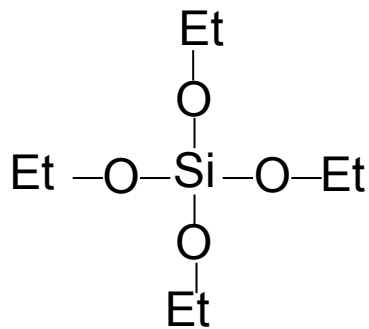


Полиметилсилсесквиоксаны. Современное состояние исследований



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

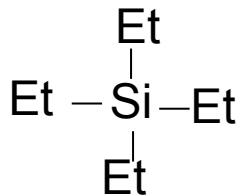
С.н.с., к.х.н. Калинина А.А.



тетраэтоксисилан

1844

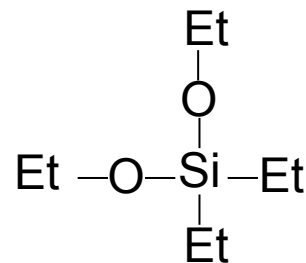
Ж. Эбельман



тетраэтилсилан

1865

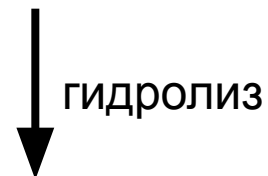
Ш. Фридель и Д. Крафтс



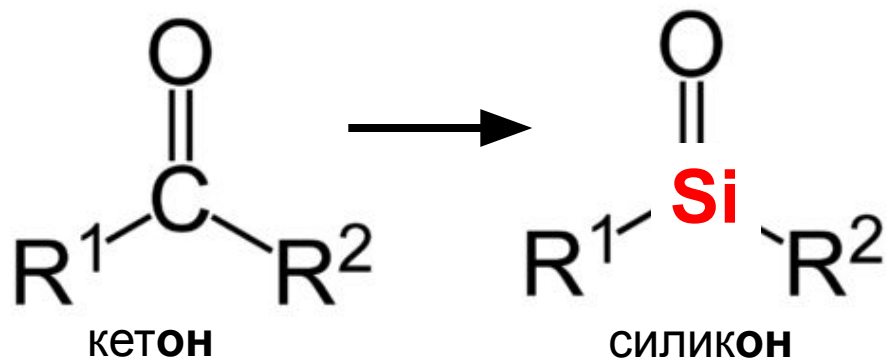
диэтилдиэтоксисилан

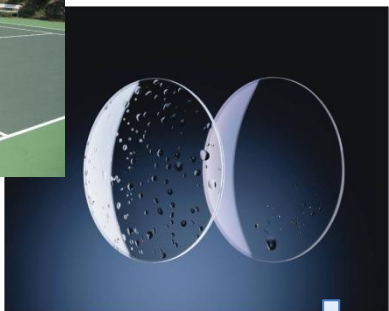
1872

А. Ланденбург



олигодиетилсилоксан

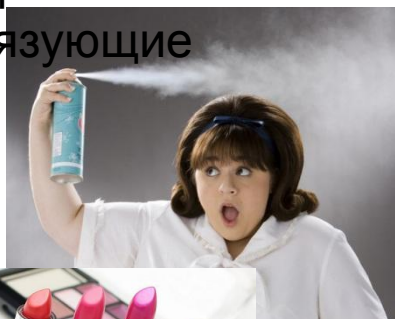




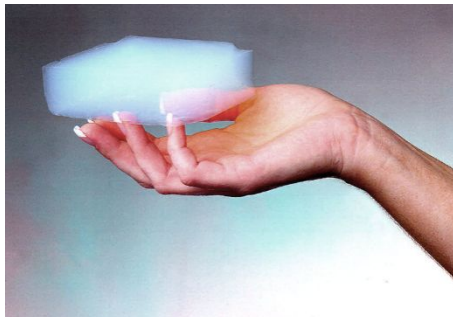
Покрyтия
Различного назначения



Термостойкие
связующие



Косметические
КОМПОНЕНТЫ



Аэрогел
и



Пеногасители



Ракетостроение



Силоксановая резина

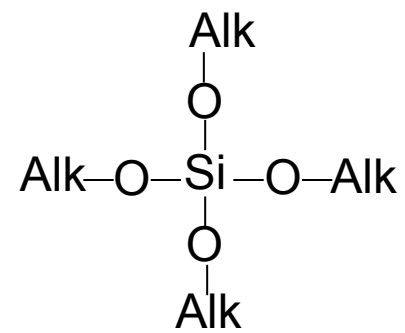
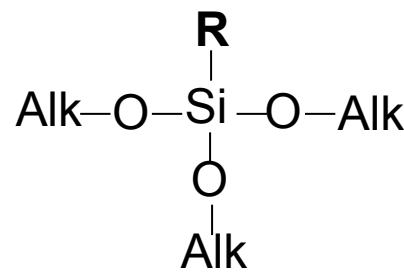
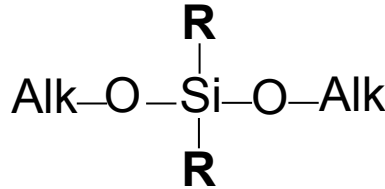
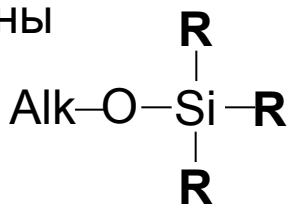


Клеи,
чувствительные
к давлению

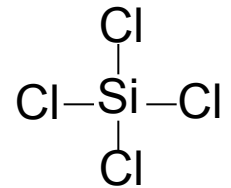
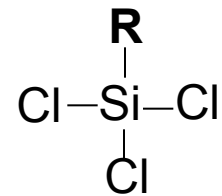
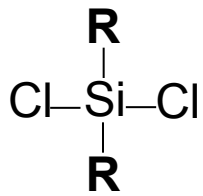
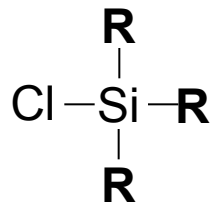


Кузьма Андрианович Андрианов

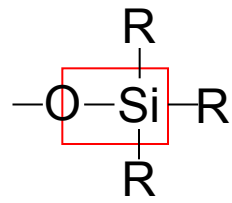
алкоксисиланы



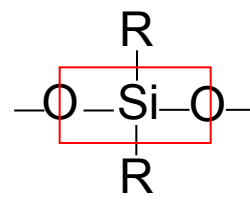
хлорсиланы



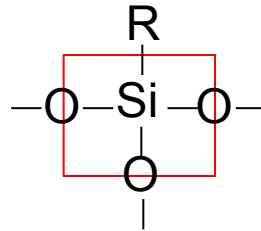
звено



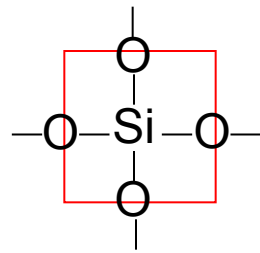
M



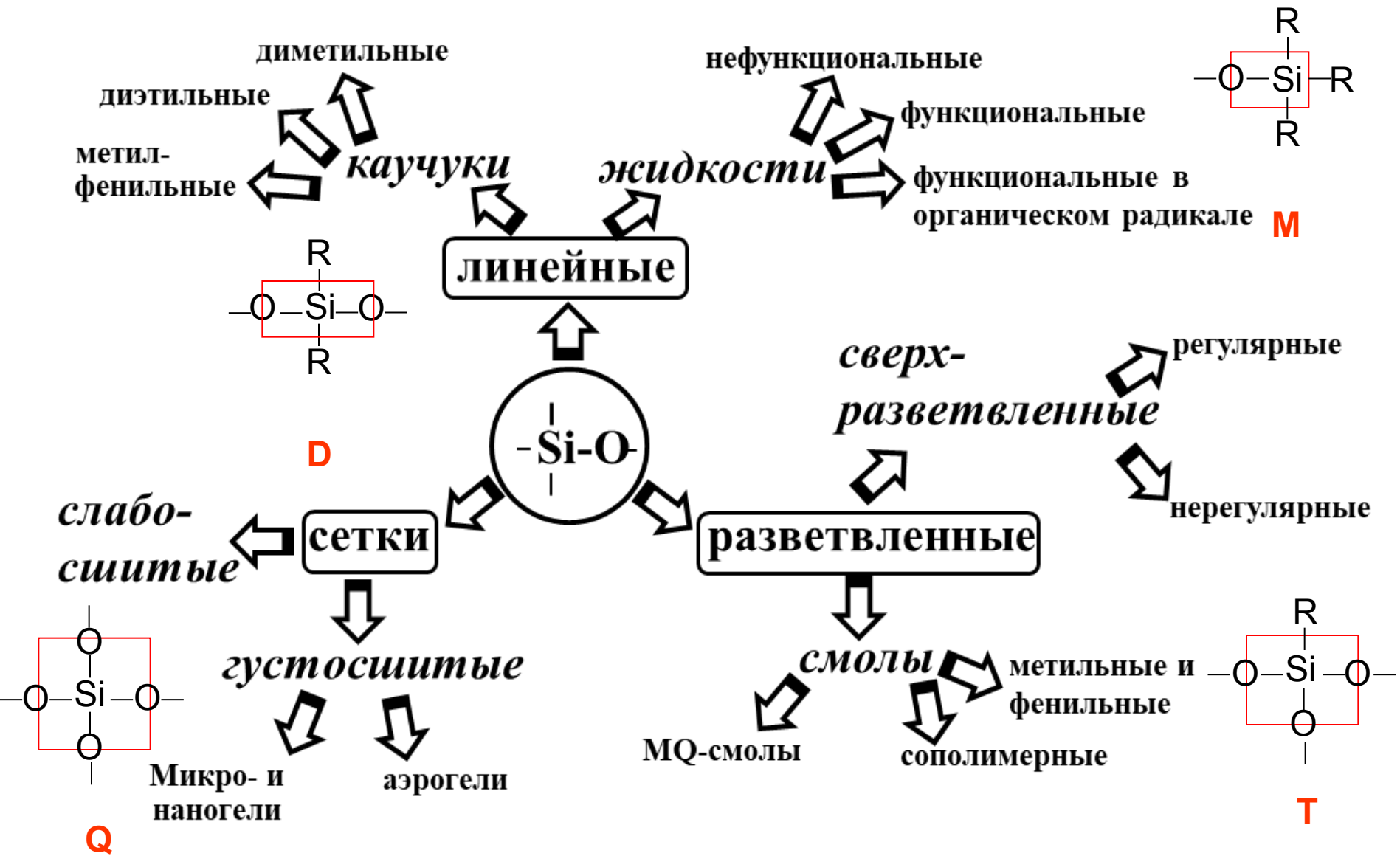
D



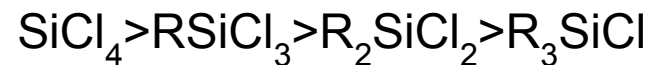
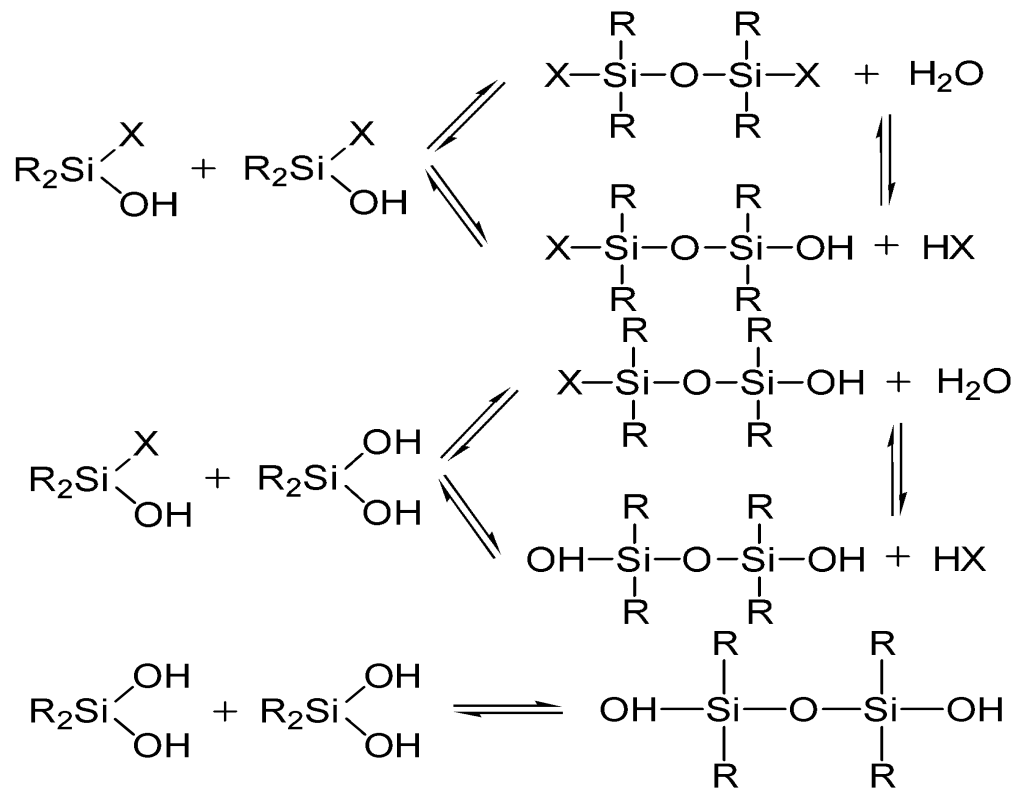
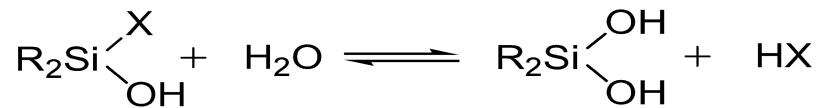
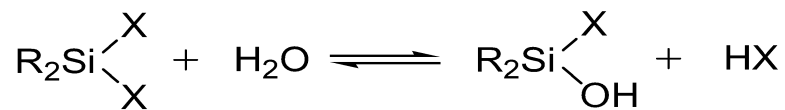
T



