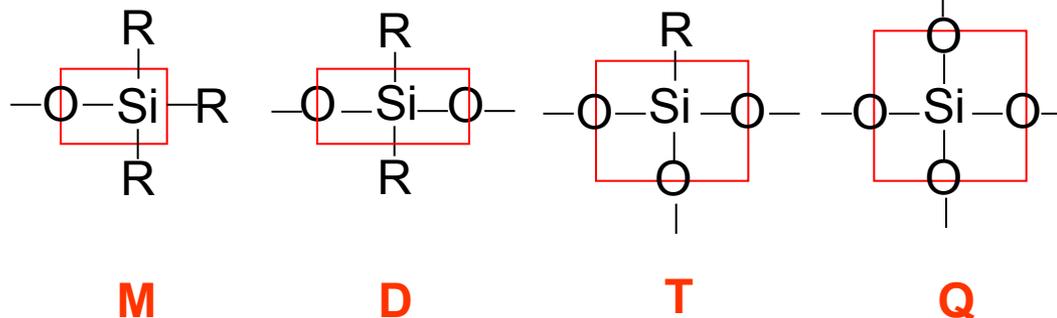


Кривые ГПХ продуктов гидролиза MeSi(OEt)<sub>3</sub> в угольной кислоте (1) и при повышенном давлении без CO<sub>2</sub> (2)



# MQ смолы

ЗВЕНО

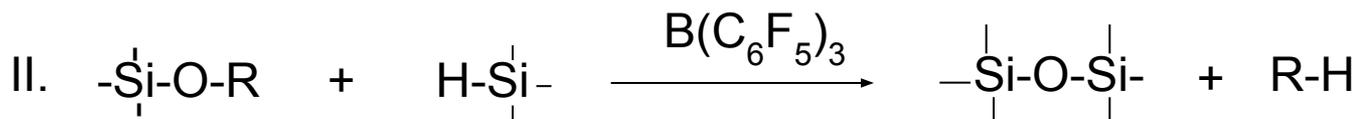
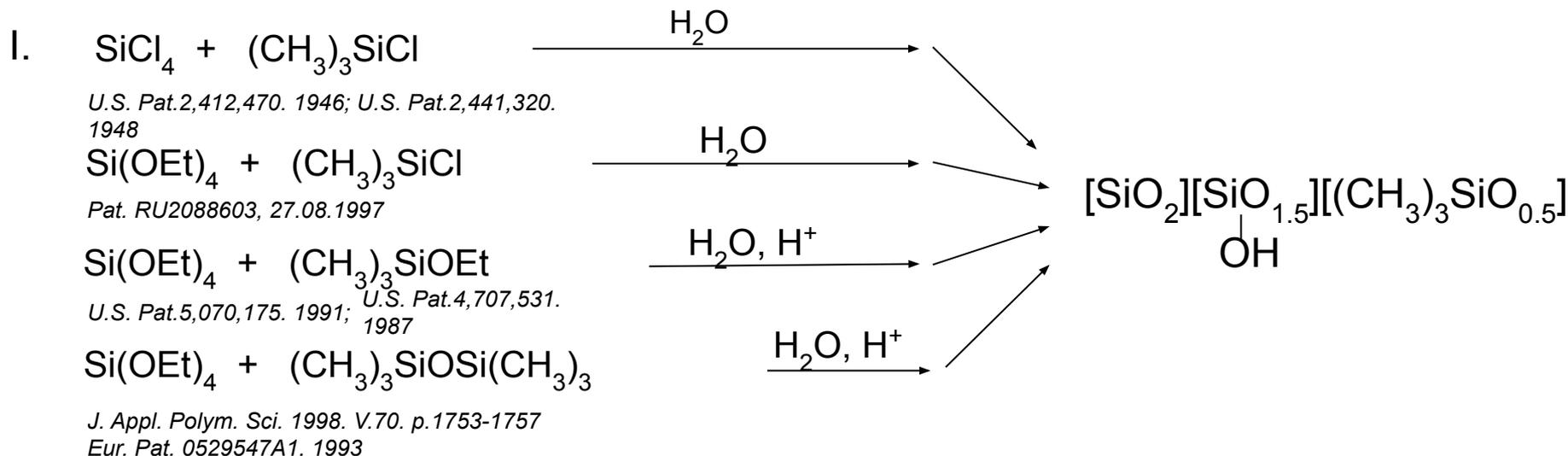


The first mention of the synthesis and application of the MQ copolymers can be found in patent literature mid 40-ies.

*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”.

