

На правах рукописи

ДЮЖИКОВА ЮЛИЯ СТАНИСЛАВОВНА

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ СО СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫМИ ЦИКЛИЧЕСКИМИ
СИЛЕСЕСКВИОКСАНОВЫМИ ЯДРАМИ В КАЧЕСТВЕ РАЗВЕТВЛЯЮЩИХ ЦЕНТРОВ

1.4.7 «Высокомолекулярные соединения (химические науки)»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., академик РАН
Музафаров А.М.

Москва
2022 г.

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1 Звездообразные полимеры	12
1.2 Методы сборки	13
1.2.1.1 Метод «core-first».....	13
1.2.1.2 Синтетические подходы, используемые в методе «core-first»	15
1.2.2.1 Метод «arm-first».....	25
1.2.2.2 Синтетические подходы, используемые в методе «arm-first».....	28
1.2.3.1 Метод «grafting-onto».....	32
1.2.3.2 Синтетические подходы, используемые в методе «grafting-onto»...	33
1.2.4.1 «Гибридный» метод	41
1.2.4.2 Синтетические подходы, используемые в «гибридном» методе	42
1.2.5 Заключение по методам синтеза и синтетическим подходам, применяемых для синтеза звездообразных полимеров.....	49
1.3 Звездообразные полимеры с силоксановой составляющей.....	51
1.3.1 Звездообразные полимеры, содержащие ПДМС-лучи	51
1.3.2 Звездообразные полимеры, содержащие силоксановый центр ветвления.....	52
1.3.3 Звездообразные полимеры, содержащие как силоксановый разветвляющий центр, так и ПДМС-лучи	62
1.4 Выводы из литературного обзора.....	65
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	67
2.1 Реагенты и методы исследования.....	67

2.1.1 Реагенты	67
2.1.2 Методы исследования.....	67
2.2 Синтез разветвляющих силсесквиоксановых центров.....	69
2.2.1 Синтез полиэдрических органометаллосилоксанов.....	69
2.2.2 Синтез стереорегулярных толил- и фенилциклосилоксанполиолов	72
2.2.3 Синтез гидрид содержащих циклических и полициклических органосилсесквиоксанов	74
2.2.3.1 Синтез гидрид содержащих циклических органосилсесквиоксанов из органометалосилоксанов	75
2.2.3.2 Синтез гидрид содержащих циклических органосилсесквиоксанов из полиолов	77
2.2.3.3 Реакция изомеризации <i>цис</i> -тетра[фенил(диметилсилокси)]- циклотетрасилоксана	79
2.2.3.4 Синтез октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксанового кубана	80
2.3 Синтез монофункциональных ПДМС-лучей	81
2.4 Синтез звездообразных силоксановых полимеров.....	83
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	89
3.1 Синтез разветвляющих органосилсесквиоксановых центров	89
3.1.1 Синтез стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с гидридными функциональными группами.....	89
3.1.2 Реакция изомеризации <i>цис</i> - тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана.....	105
3.1.3 Синтез октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана	110
3.2 Синтез монофункциональных ПДМС-лучей	112
3.3 Синтез звездообразных ПДМС полимеров	115

3.4 Термические свойства звездообразных полимеров.....	121
3.5 Реологические свойства звездообразных полимеров.....	129
3.6 Перспективы практического применения звездообразных ПДМС	142
ВЫВОДЫ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	146

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ATRP – atom transfer radical polymerization – радикальная полимеризация с переносом атома

CCS – полимеры – звездообразные полимеры со шитым ядром

RAFT – reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization – радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму «присоединение – фрагментация»

ROP – ring-opening polymerization – полимеризация с раскрытием цикла

SFRP – stable free-radical polymerization – радикальная полимеризация с «обратимым ингибированием»