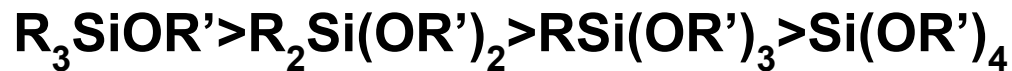
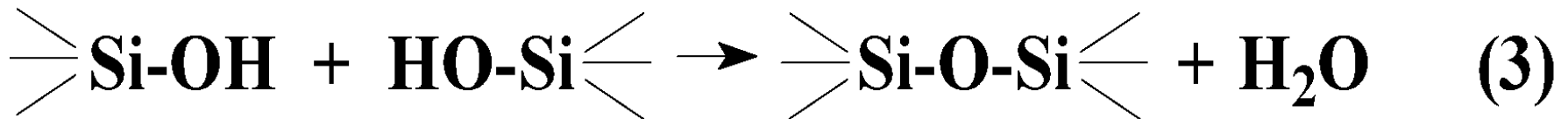
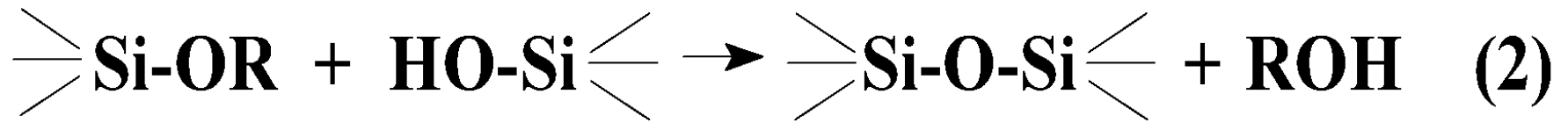
Q



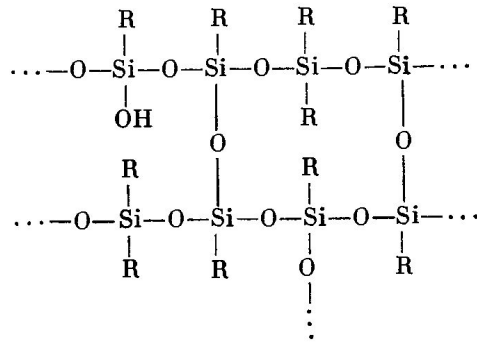
Гидролитическая поликонденсация органохлорсианов



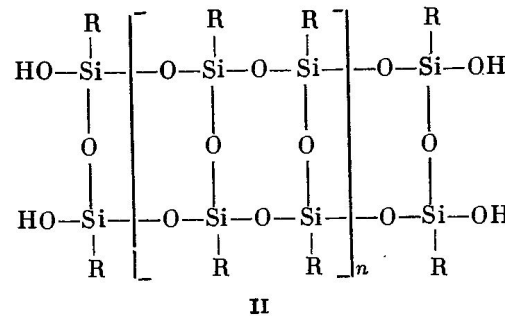
Иванов, П. В. Макрокинетика гидролитической поликонденсации органохлорсиланов (обзор) / П. В. Иванов // ВМС (А). – 1995. - Т. 37, № 3. - С. 417 – 444.



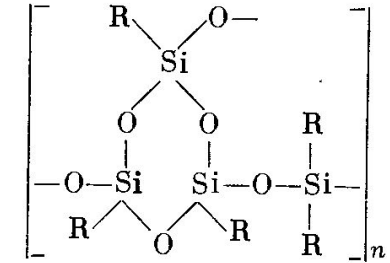
Силиконовые смолы



I
линейной



II
лестничной



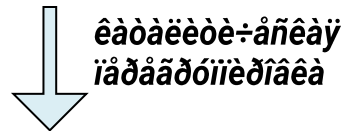
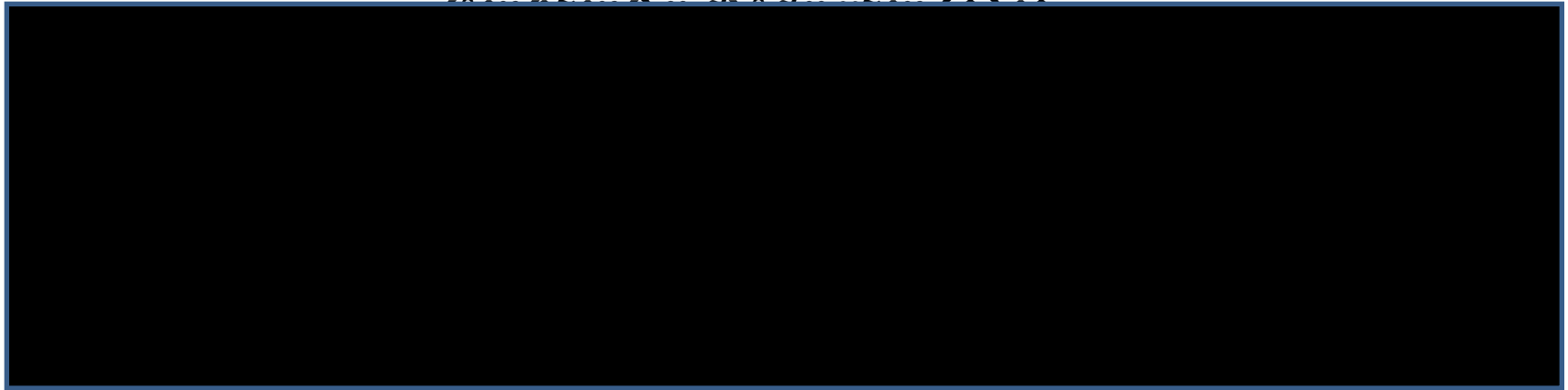
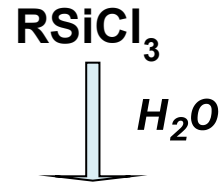
цикло-линейной

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

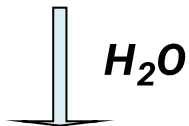
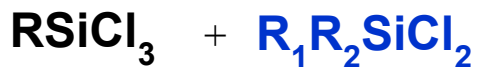
Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков



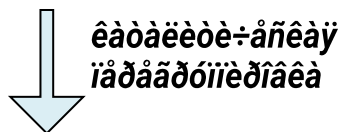
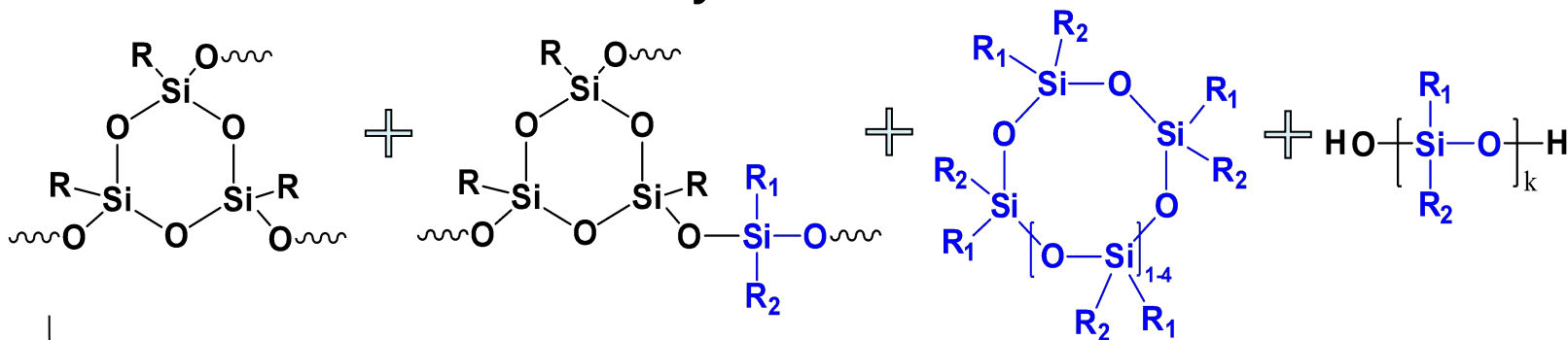
продукт с заданным набором свойств по ГОСТ или ТУ

Гелеобразование!!!

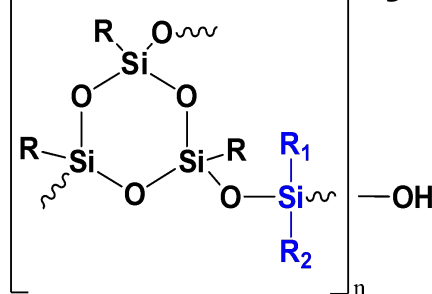
Традиционная схема получения кремнийорганических смол и лаков



íàíàíîðíàíàü ñíàñü îðíàóéòíâ

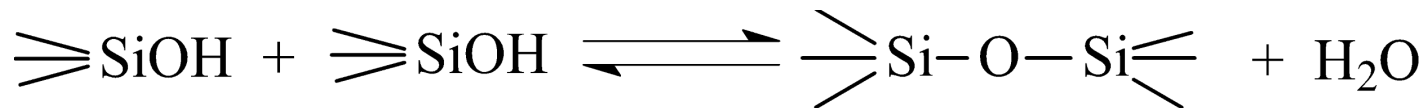
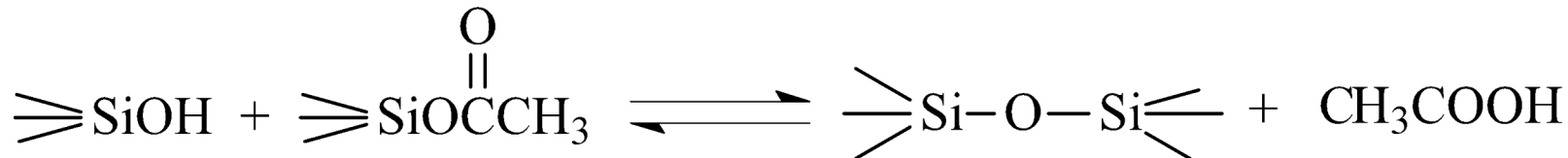
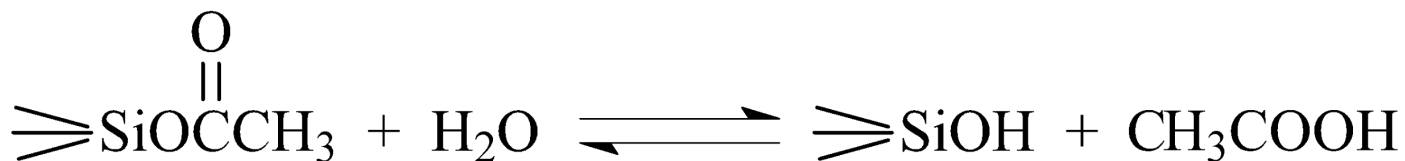
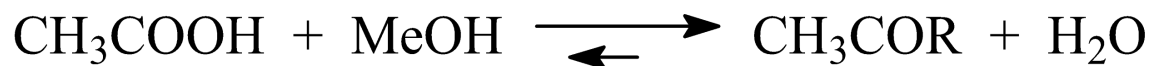
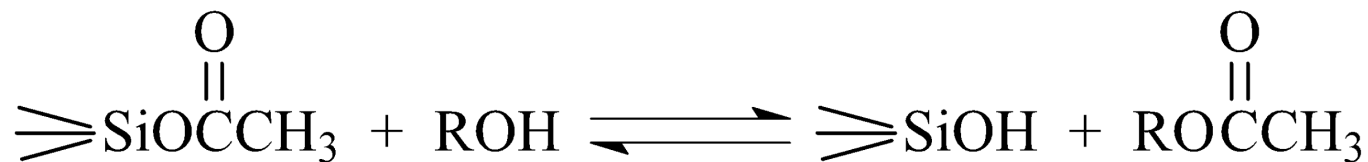
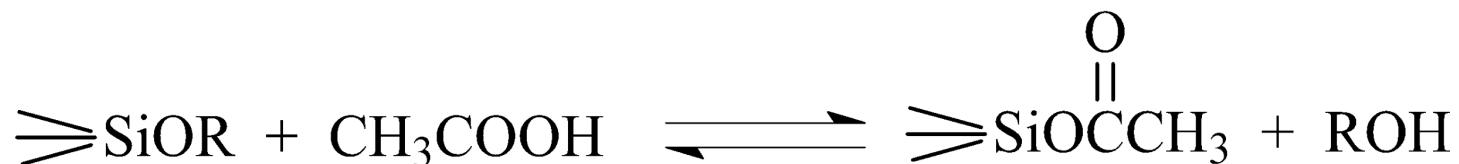


однородный по составу продукт

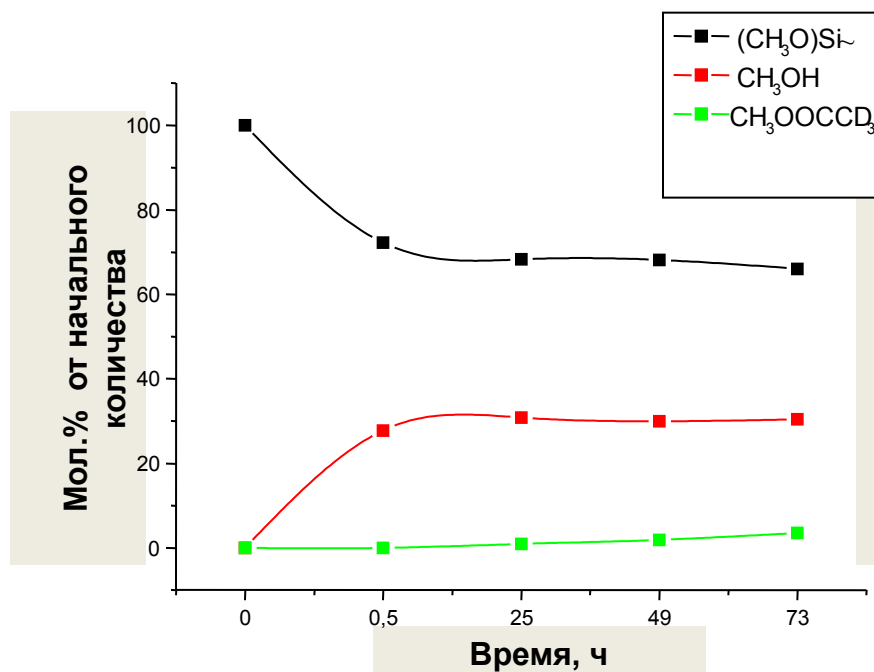
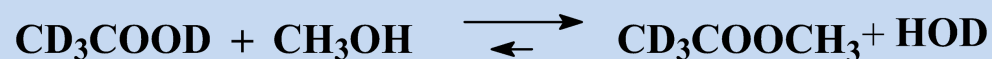
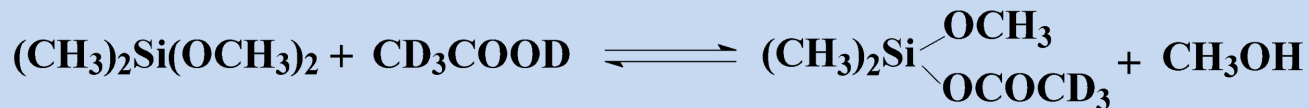


Л.М. Хананашвили. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998. 528 с.