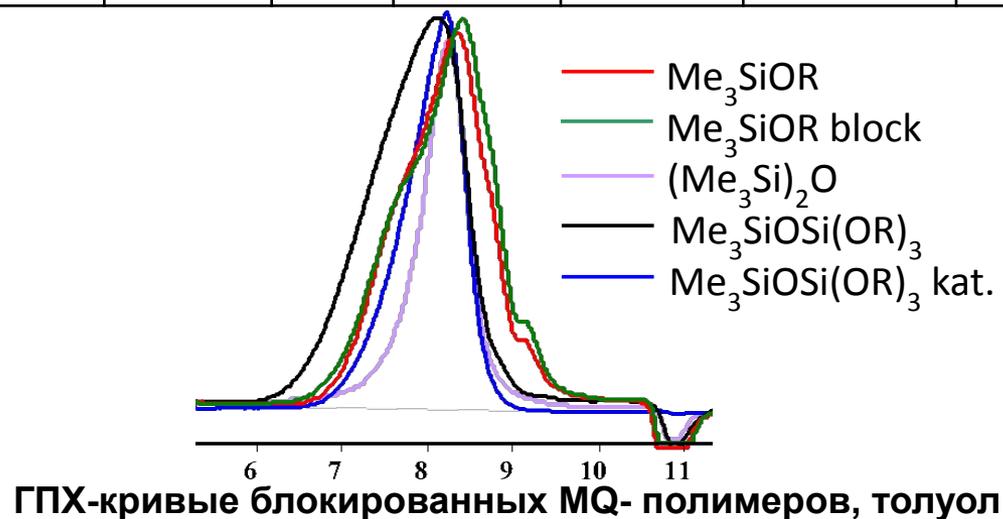
*B.Arkles. "Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials" MRS Bulletin. 2001. p.402-407*





# 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		
					С, % Найдено / Вычисл.	Н, % Найдено / Вычисл.	Si, % Найдено / Вычисл.
$\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{Me}_3\text{SiOMe}$	2,26	3500	84.1	0.3	24,72/ 25,505	6,33 / 6,42	39,13 / 39,76
$\text{Si}(\text{OEt})_4 + \text{Me}_3\text{SiOMe block}$	2.7	3500	80.4	0.2	25,74/ 25,505	6,62 / 6,42	40,44/ 39,76
$2 \text{Si}(\text{OEt})_4 + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O kat.}$	0,97	1500	98,8	0	25,34/ 25,505	6,46 / 6,42	40,70 / 39,76
$\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{OEt})_3$	2,7	3500	94,3	0.2	24,24/ 25,505	6,54 / 6,42	39,62 / 39,76
$\text{Me}_3\text{SiOSi}(\text{OEt})_3 \text{ kat.}$	1,4	1700	98,3	0	25,76/ 25,505	6,58 / 6,42	40,62 / 39,76



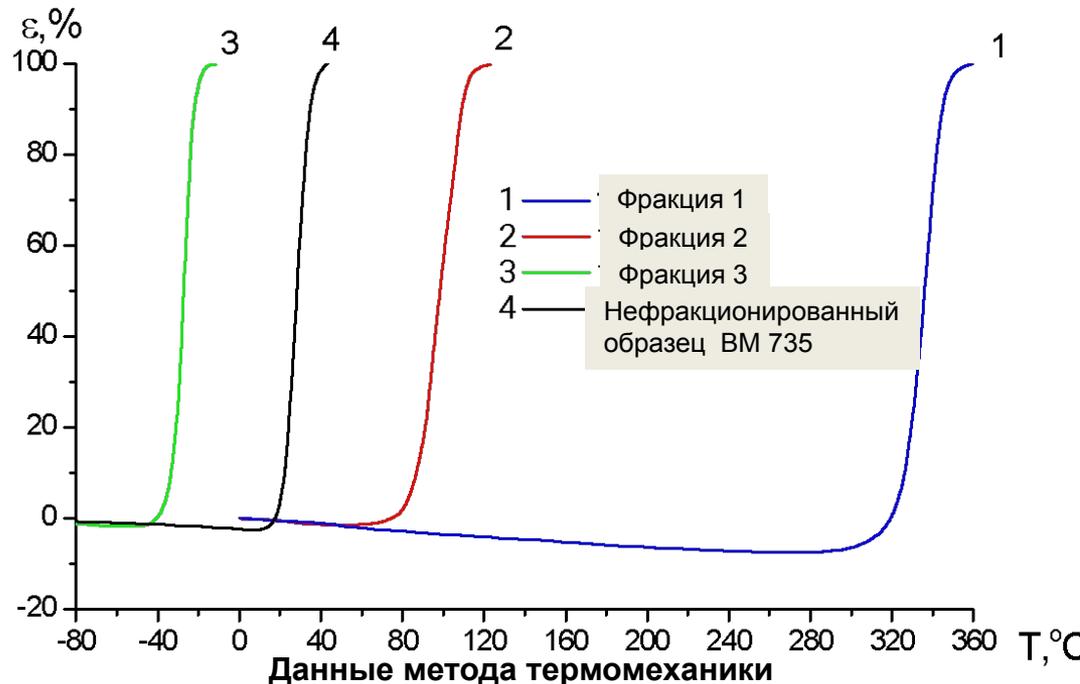
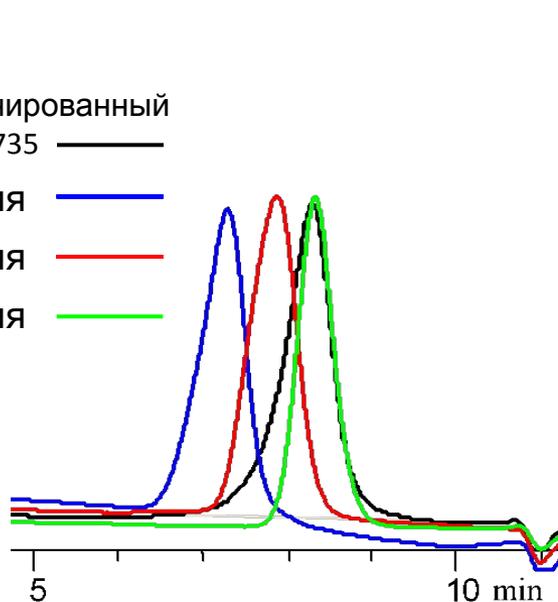
# Результаты фракционирования MQ смол (M:Q=1:1)