ДВБ – дивинилбензол

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ЗП – звездообразный полимер

ИК – инфракрасная спектроскопия

ММ – молекулярная масса

ММР – молекулярно-массовое распределение

ММХ – молекулярно-массовые характеристики

ПДМС – полидиметилсилоксан

ПИ – полиизопрен

ПМА(Аз) – полиметилметакрилат с азобензильными мезогенными группами

ПММА – полиметилметакрилат

ПОСС – полиэдрический олигосилсесквиоксан

ПС – полистирол

ПЭО – полиэтиленоксид

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ – тетрагидрофуран

УФ – ультрафиолет

ЯМР – ядерно-магнитный резонанс

ГПХ – гельпроникающая хроматография

ДМФА – диметилформамид

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Основные задачи, которые решает современная полимерная химия – создание макромолекулярных систем с комплексом заданных полезных свойств. Это связано с возросшими потребностями в получении материалов нового поколения. Хорошо известно, что структурная архитектура макромолекулы определяет свойства полимера. Среди огромного разнообразия макромолекулярных структур выделяют большой класс разветвлённых высокомолекулярных соединений, таких как дендримеры, звездообразные полимеры (ЗП), сверхразветвлённые полимеры и полимерные щетки. В силу своих структурных особенностей разветвленные полимеры имеют совершенно другие характеристики, отличные от их линейных аналогов. В результате средний размер таких макромолекул значительно меньше, чем размер линейных полимеров с тем же самым количеством сегментов.

В свою очередь ЗП - это пример разветвленных полимерных структур четко контролируемой молекулярной архитектуры. Макромолекулы таких полимеров представляют собой совокупность линейных фрагментов – «лучей», исходящих из центральной точки ветвления, называемой «ядром». Ядром может быть атом, молекула или макромолекула. Это обширный класс полимеров в силу особенностей своего строения характеризуются рядом уникальных свойств, делающих их весьма перспективными для использования в разнообразных областях науки и техники. ЗП уже зарекомендовали себя в качестве смазок и поверхностно-активных веществ, добавок к маслам и топливным материалам, модификаторов вязкости; они также могут использоваться для транспортировки лекарственных веществ и др.

Макромолекулы таких полимеров в дальнейшем могут быть классифицированы в зависимости от природы и структуры мономера, от порядка распределения полимерных лучей, а также от химической структуры и природы ядра.

Несмотря на то, что в литературе имеется достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу и исследованию подобных структур, существует лишь считанное количество статей, в которых описывается синтез и свойства **ЗП**, в которых все составные части – «лучи» и «ядро» - силоксановой природы. В литературе описаны в основном **ЗП**, молекулы которых содержат силоксановый фрагмент только в качестве одной из составляющих. Интерес к таким системам обуславливается комплексом их уникальных свойств: высокой тепло- и морозостойкостью, гидрофобностью, биоинертностью и малым изменением физических характеристик в широком диапазоне температур. Сейчас в промышленности имеют широкое применение разветвленные полидиметилсилоксаны (ПДМС). Эти соединения используются в приборах и механизмах как охлаждающие и демпфирующие жидкости, в качестве дисперсионных сред и в низкотемпературных маслах и смазках. Однако, разветвленные силоксаны, полученные классическими методами синтеза, могут содержать наряду с молекулами различной степени разветвленности и молекулы чисто линейного строения. Сложность состава таких полимеров, а также трудности, связанные с воспроизводимостью их синтеза - это основные причины того, что молекулярные характеристики и свойства разветвленных ПДМС исследованы менее полно по сравнению с их линейными аналогами. В этой связи, получение звездообразных ПДМС с узким молекулярно-массовым распределением, как моделей, и изучение их свойств представляется актуальной задачей химии силиконов.

Актуальность работы определяется необходимостью разработки методов синтеза новых **ЗП**, определение влияния структуры макромолекулы на свойства целевого полимера.

Цель работы заключается в синтезе и исследовании новых звездообразных полидиметилсилоксанов со стереорегулярными циклическими силсесквиоксанными ядрами в качестве разветвляющих центров.