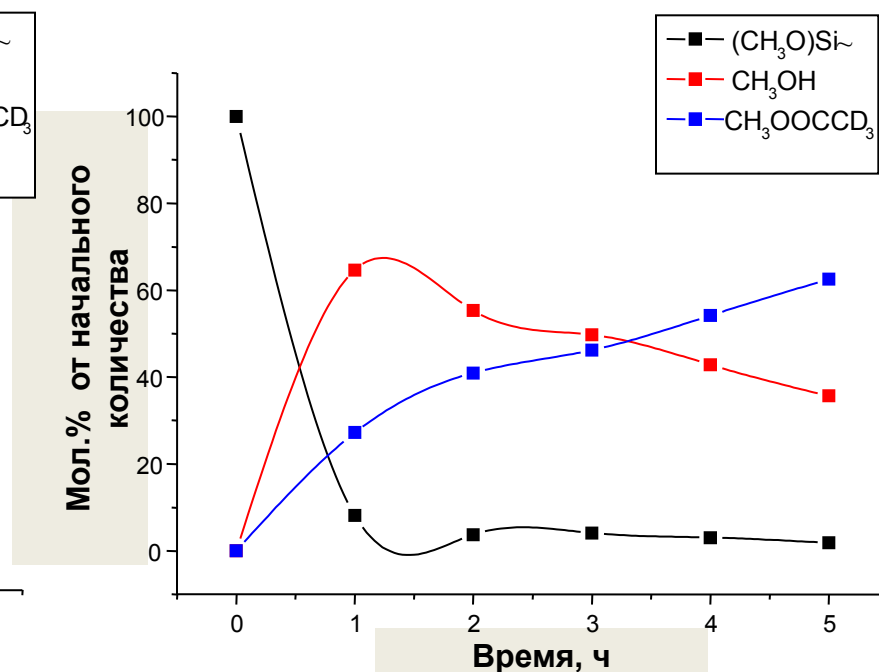
Химические реакции, протекающие в процессе поликонденсации алкоксисиланов в уксусной кислоте (литературные данные)



Концепция активной среды

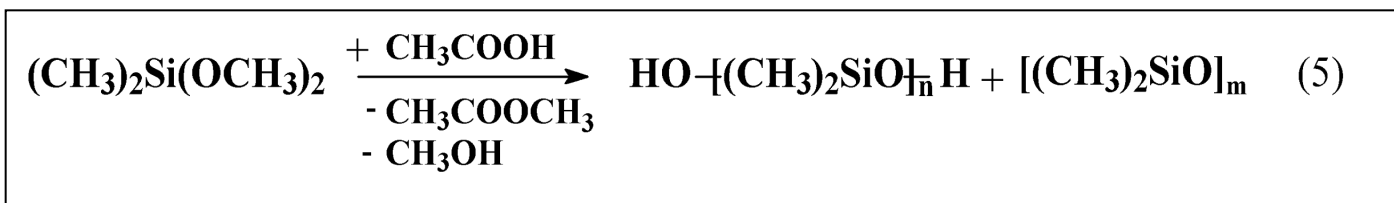
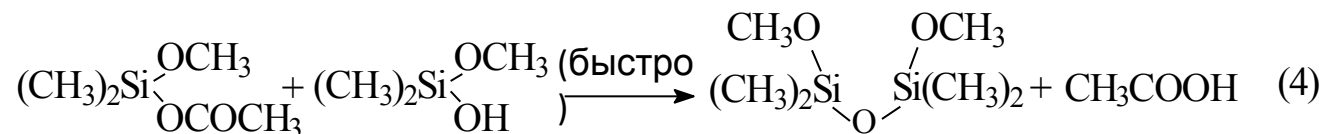
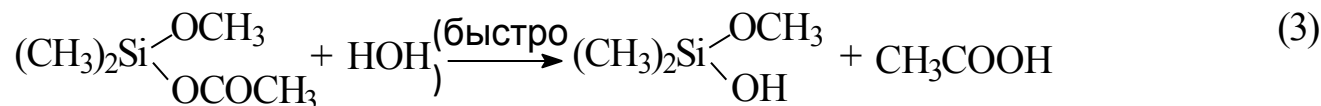
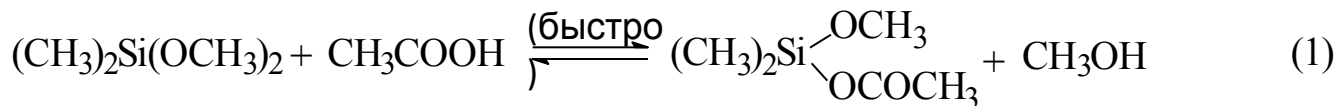


Зависимость концентрации компонентов в реакционной смеси от времени
Реакция при комнатной температуре



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

Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов в активной среде:

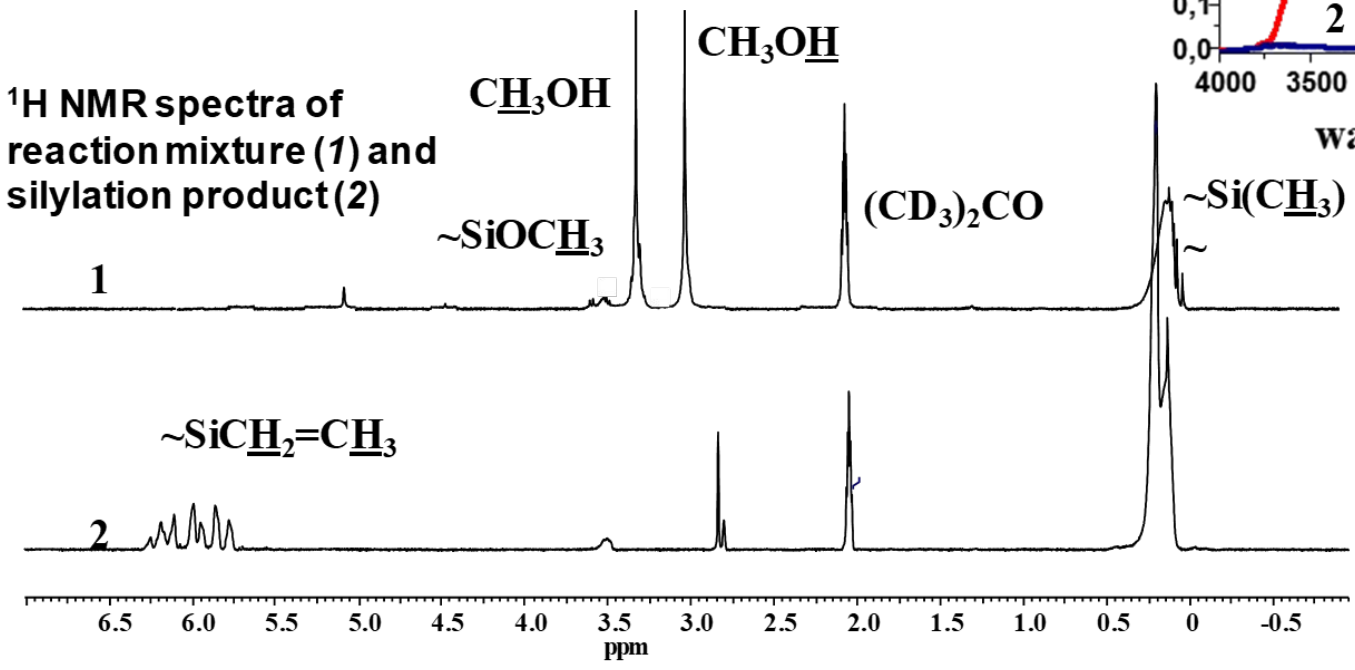
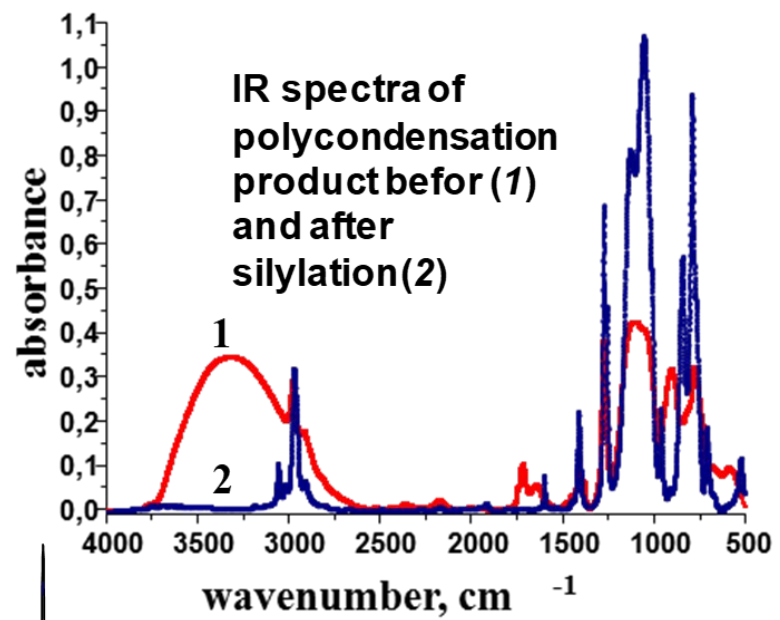
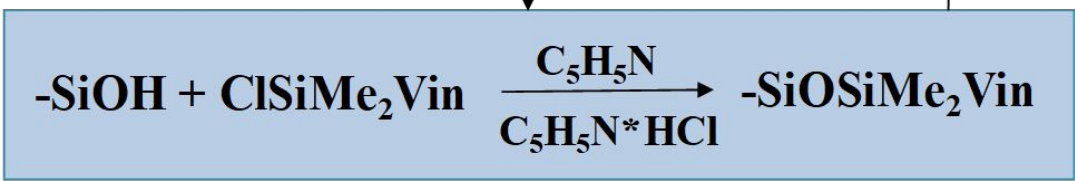
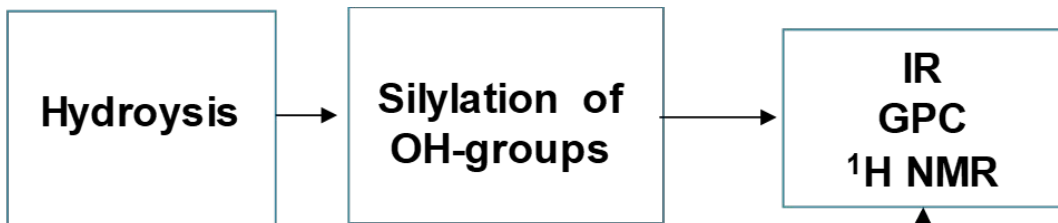


Последовательность химических стадий конденсации бифункциональных органалкоксисиланов

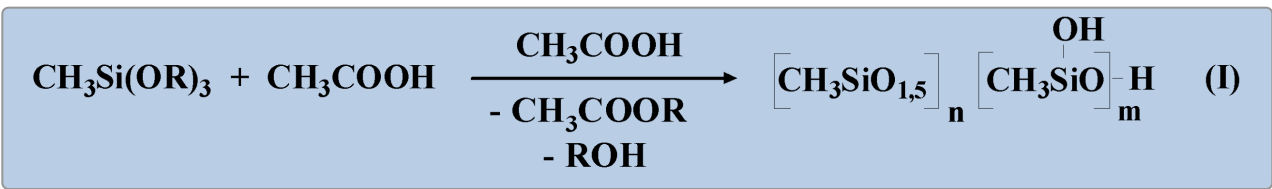
Е.В. Егорова, Н.Г. Василенко, Н.В. Демченко, Е.А. Татарина, А.М. Музафаров

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

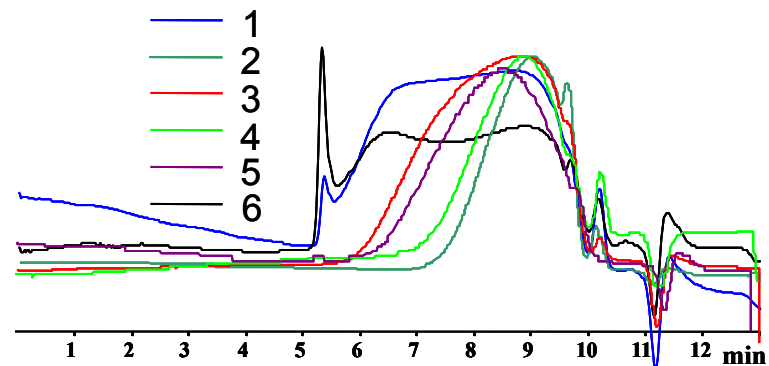
ДАН. 2009. Т.424. № 2. p.200-204



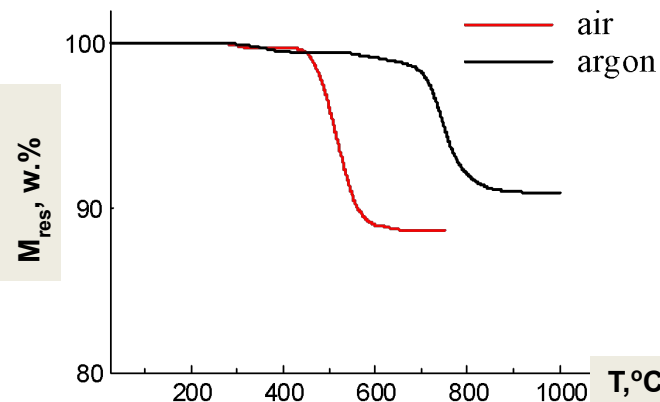
Получение растворимых высокомолекулярных полиметилсилсесквиоксанов