Нефракционированный образец VM735

Фракция 1  
Фракция 2  
Фракция 3

ГПХ-кривые MQ-смол, толуол 75kD

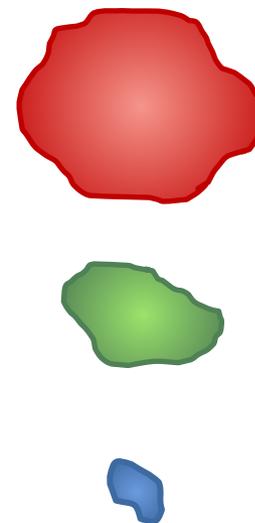
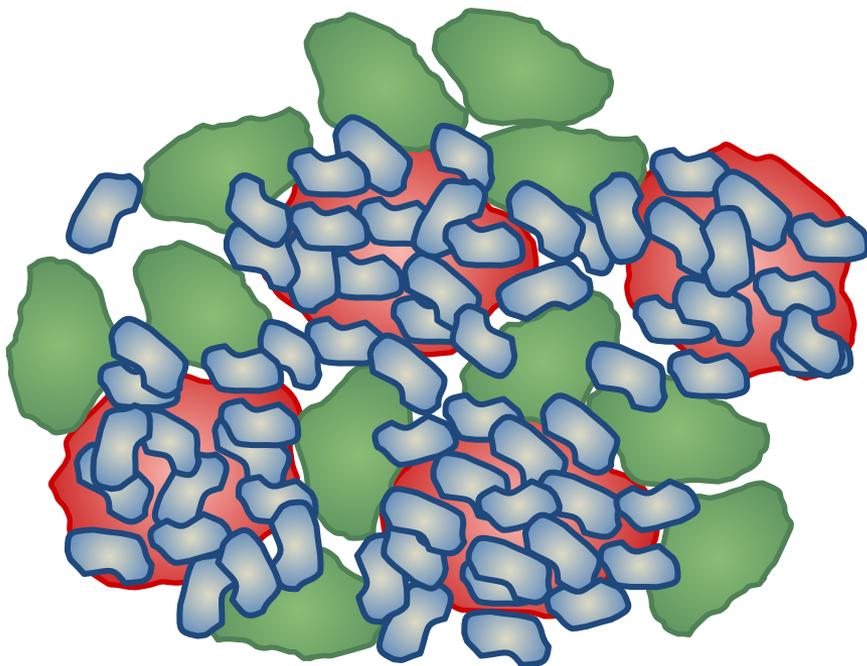