Для достижения поставленной цели необходимо было **решить** следующие **задачи**:

- Разработать единую схему синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами
- Исследовано влияние таких параметров как:
 - размер и стереорегулярность ядра,
 - природа органического заместителя при атоме кремния в ядре,
 - длина ПДМС-луча на свойства звездообразных полимеров на реологические и термические свойства
- Провести оценку перспектив практического применения новых звездообразных силоксанов

Научная новизна работы. Впервые были синтезированы и описаны звездообразные ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющимися центрами. Исследованы термические и реологические свойства полученных **ЗП**.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке подхода к синтезу модельного ряда звездообразных ПДМС с целью установления взаимосвязи структура-свойства и сравнении их свойств с классическими линейными аналогами.

Практическая значимость работы. Разработан способ синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами различного строения с высоким выходом. Были проварьированы различные структурные параметры **ЗП**, определены реологические и термические свойства. Проведена оценка перспектив практического применения.

Методология исследования заключалась в синтезе ряда **ЗП**, отличающихся размером, стереорегулярностью и органическим заместителем при атоме кремния в ядре, а также длиной и количеством лучей. Последующий анализ полученных **ЗП** методами: ДСК, ТГА, реометрией и вискозиметрией в растворе позволили выявить влияние структуры макромолекулы звездообразного ПДМС на его свойства.

На защиту выносятся:

- Разработка условий синтеза звездообразных ПДМС со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами.
- Совокупность данных о взаимосвязи структуры и физико-химических свойствах, синтезированных **ЗП** со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами.
- Оценка перспектив практического применения новых звездообразных ПДМС.

Достоверность результатов исследования обеспечивалась использованием синтетических методов, хорошо контролируемых на каждой из стадий предложенной синтетической схемы с использованием приборов и измерительных средств необходимой точности и многократным воспроизведением (повторением) всех представленных в работе экспериментов. **Высокая степень достоверности** полученных результатов была подтверждена комплексным применением физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР-спектроскопии, ГПХ, ТГА, ДСК, реометрии и вискозиметрии в растворе, также опубликованием результатов работы в профильных высокорейтинговых журналах. Основные результаты работы прошли рецензирование международными экспертами.

Апробация работы. Основные результаты доложены на Школе-конференции для молодых ученых «Бесхлорная химия силиконов» (с

международным участием) (Москва, 2021); XIV Andrianov Conference «Organosilicon compounds. Synthesis, properties, applications» (Moscow, 2018); IV Всероссийской конференции с международным участием «IV Российский день редких земель» (Москва, 2018); 8th International IUPAC Symposium «Macro- and supramolecular architectures and materials: multifunctional materials and structures» (МAM-17) (Сочи, 2017); X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» II школы-конференции «Направленный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами» (Санкт-Петербург, 2017); VI Бакеевской всероссийской с международным участием школы-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2016).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях, включенных в перечень ВАК и в 6 тезисах докладов.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе научной литературы, постановке задач исследования, планировании и выполнении экспериментов, обработке, анализе, структурировании и обобщении полученных результатов, написании статей, подготовки докладов и выступления на конференциях. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в период 2016-2022 гг.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и выводов, списка используемой литературы. Материал изложен на 168 страницах машинописного текста, содержит 92 рисунка и 7 таблиц, список цитируемой литературы включает 174 наименования.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Звездообразные полимеры

Внимание исследователей к **ЗП** определяется прежде всего необычными реологическими свойствами этих объектов. Интерес к таким полимерам обусловлен их компактностью и повышенной сегментальной подвижностью по сравнению с линейными аналогами той же молекулярной массы. Кроме высокой сегментальной подвижности, **ЗП** и линейные полимеры различаются по форме. Плотная сферическая упаковка **ЗП** напрямую коррелирует с таким параметром, как степень «динамической запутанности». При увеличении числа лучей у **ЗП**, степень динамической запутанности уменьшается и становится существенно ниже, чем для линейных полимеров той же молекулярной массы, что и приводит к более низкой собственной вязкости **ЗП** по сравнению с линейными полимерами. Вследствие этих структурных особенностей модель поведения **ЗП** ближе по свойствам к твердым сферам, а не к клубкообразным линейным полимерам. Наиболее ярко это проявляется с увеличением числа лучей в **ЗП**.