Образец	ОН-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 ПМСО (Образцы 1-6) в толуоле 500kD

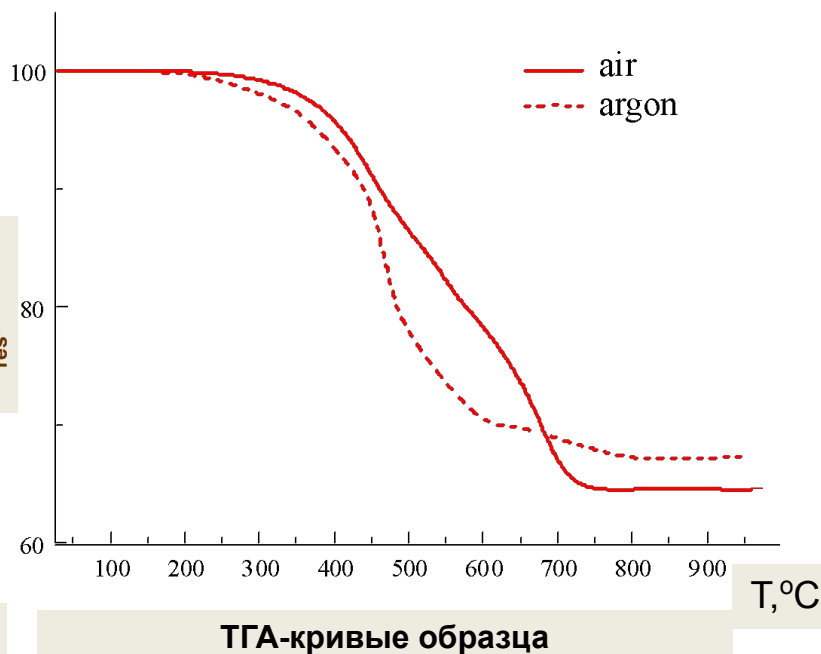
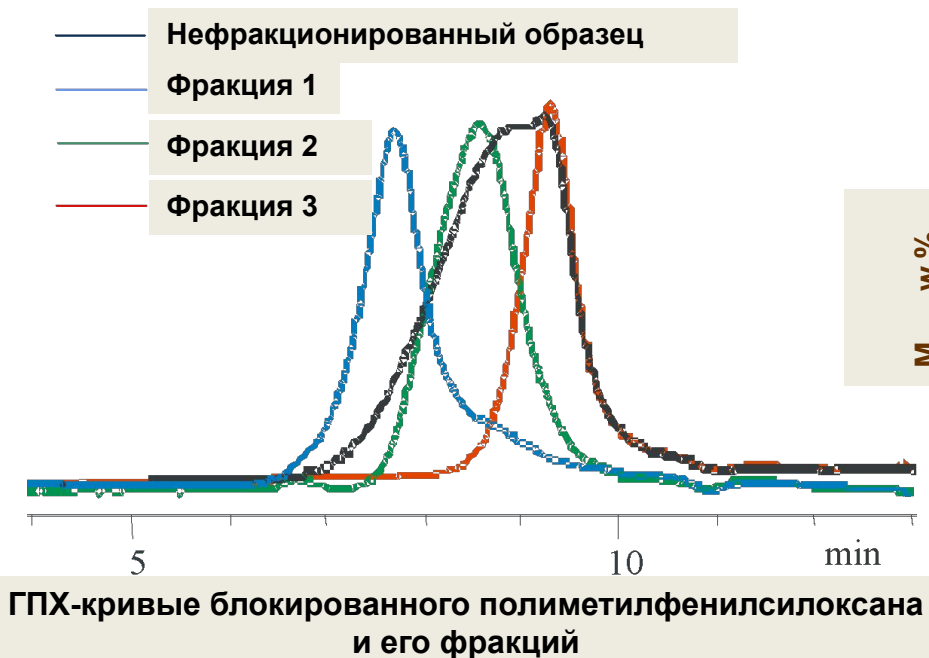
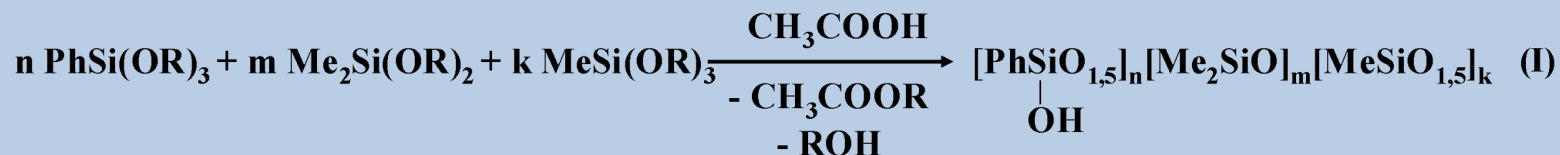


ТГА-кривые полученного ПМСО (скорость нагрева 10°C/min)

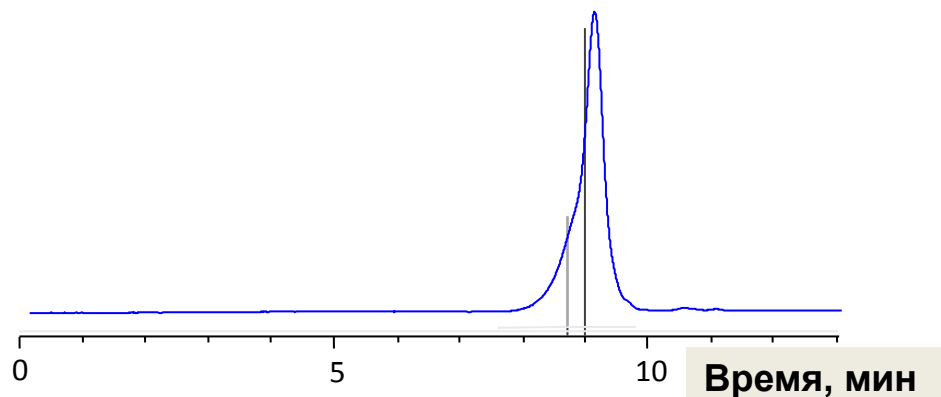
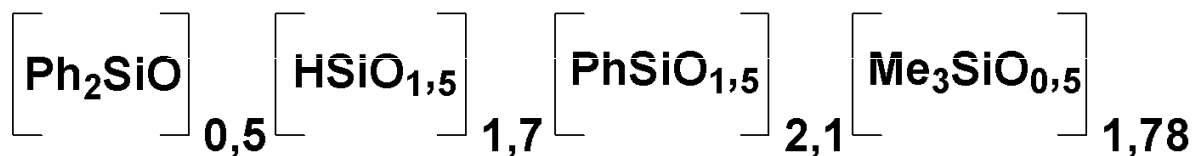
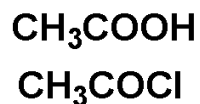
	relative productivity of the process	total process time	yield	residual functional groups
polymethylsilsesquioxane cohesive material (ISPM RAN)	5	20h	98%	OAlk-0% OH-3,6%
KO-928 (industrial counterpart)	1	42h	70-80 %	OAlk-5,6% OH-3,2%

Получение сополимерных полиметилфенилсилоксанов

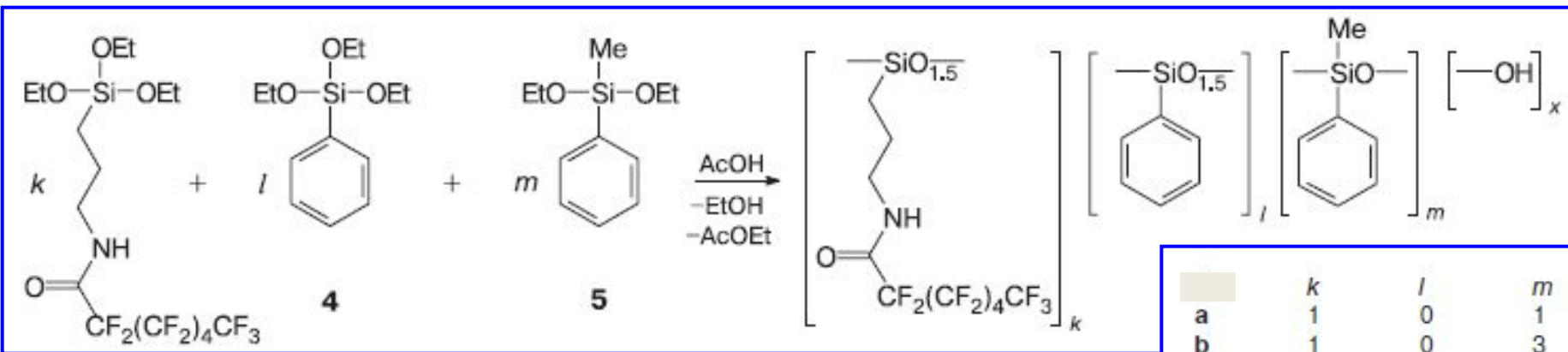
Общая схема процесса поликонденсации:



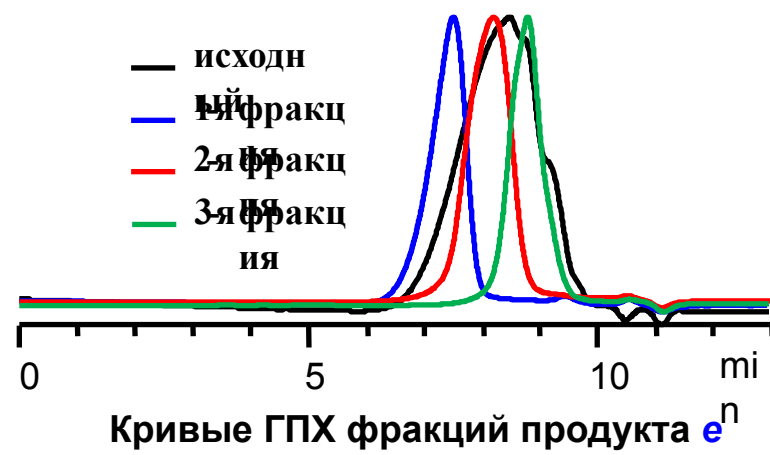
Отверждаемые кремнийорганические композиции для герметизации оптических приборов, $n_D^{20}=1,5125$



Синтез фторсодержащих сополимеров в условиях активной среды



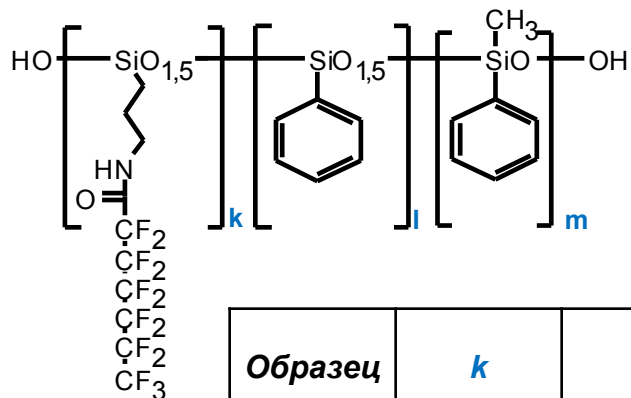
Соотношение исходных компонентов в k:l:m	№ фракции	Мр фракции (ГПХ, PSS)	Содержание элемента, % мас.				
			C	H	N	F	Si
1:2:2	1	4000	<u>42.23</u>	<u>3.62</u>	<u>1.36</u>	<u>23.26</u>	<u>13.65</u>
			43.81	3.37	25.02	1.42	14.23
	2	2000	<u>42.30</u>	<u>3.67</u>	<u>1.45</u>	<u>26.22</u>	<u>13.50</u>
			43.81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



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, °
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

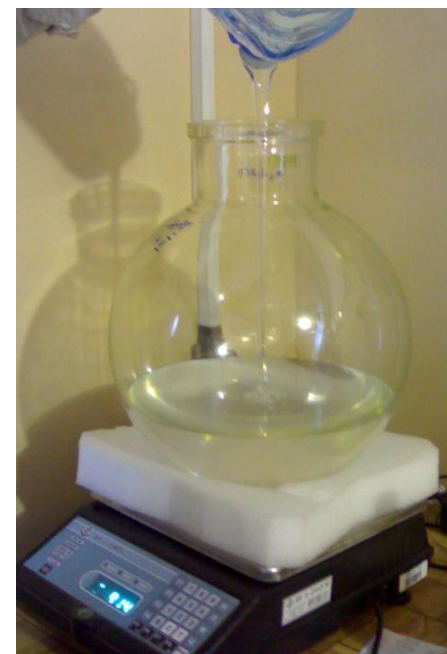


Образец	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
1а	1	0	1
1б	1	0	3
1с	1	2	0
1д	1	1	1
1е	1	2	2



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

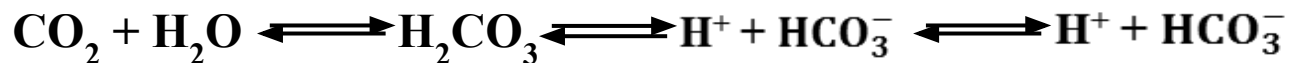
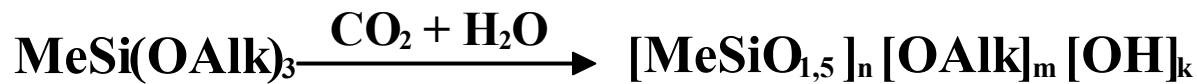
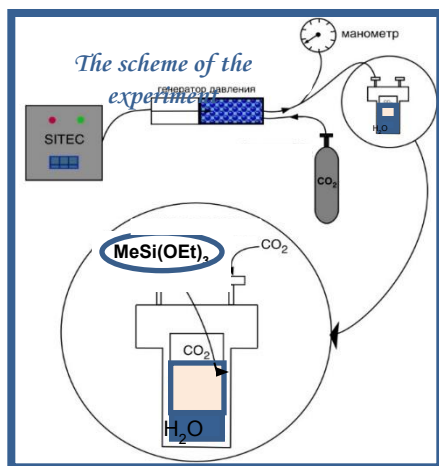
Реализация синтеза полиорганосилоксанов в активной среде