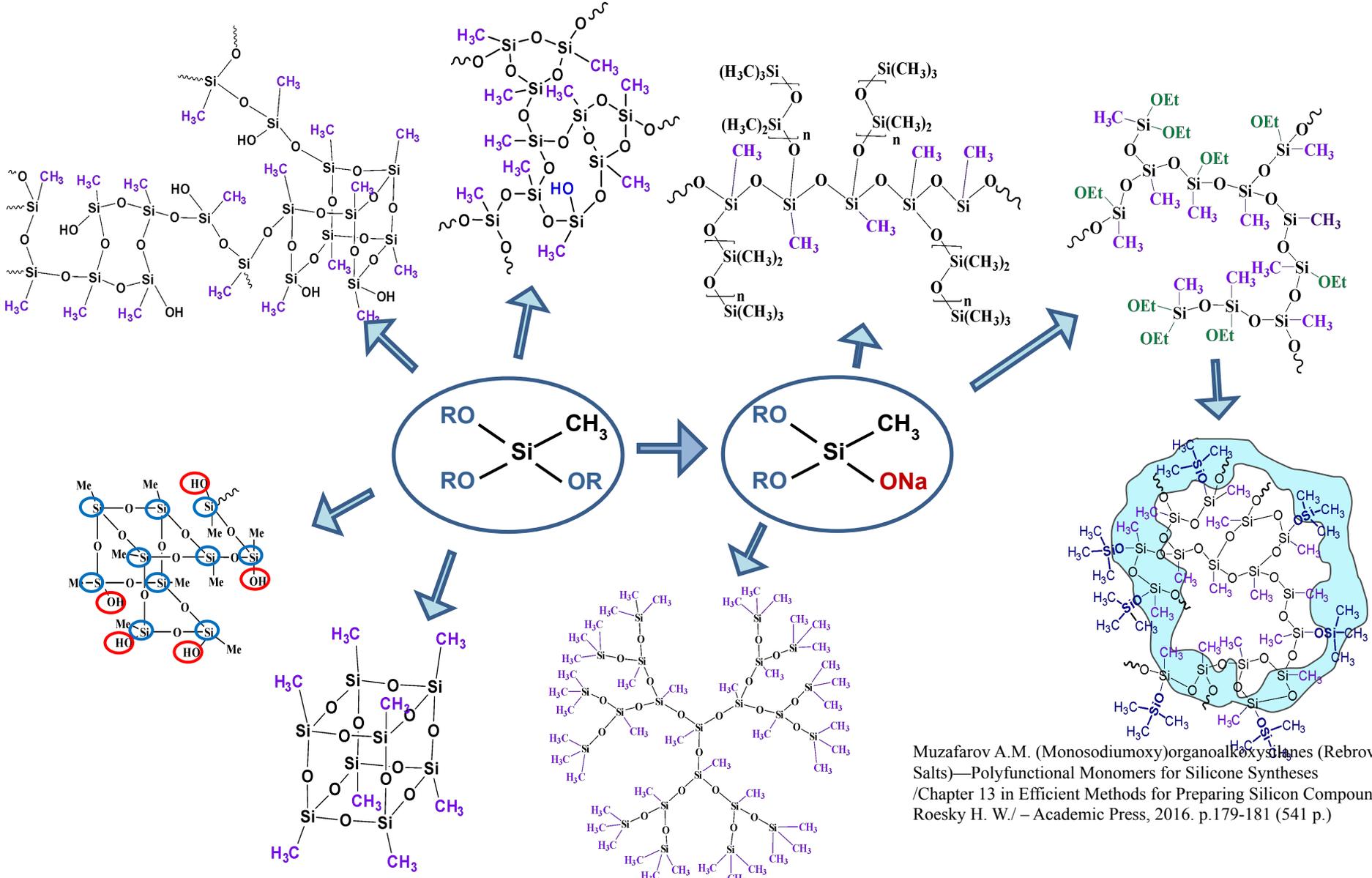
Данные метода термомеханики

Образец	Выход фракции, %	T <sub>g</sub> , °C	MM, ГПХ	Данные элементного анализа					
				C, %		H, %		Si, %	
				Теор.	Практ.	Теор.	Практ.	Теор.	Практ.
VM735 нефракц.		30	1500	25,505	25,34	6,42	6,46	39,76	40,70
VM735 фр.1	11,07	335	5400		23,49		5,57		40,35
VM735 фр.2	38,74	100	2700		25,67		6,53		39,80
VM735 фр.3	50,19	-27	1500		28,48		7,04		38,76

# MQ-сополимеры – молекулярные композиты

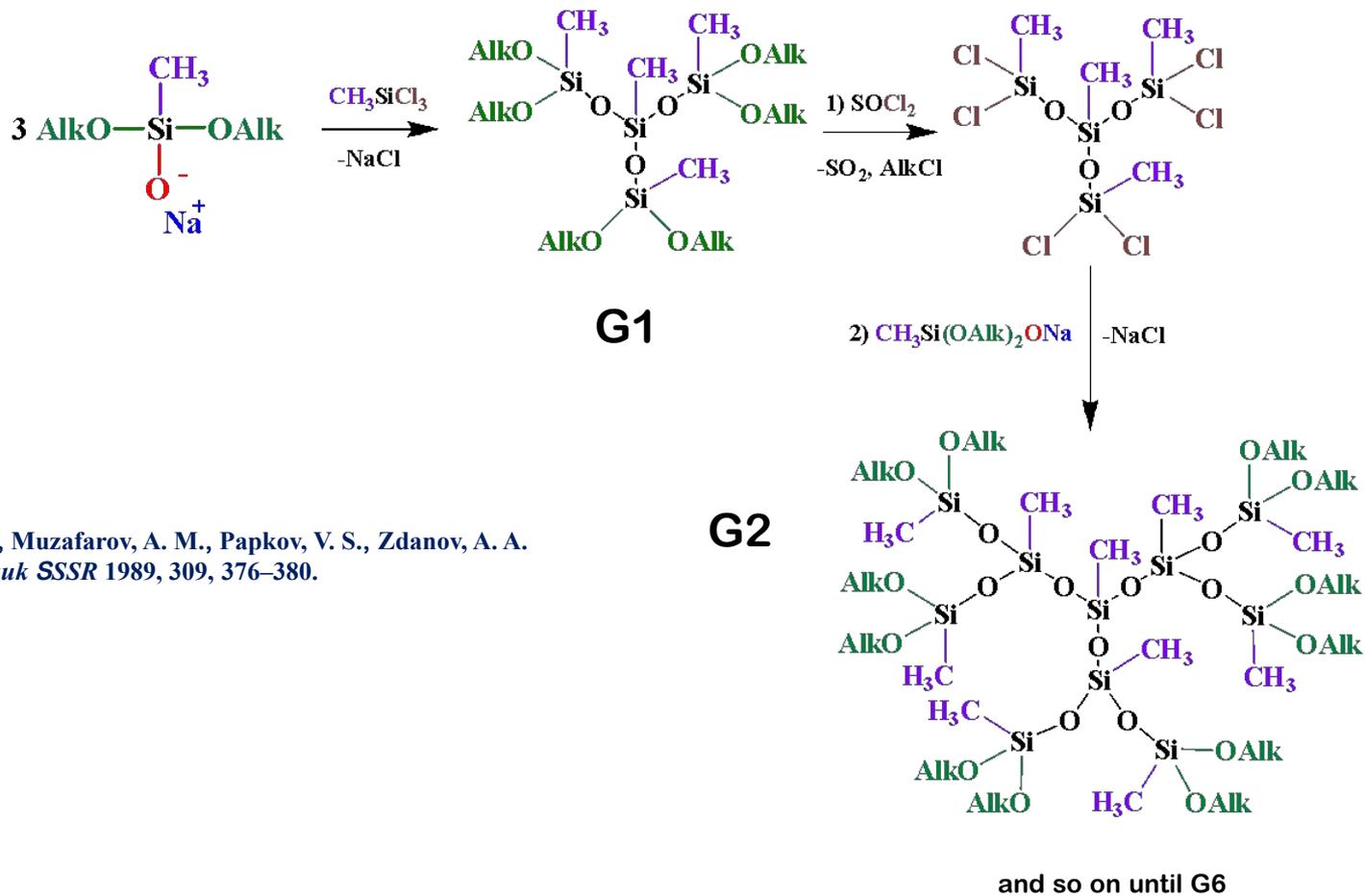
Различные фракции  
MQ-макромолекулы:





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.)

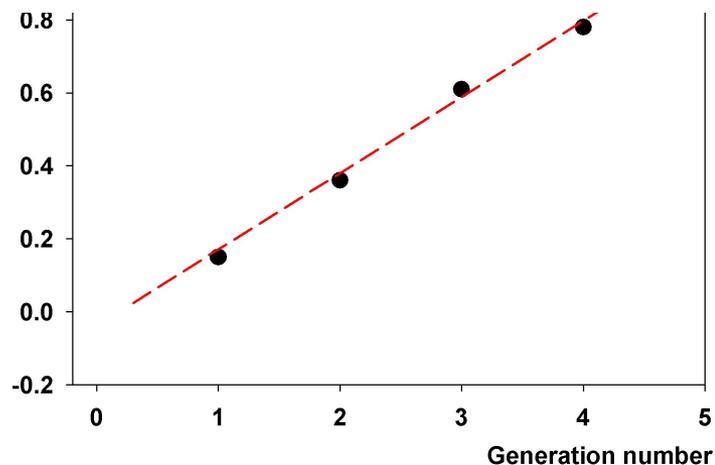
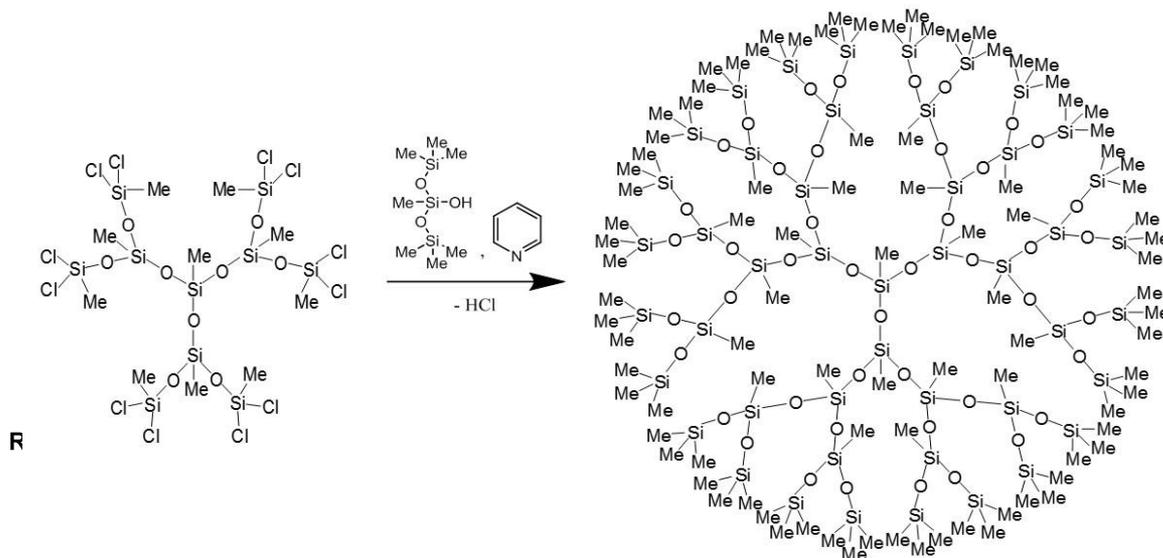
# Synthesis of methylsilsesquioxane dendrimers