ЗП состоят, по меньшей мере, из трех линейных полимерных цепочек сравнимой длины (так называемых лучей), исходящих из одного центра ветвления, обычно называемого ядром или центральным узлом ветвления, которым может быть, как единичный атом, так и полимерная структура (как, например, дендримеры). В таком полимере радиус ядра должен быть намного меньше среднеквадратичного расстояния от концов лучей до центра ветвления. Таким образом, главной особенностью **ЗП**, отличающей их от линейных аналогов, имеющих ту же молекулярную массу, является их компактная структура (меньший гидродинамический объем, а, следовательно, меньшая вязкость) и возможная большая функциональность [1-3].

1.2 Методы сборки

В настоящее время существуют различные подходы к синтезу ЗП. Их можно разделить на три основные группы: «core-first», «arm-first» и «grafting-onto» [3]. Каждая из этих групп имеет ряд преимуществ и недостатков.

1.2.1.1 Метод «core-first»

Первый метод «core-first» предполагает использование ранее синтезированного многофункционального инициатора (т.е. ядра), с последующим формированием ЗП, путем дивергентного присоединения растущих линейных полимеров (т.е. лучей) (Рисунок 1).

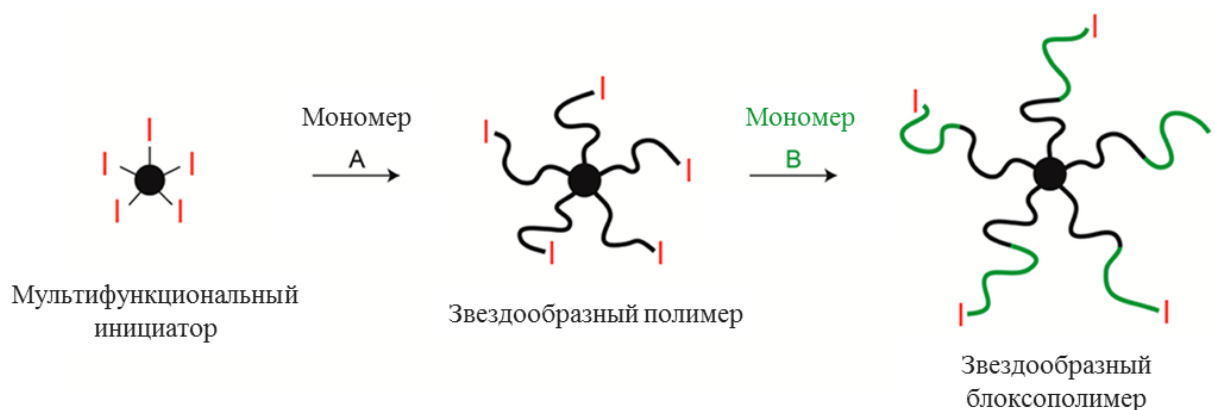


Рисунок 1 - Схема синтеза звездообразных полимеров методом «core-first»

[3]

Для получения ЗП четко определенной структуры (то есть с одним и тем же количеством, и длиной лучей) иницирующие участки ядра должны иметь сопоставимую реакционную способность и 100%-ную эффективность инициирования. Кроме того, скорость инициирования используемых активных центров должна намного превышать скорость роста полимерной цепи, также при этом не должны протекать процессы передачи и обрыва цепи, либо возможность таких реакций должна быть сведены к минимуму. При этом условии степень полимеризации каждого полимерного луча (то есть длина луча) будет сопоставимой. Таким требованиям соответствуют методы контролируемой «живой» полимеризации, позволяющие получить ЗП с

контролируемым числом лучей при их равной длине методом «core-first» с использованием различных комбинаций мономеров и многофункциональных инициаторов.

Преимущество данного метода заключается в возможности получения полимера с высоким выходом, поскольку чистые **ЗП** могут быть отделены от непрореагировавших мономеров, лигандов и катализаторов простыми способами (например, пересаживанием).