Преимущества этого метода синтеза кремнийорганических связующих:

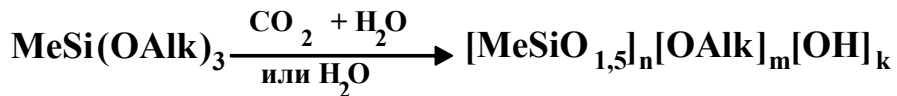
- Значительное уменьшение влияния на окружающую среду (малоотходные технологии);
- Возможность организации производства на любом химическом заводе;
- Эквивалентная эффективность как для производства уже известных продуктов, так и для создания новых связующих;
- Возможность контроля технологических параметров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

Гидролиз метилтриалкоксисилана в карбоновой кислоте



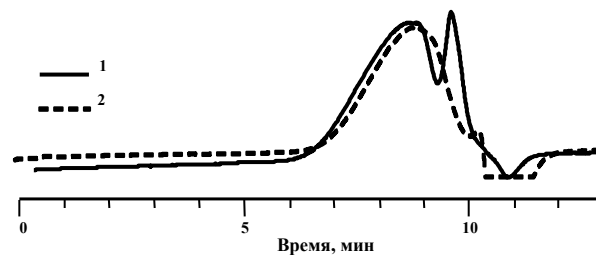
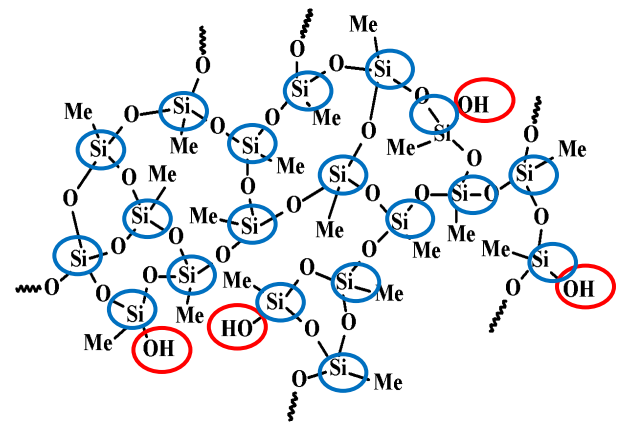
№	Hydrolysis conditions						Product properties				
	AlkO-	MeSi(OAlk) ₃ / H ₂ O, ml	p, atm	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	The content of groups, % mass		M _p
								OH	AlkO		
1	-OMe	10/5	150	120	60	-	100	0	4.3	2.2	1400
2	-OEt	10/5	150	120	60	-	0	0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

Гидролиз метилтриэтоксисиланов



В угольной кислоте

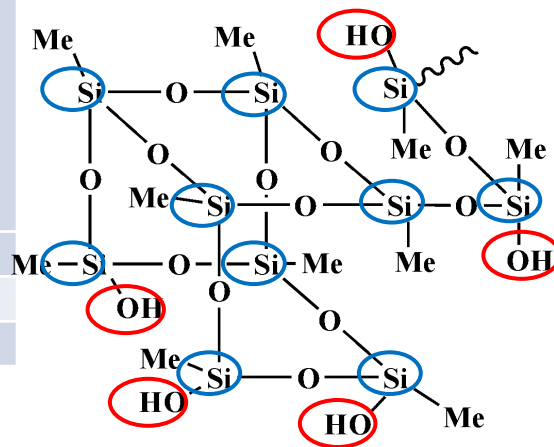
№	Hydrolysis conditions				Product properties				
	P, atm	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	The content of gel in the product, %	Content in soluble product, %		M _p
			g				OH-	AlkO-	
1	150	120	60	-	0	0	-	-	-
2	150	120	60	+	100	0	4.1	1.6	1400



Без угольной кислоты при повышенном давлении

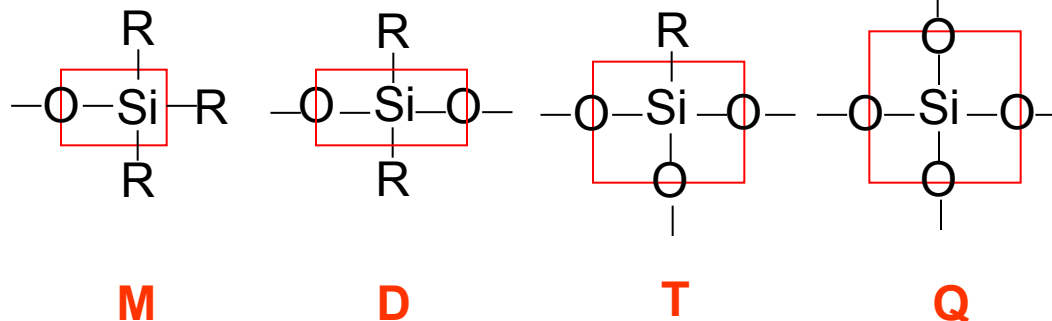
№	Hydrolysis conditions			Product properties				
	T, °C	t, min	stirring	Conversion of monomer, %	content of gel in product, %	Content in soluble product, %		M _p
			g			OH- групп	AlkO- групп	
2	130	180	-	11	1,5	-	-	-
3	85	180	+	100	0	10.8	2.3	1000
5	180	60	-	100	17	13.3	4.9	750

Кривые ГПХ продуктов гидролиза MeSi(OEt)₃ в угольной кислоте (1) и при повышенном давлении без CO₂ (2)



MQ смолы

ЗВЕНО

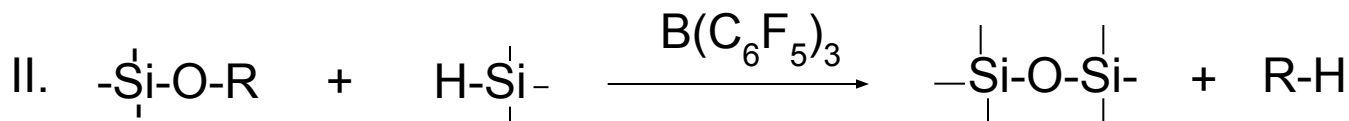
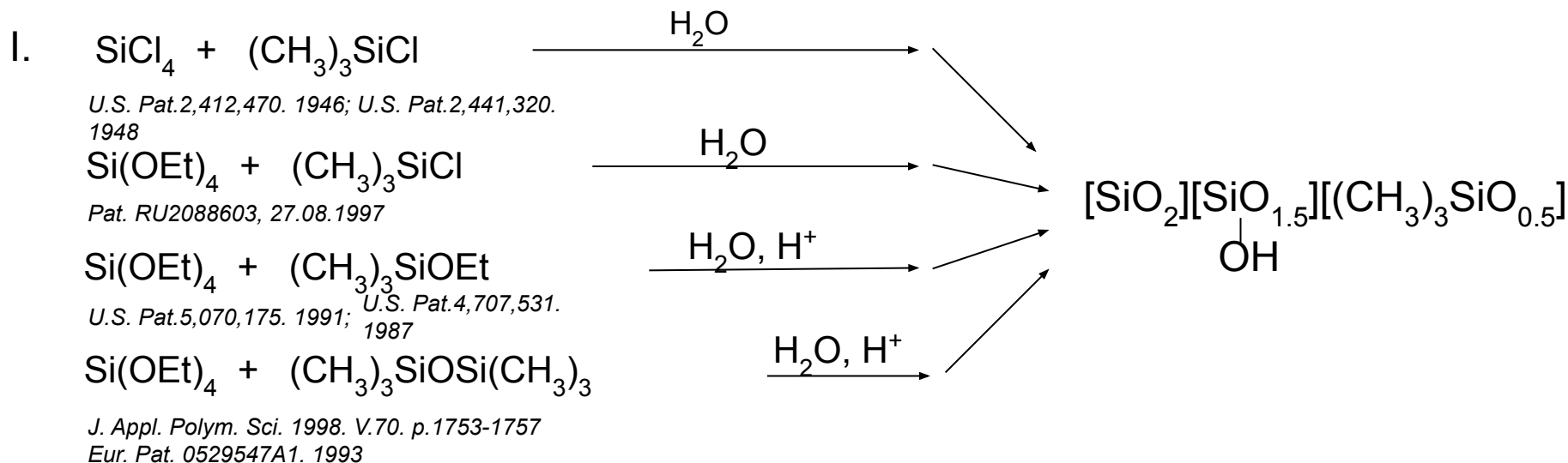


The first mention of the synthesis and application of the MQ copolymers can be found in patent literature mid 40-ies.

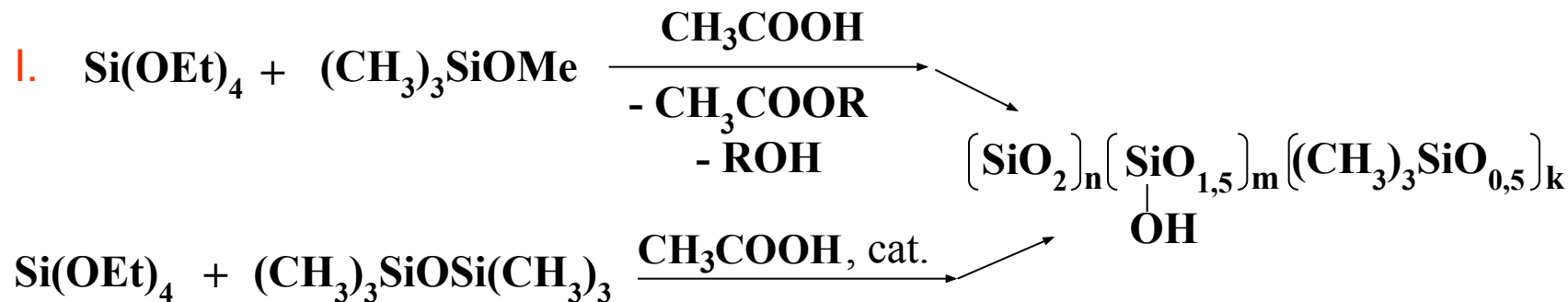
F.J. Norton. U.S. Pat.2,412,470. 1946; J.F. Hyde. U.S. Pat.2,441,320. 1948

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

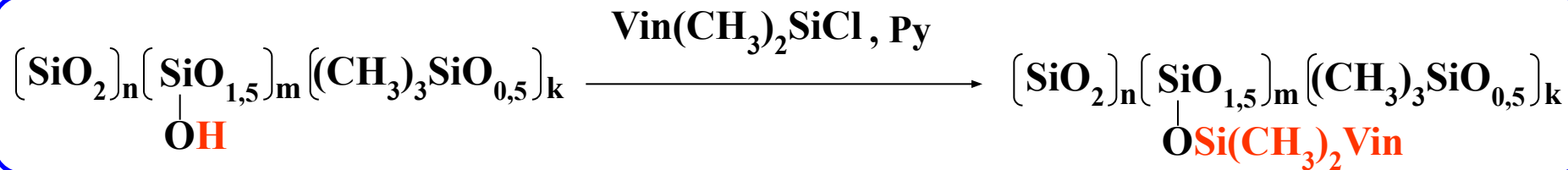
B.Arkles. "Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials" MRS Bulletin. 2001. p.402-407



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

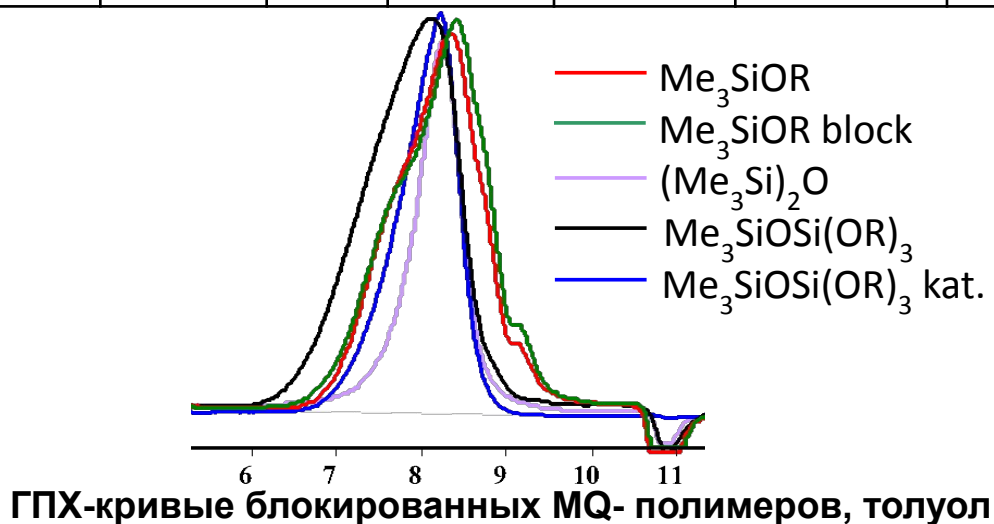


Обработка MQ – полимеров (реакция блокирования)