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



G4

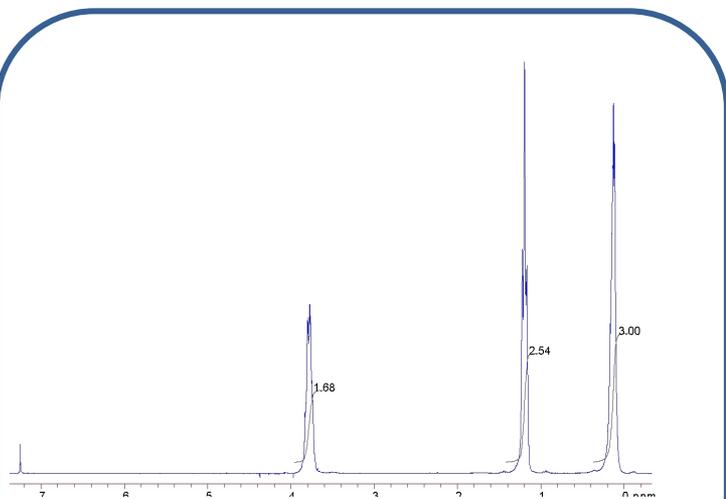
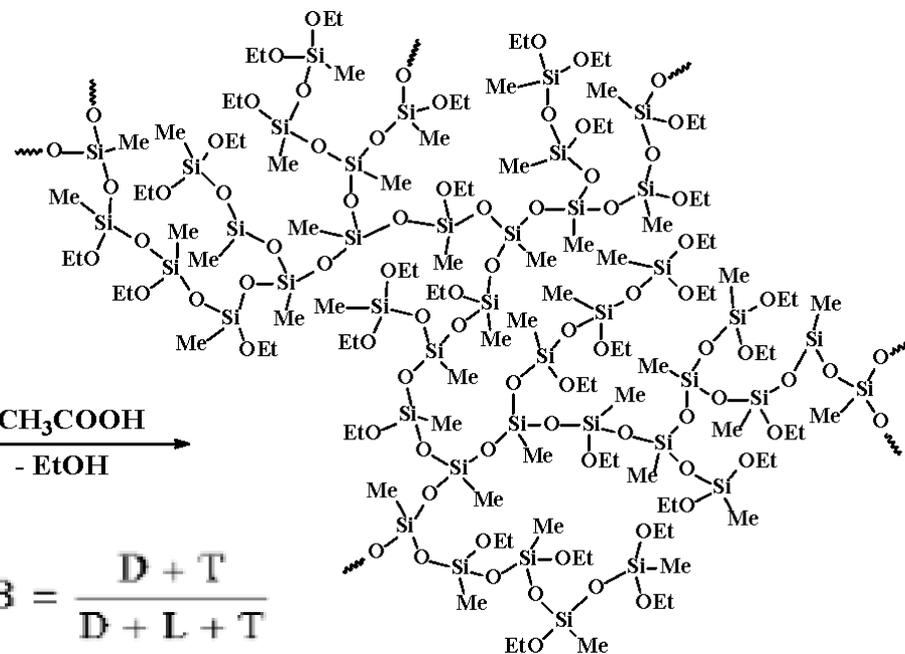
sample	$d_4^{25}$ , g/cm <sup>3</sup>	Ea, kJ/mol
G1	0.9477	16.2
G2	0.9732	20.8
G3	1.0167	23
G4	1.0394	27

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)

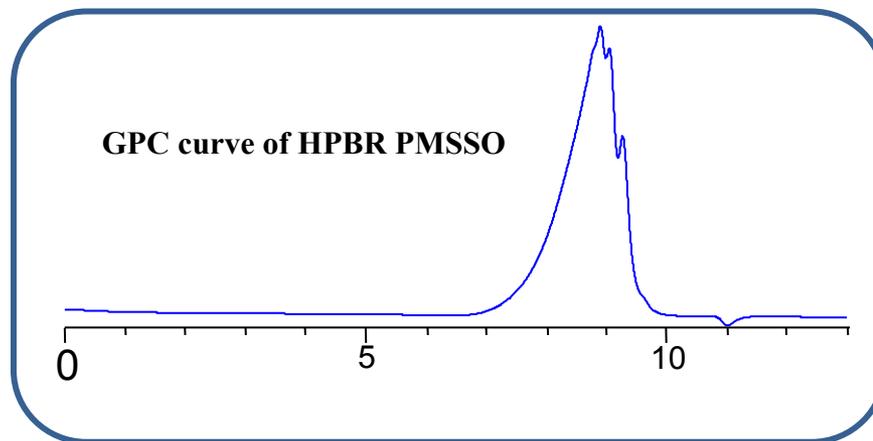
# Synthesis of hyperbranched polymethylsilsesquioxanes