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



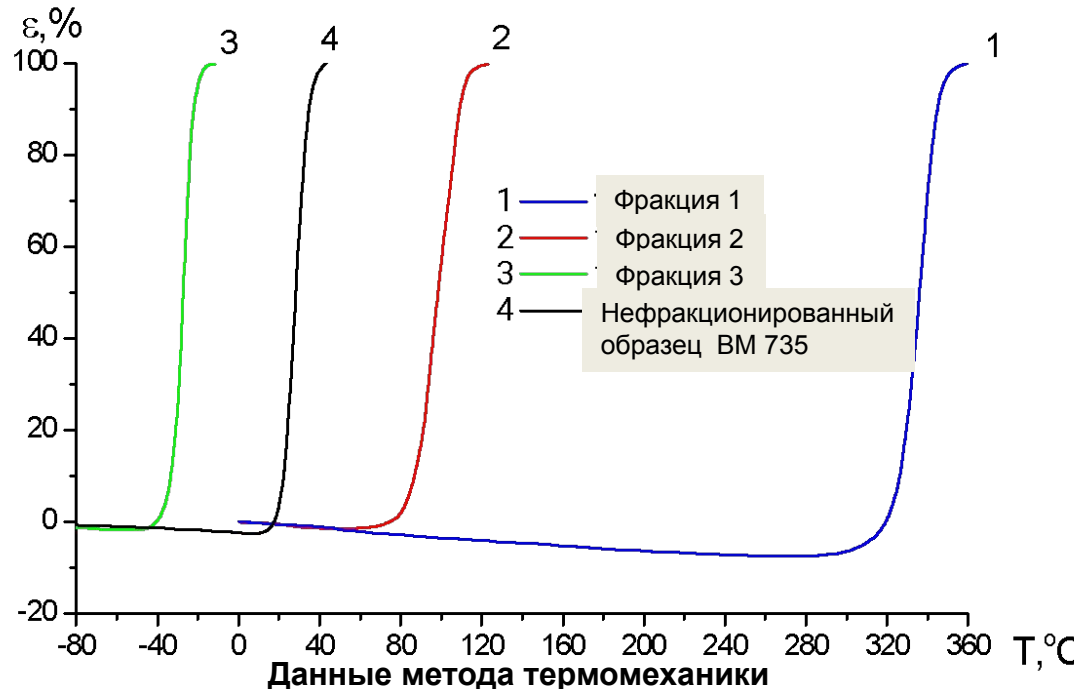
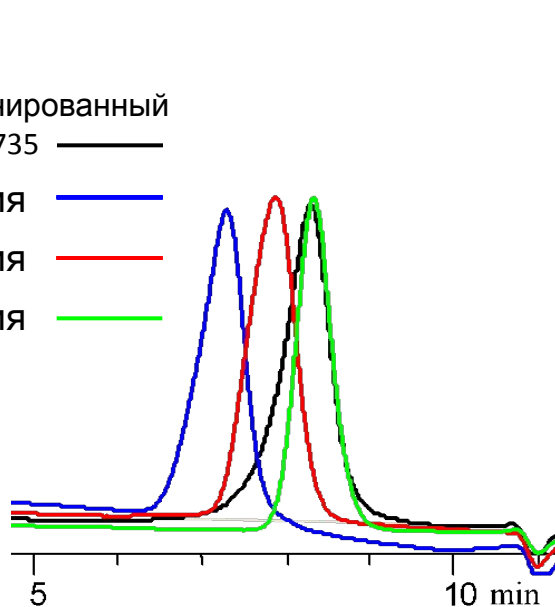
Результаты фракционирования MQ смол (M:Q=1:1)



Нефракционированный образец VM735

Фракция 1
Фракция 2
Фракция 3

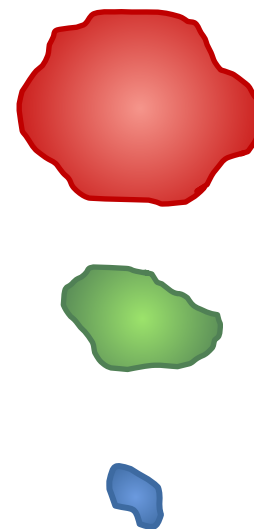
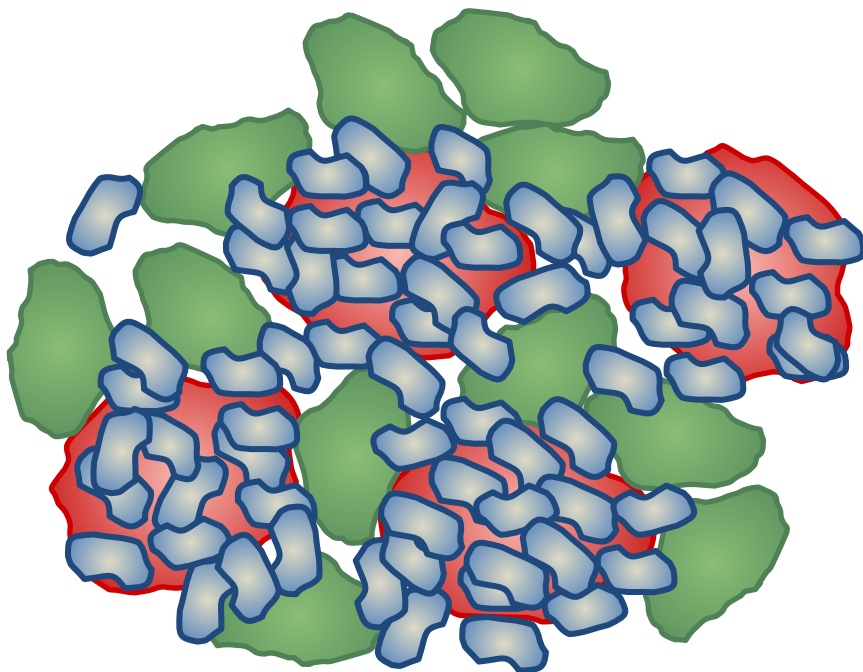
ГПХ-кривые MQ-смол, толуол 75kD

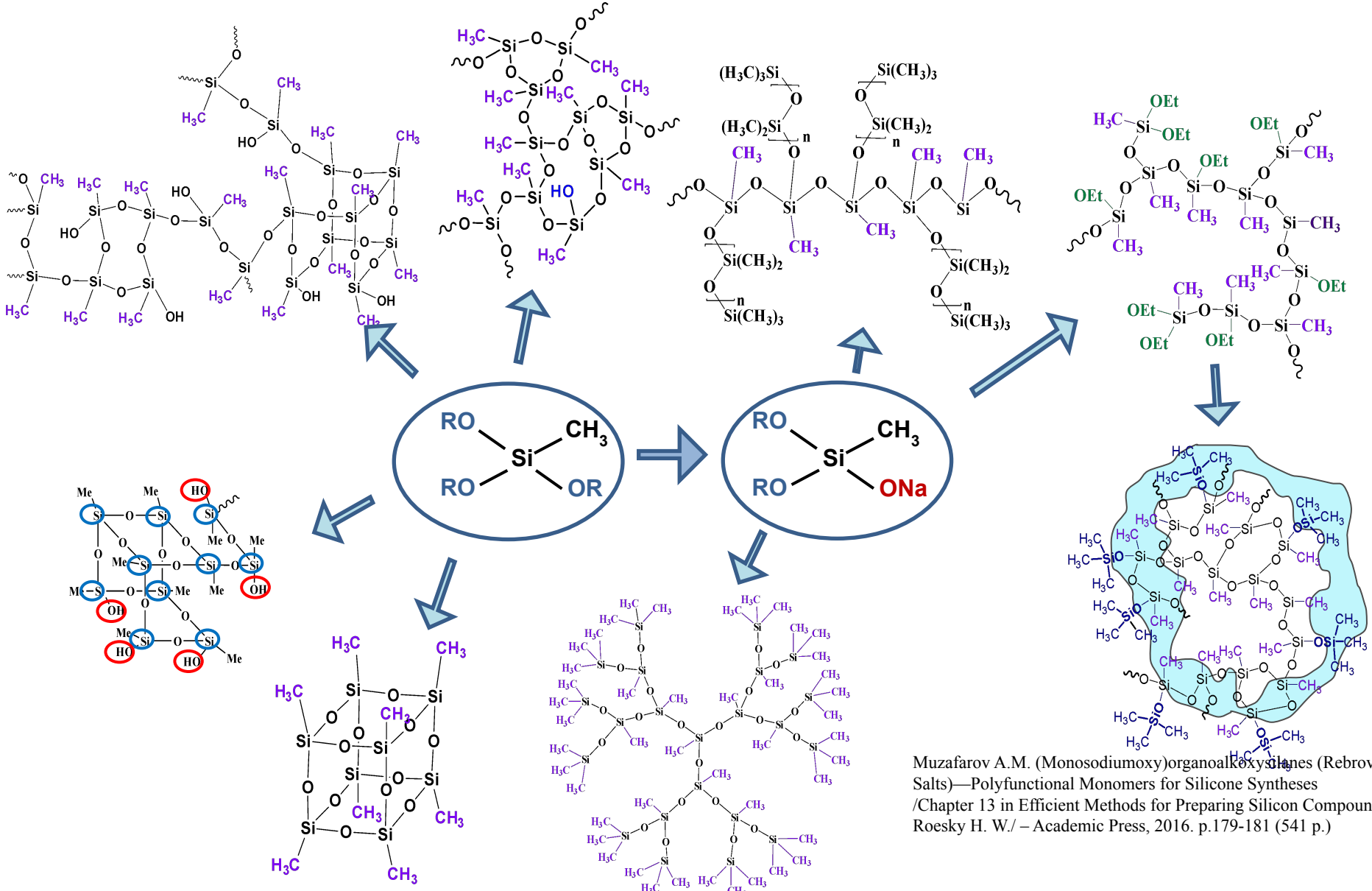


Образец	Выход фракции, %	T _g , °C	MM, ГПХ	Данные элементного анализа					
				C, %		H, %		Si, %	
				Теор.	Практ.	Теор.	Практ.	Теор.	Практ.
VM735 нефракц.		30	1500	25,505	25,34	6,42	6,46	39,76	40,70
VM735 фр.1	11,07	335	5400		23,49		5,57		40,35
VM735 фр.2	38,74	100	2700		25,67		6,53		39,80
VM735 фр.3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

MQ-сополимеры – молекулярные композиты

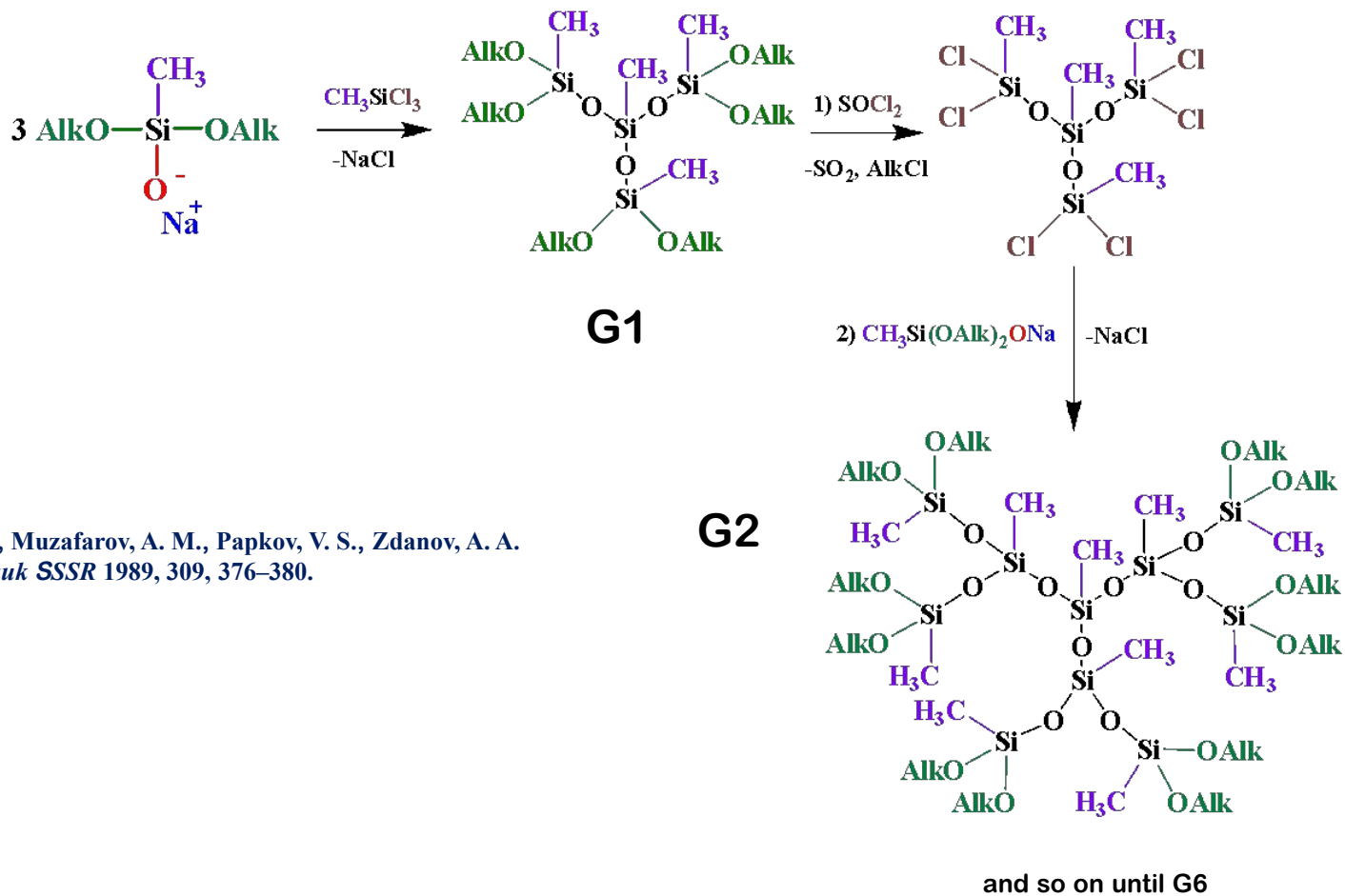
Различные фракции
MQ-макромолекулы:





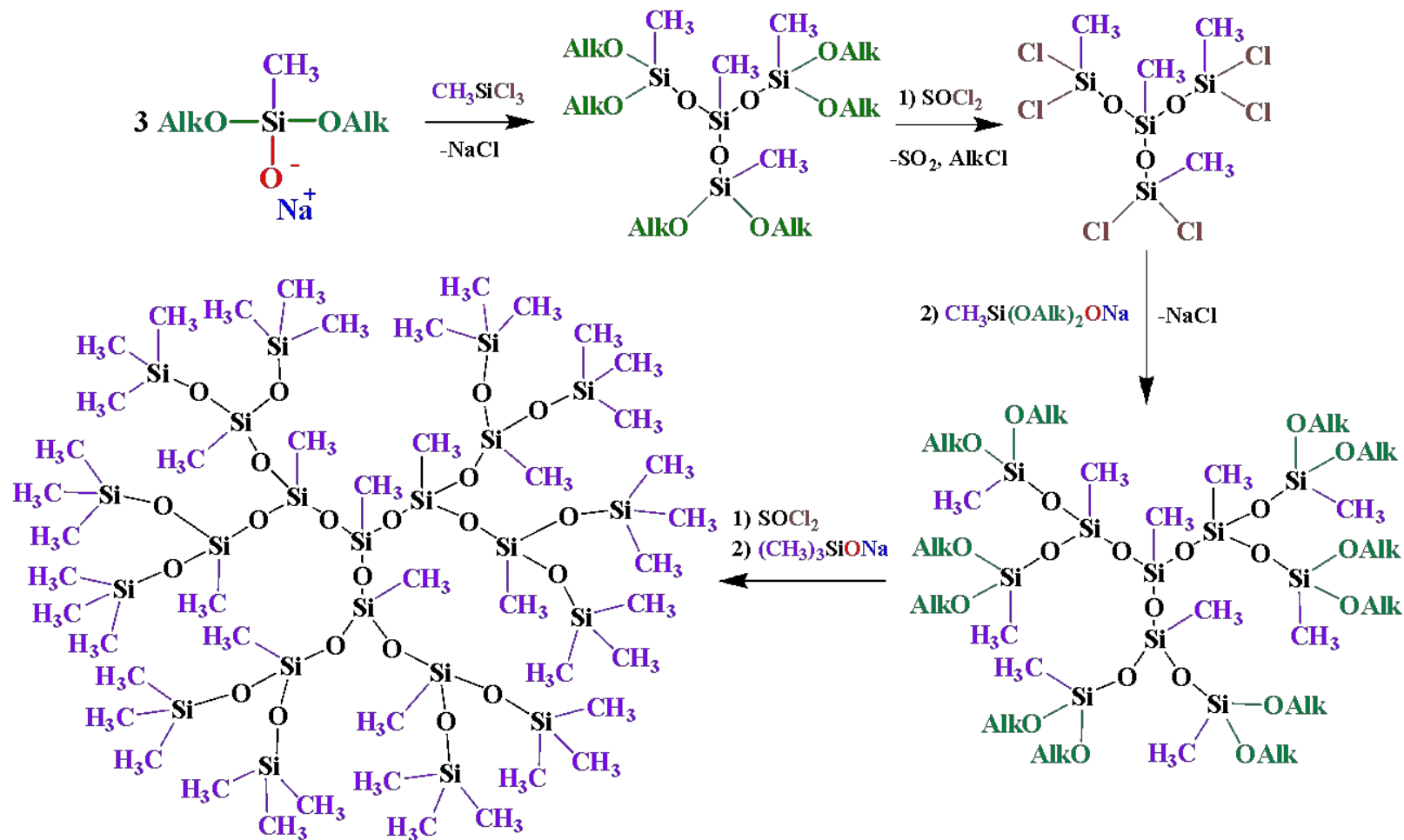
Muzafarov A.M. (Monosodiumoxy)organoalkoxysilanes (Rebrov Salts)—Polyfunctional Monomers for Silicone Syntheses /Chapter 13 in Efficient Methods for Preparing Silicon Compounds/ Roesky H. W./ – Academic Press, 2016. p.179-181 (541 p.)

Synthesis of methylsilsesquioxane dendrimers

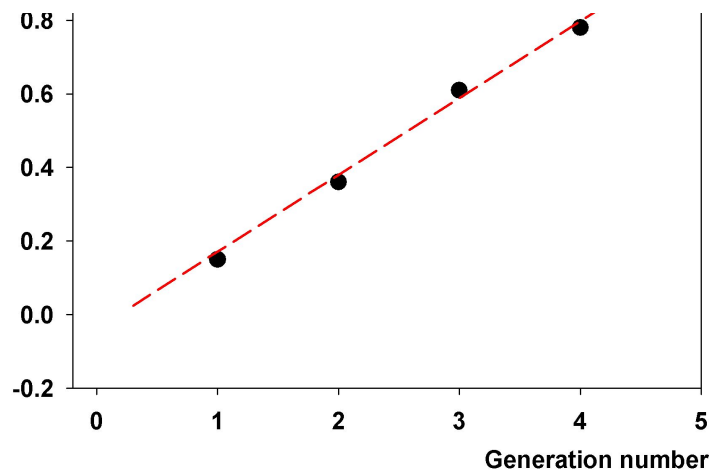
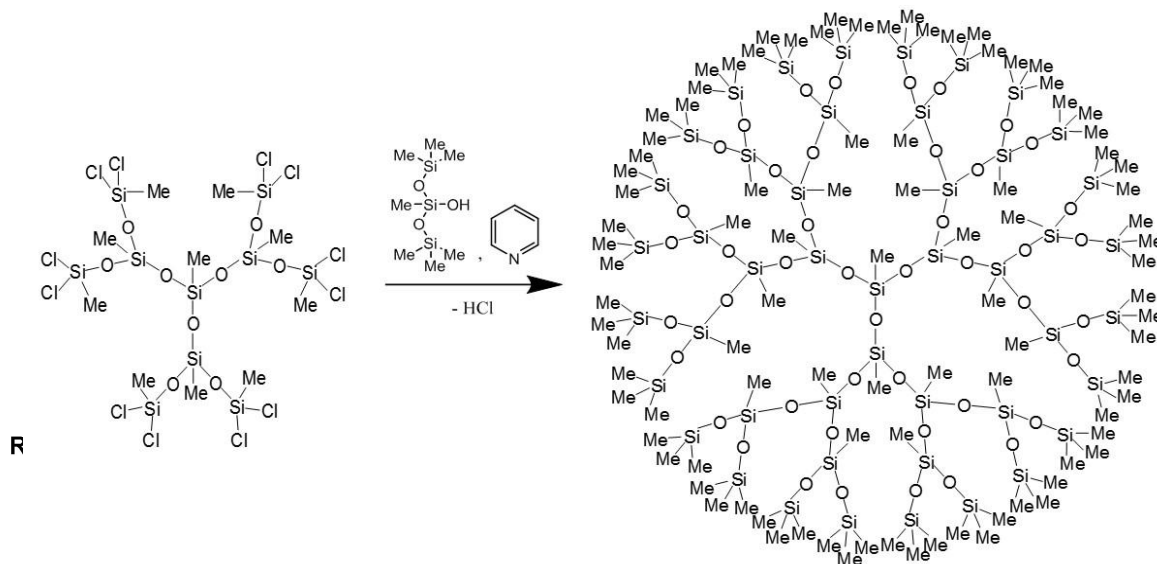


Rebrov, E. A., Muzafarov, A. M., Papkov, V. S., Zdanov, A. A.
Dokl Akad Nauk SSSR 1989, 309, 376–380.

Synthesis of non-functional methylsilsesquioxane dendrimers



Synthesis of non-functional methylsilsesquioxane dendrimers



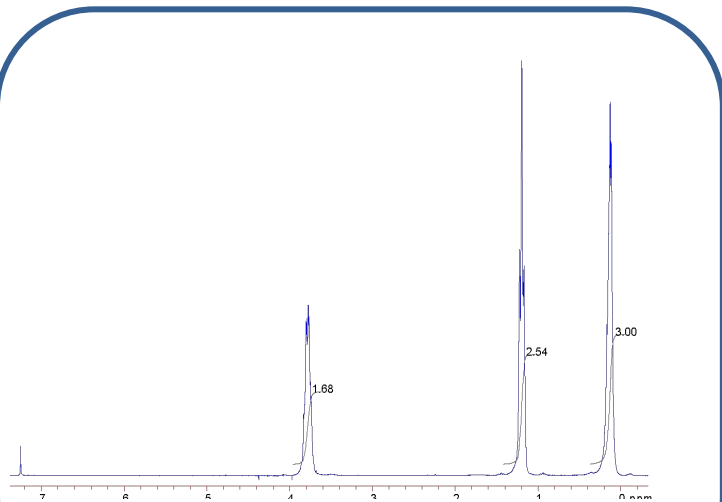
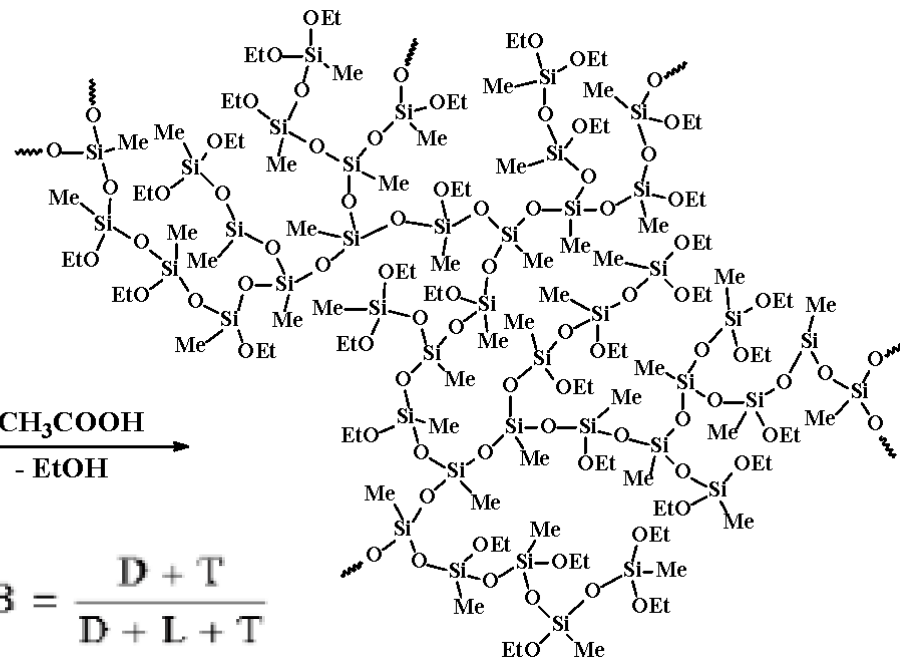
Dependence of the averaged radii of gyration of siloxane dendrimers with trimethylsilyl terminal groups on the generation number. For all samples, $sR_g < 1.0$. (SAXS data)

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

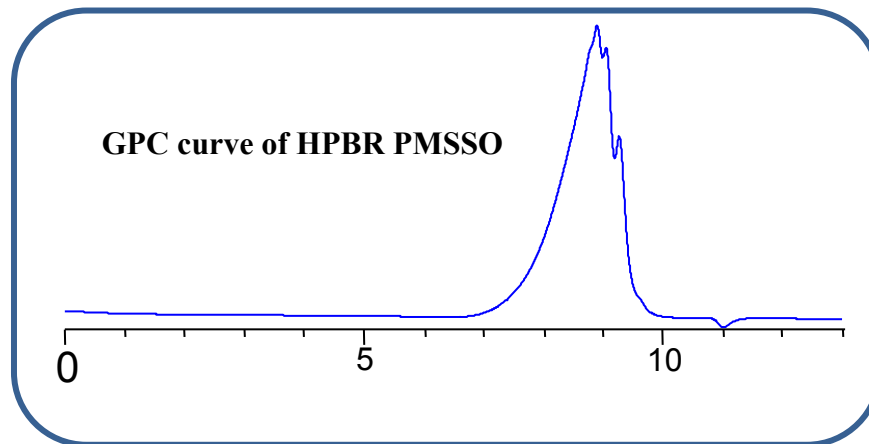
Synthesis of hyperbranched polymethylsilsesquioxanes



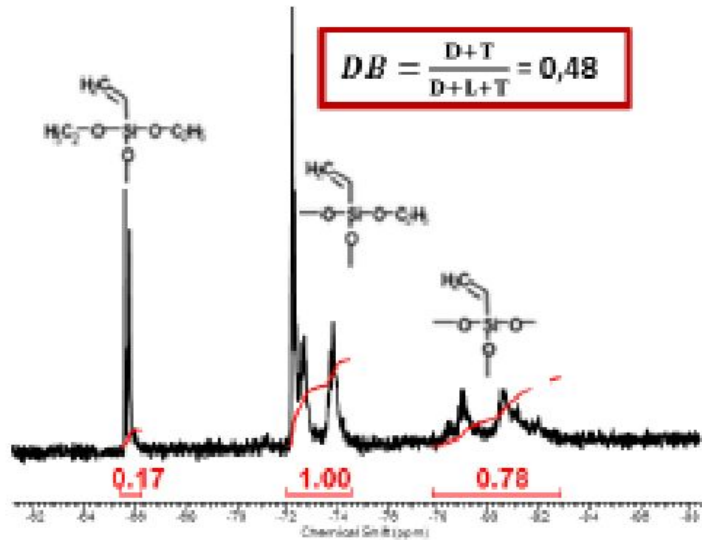
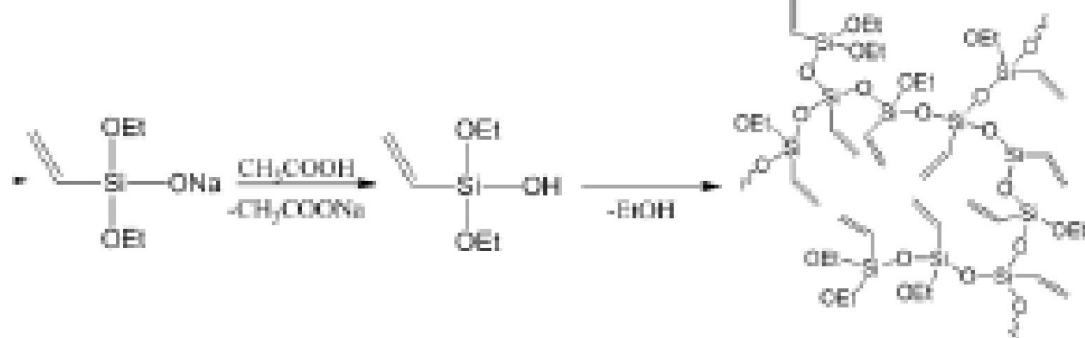
$$\text{DB} = \frac{\text{D} + \text{T}}{\text{D} + \text{L} + \text{T}}$$