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



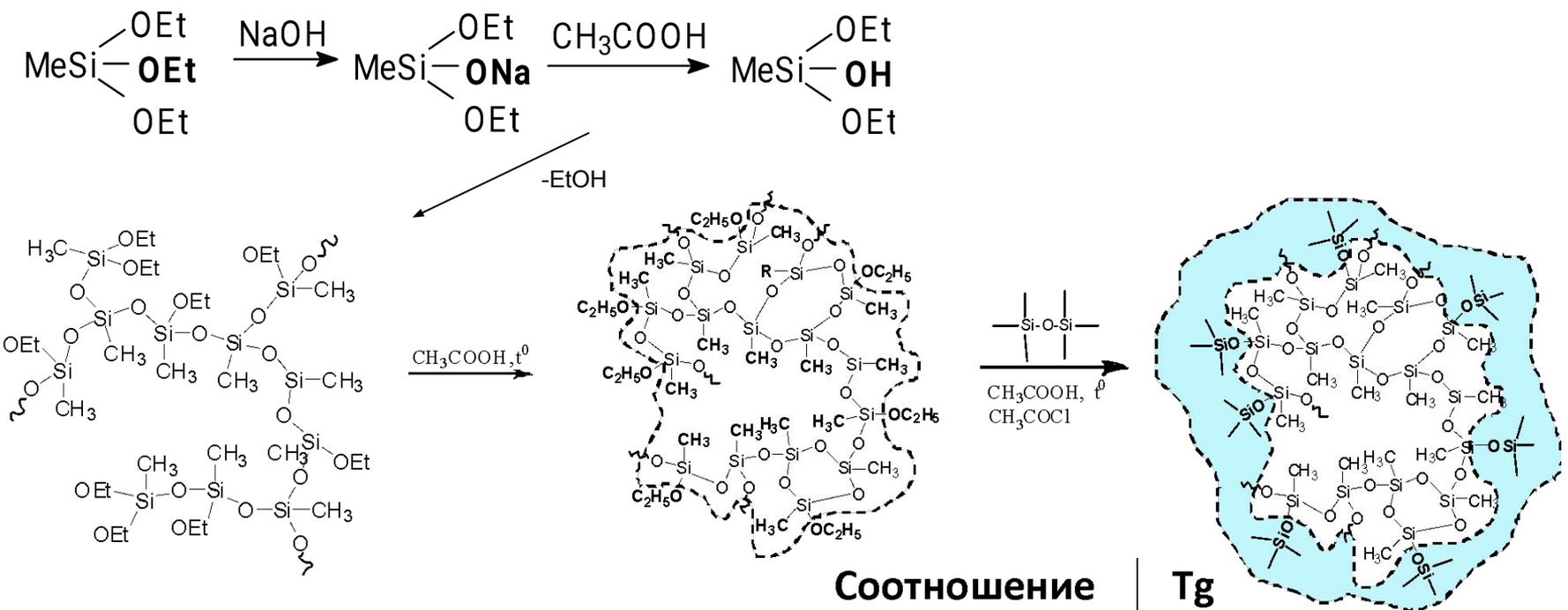
NMR spectra of polycondensation AB2 monomer



GPC curve of HPBR PMSSO

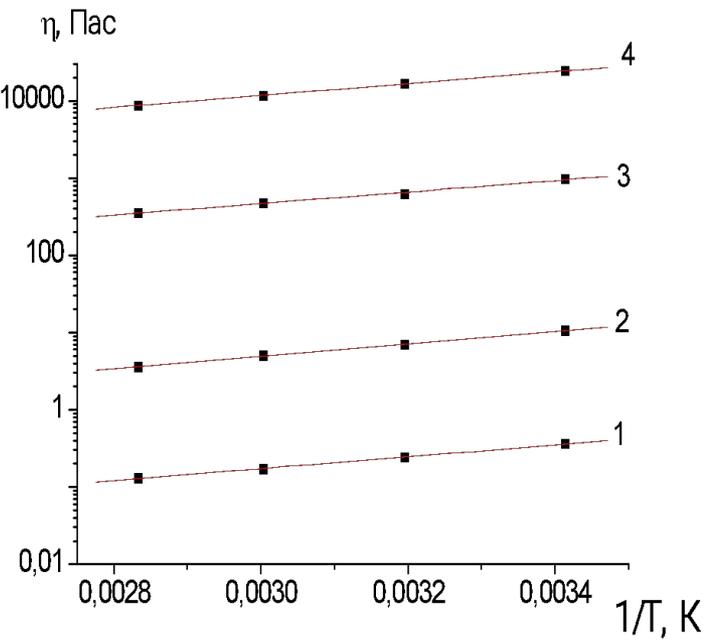


# Polymethylsilsesquioxane nanogels with a core-shell molecular structure

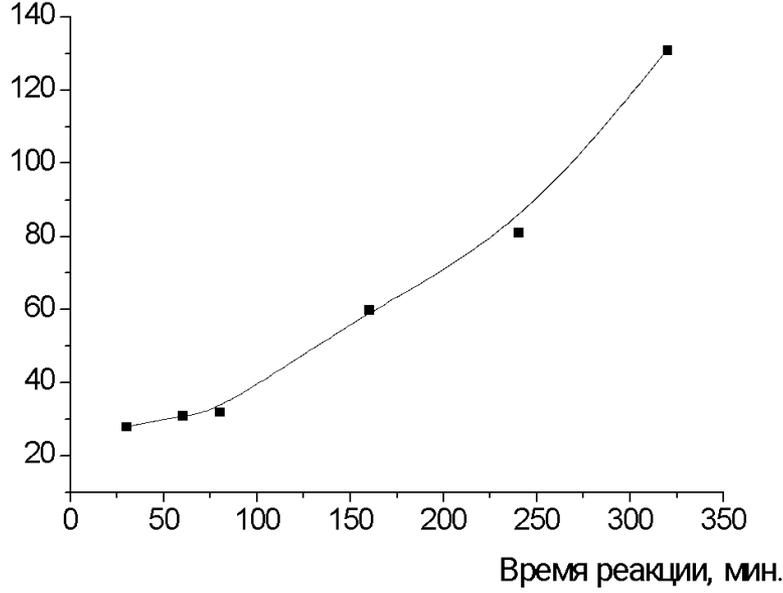
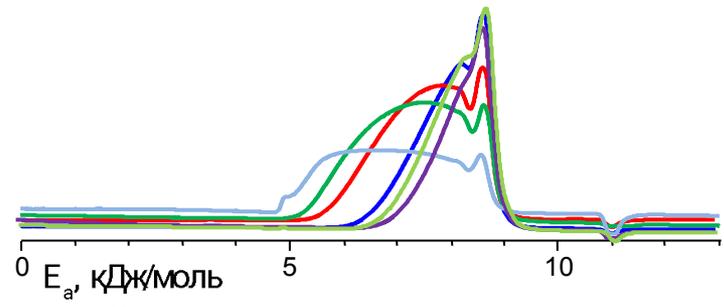