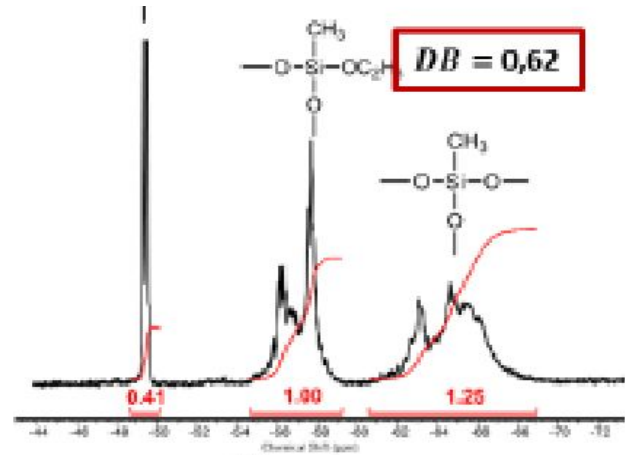
NMR spectra of polycondensation AB2 monomer



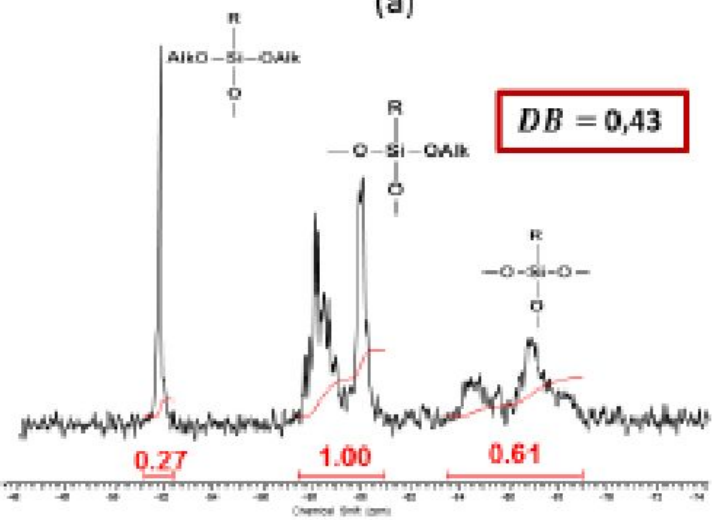
GPC curve of HPBR PMSSO



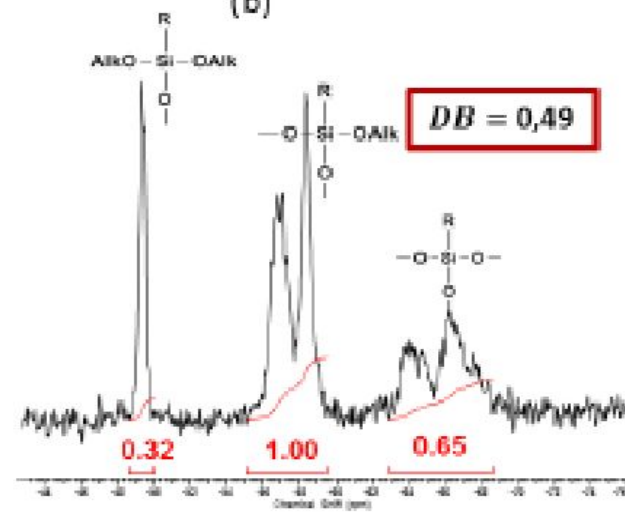
(a)



(b)

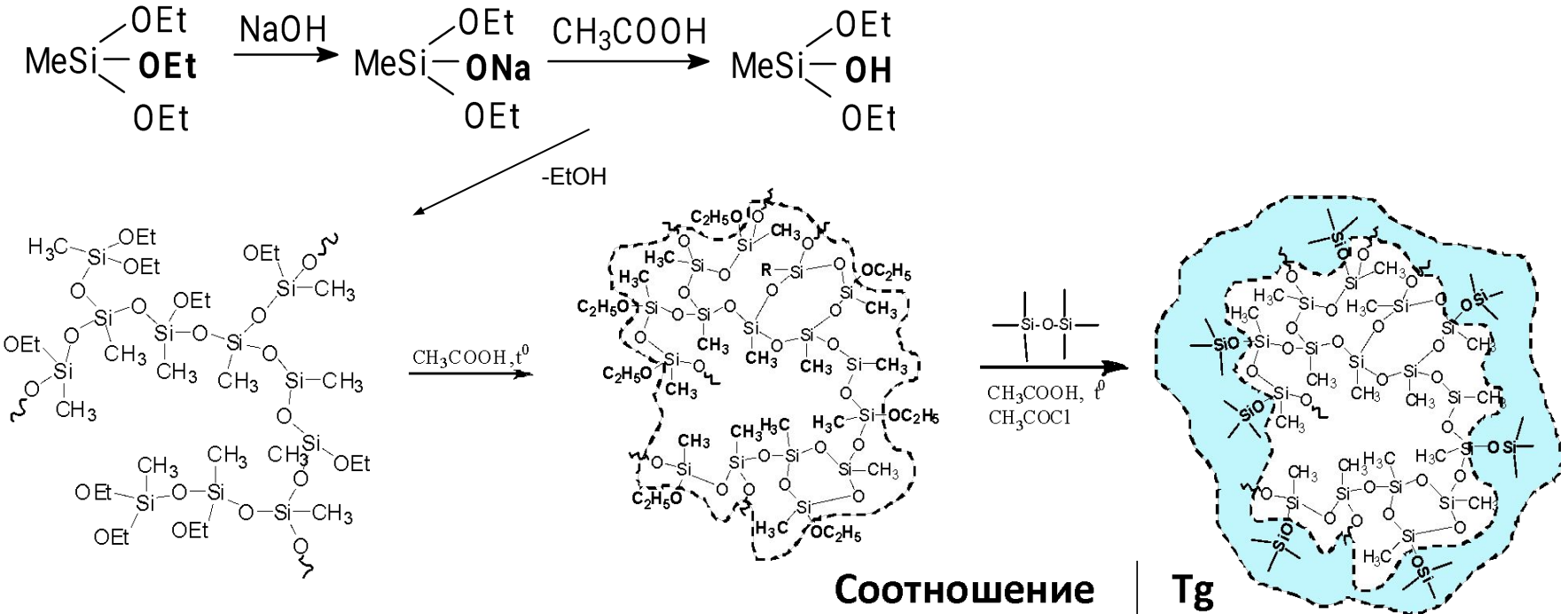


(c)



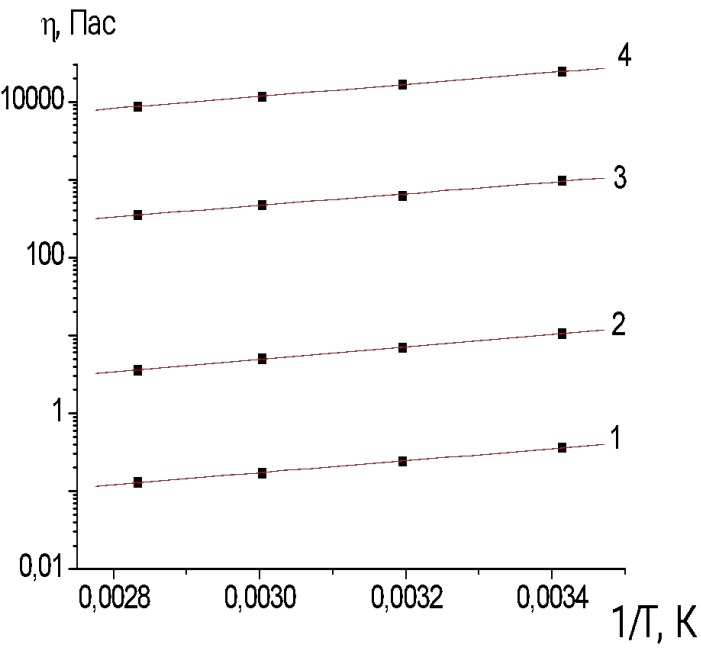
(d)

Polymethylsilsesquioxane nanogels with a core-shell molecular structure

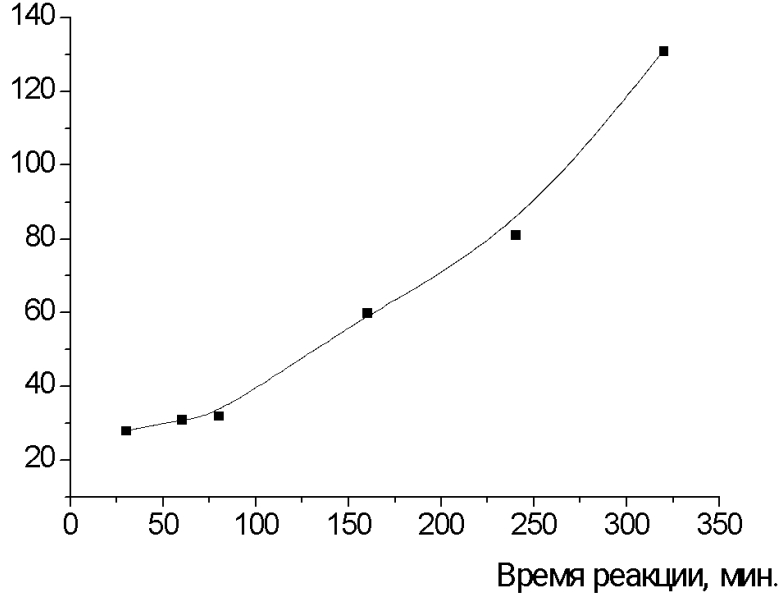
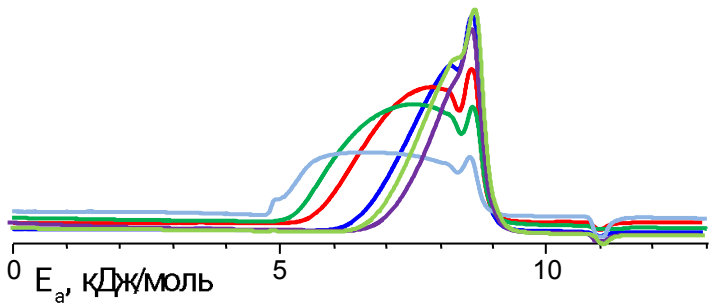


Соотношение MeSiO _{1,5} /Me ₃ SiO	Tg °C
6.6/3	-77
7.8/3	-51
9.3/3	-30
10.2/3	-7

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



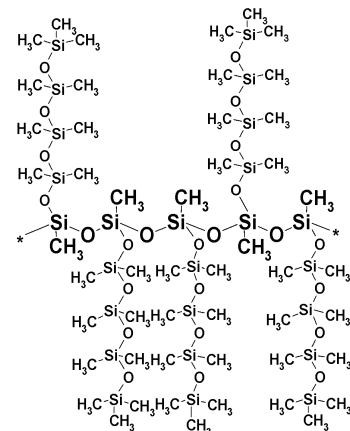
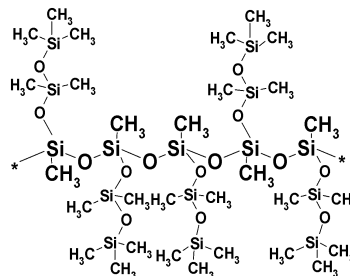
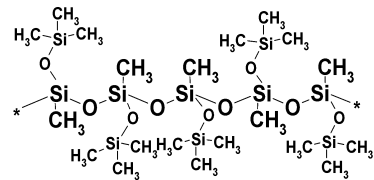
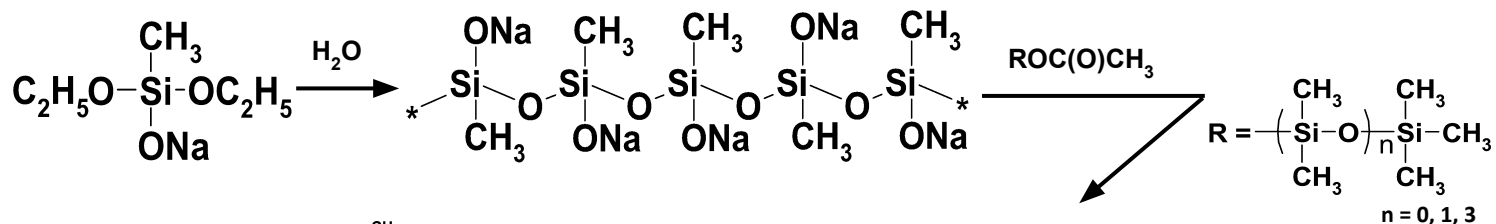
Temperature dependences of viscosity of PMS with various MM: 1-PMS-350, 2-10000, 3 – 100000, 4-1000000.



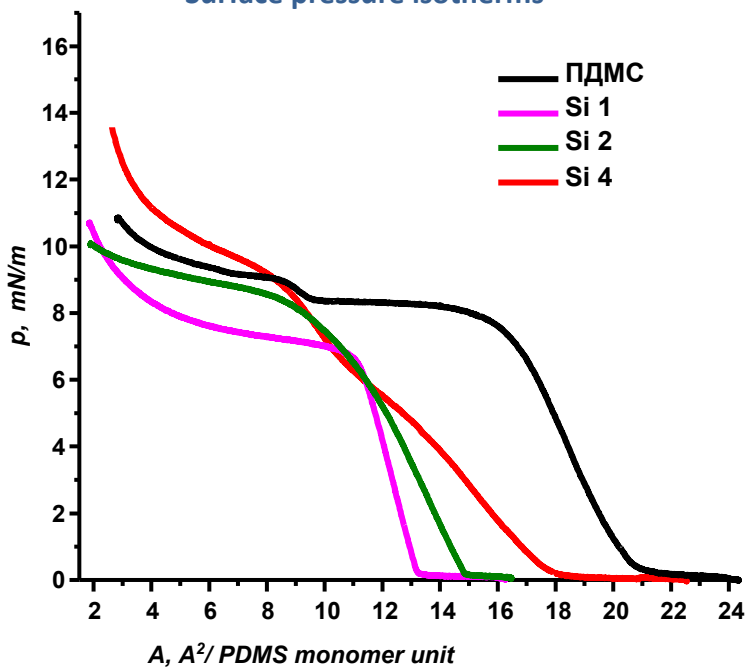
Activation energy of viscous flow of PMSSO nanogels vs reaction time

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 ²	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.