Соотношение MeSiO <sub>1,5</sub> /Me <sub>3</sub> SiO	Tg °C
6.6/3	-77
7.8/3	-51
9.3/3	-30
10.2/3	-7

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



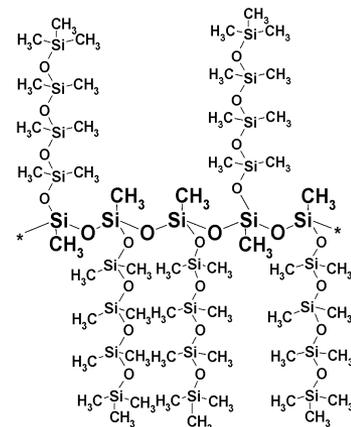
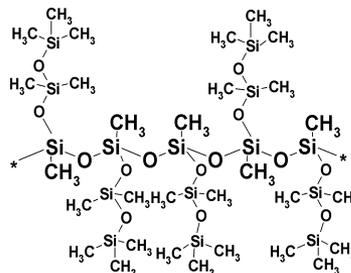
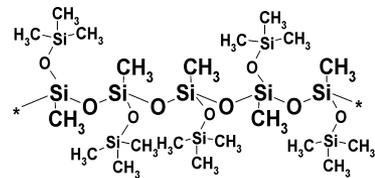
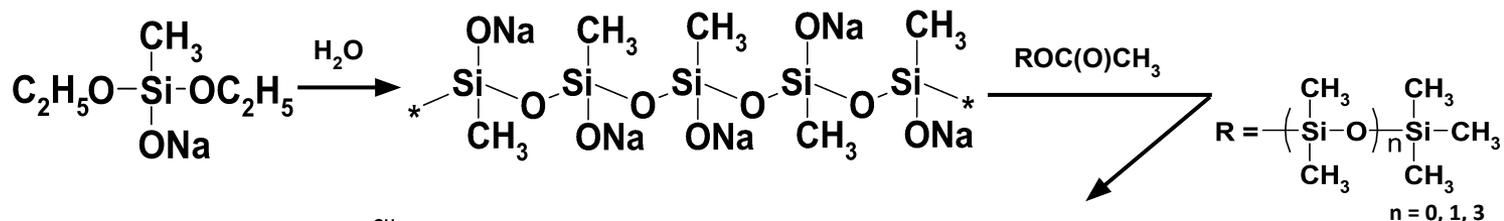
**Temperature dependences of viscosity of PMS with various MM:**  
 1-PMS-350, 2-10000, 3 – 100000, 4-1000000.



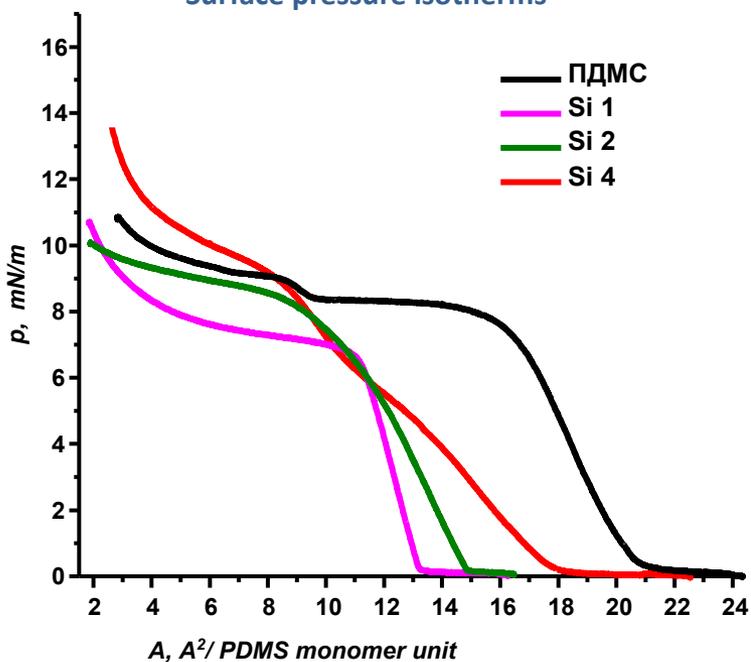
**Activation energy of viscous flow of PMSSO nanogels vs reaction time**

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

# COMB-LIKE POLYMETHYLSILSESQUIOXANE



Surface pressure isotherms



Sample	$T_{g'}$ , K	$T_c$ , K	$[\eta]$ , dL/g	Per unit area, Å <sup>2</sup>	Contractility, m/mN
<i>PDMS</i>	150	218	0.266	20.9	0.027
<i>Si1</i>	183	-	0.045	13.2	0.023
<i>Si2</i>	176	-	0.037	14.9	0.037
<i>Si4</i>	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.