До появления индивидуальных полифункциональных соединений типа фуллеренов и дендримеров, недостаток данного метода заключался в том, что **ЗП** имели небольшое число лучей (обычно от 3 до 8) и гораздо меньший размер ядра по сравнению с **ЗП**, полученными методом «arm-first», который будет описан ниже. Это определялось возможностью использования в качестве иницирующего ядра соединений с небольшими молекулярными размерами и низкой функциональностью, что ограничивало как размеры ядра, так и количество возможных лучей получаемого **ЗП**. В настоящее время в качестве многофункциональных инициаторов используют функционализированные сверхразветвленные полимеры [4, 5], дендримеры [6, 7], полисахариды [8, 9], наночастицы [10-12] и наногели [13], что позволяет получить **ЗП** с большим размером ядра и большим числом лучей.

Еще один недостаток метода «core-first» заключается в том, что полимерные лучи синтезированных **ЗП** не могут быть непосредственно охарактеризованы. Только косвенные методы, включая анализ концевых групп, определение параметров ветвления и выделение лучей после расщепления, могут быть использованы для определения молекулярно-массовых характеристик лучей [14].

При проведении контролируемой радикальной полимеризации, применяемой для синтеза методом «core-first», следует учитывать возможность протекания побочных реакций, таких как бимолекулярный обрыв и диспропорционирование. Эти побочные реакции могут приводить к «слипанию» **ЗП** и прекращению роста лучей, в результате чего получают

звездообразные продукты с широким молекулярно-массовым распределением (ММР), содержащие такие сложные структуры, как разноразмерные и циклические лучи [15].

Однако следует отметить, что данным методом можно получать некоторые блок-сополимерные ЗП. В случае синтеза таких сополимерных ЗП с различной природой лучей необходимо использовать сложные иницирующие центры с функциональными группами различной природы, как показано в работе Tunca [16]. Данный подход является индивидуальным и технологически сложным и не позволяет получать сополимерные ЗП с большим числом лучей.

Таким методом могут быть легко получены звездообразные послынные блок-сополимеры путем присоединения другого по природе мономера, иницируемого «живыми» концами цепи.

1.2.1.2 Синтетические подходы, используемые в методе «core-first»

Развитие методов радикальной полимеризации сделало возможным строгий контроль структуры получаемого полимера. Так ROP (ring-opening polymerization), ATRP (atom transfer radical polymerization), RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) и SFRP (stable free-radical polymerization) полимеризации легли в основу синтеза ЗП методом «core-first».

Эффективный путь синтеза ЗП основан на использовании многофункциональных инициаторов. Quirk и его группа [17] синтезировали углеводородорастворимый трифункциональный инициатор путем взаимодействия *втор*-BuLi с 1,3,5-трис(1-фенилэтинил)бензолом (Рисунок 2).

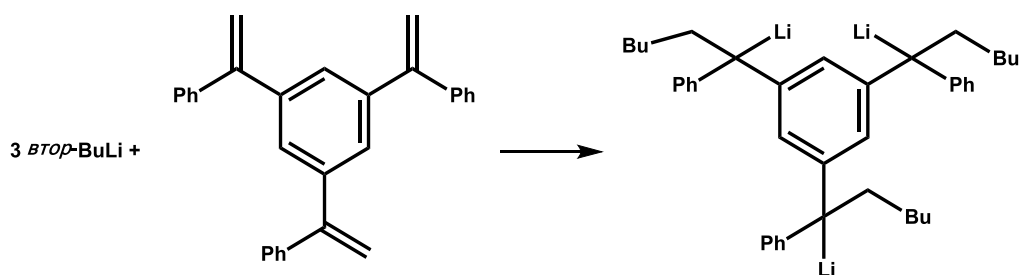


Рисунок 2 - Схема синтеза трилитиевого инициатора [17]

В работе [18] авторы сообщают о синтезе нового углеводородорастворимого трифункционального органолитиевого инициатора, не требующего полярных добавок, на основе 4,4,4 - (этан-1,1,1-триил)трис(((3-(1-фенилвинил)бензил)окси)бензола) для полимеризации стирола (Рисунок 3).

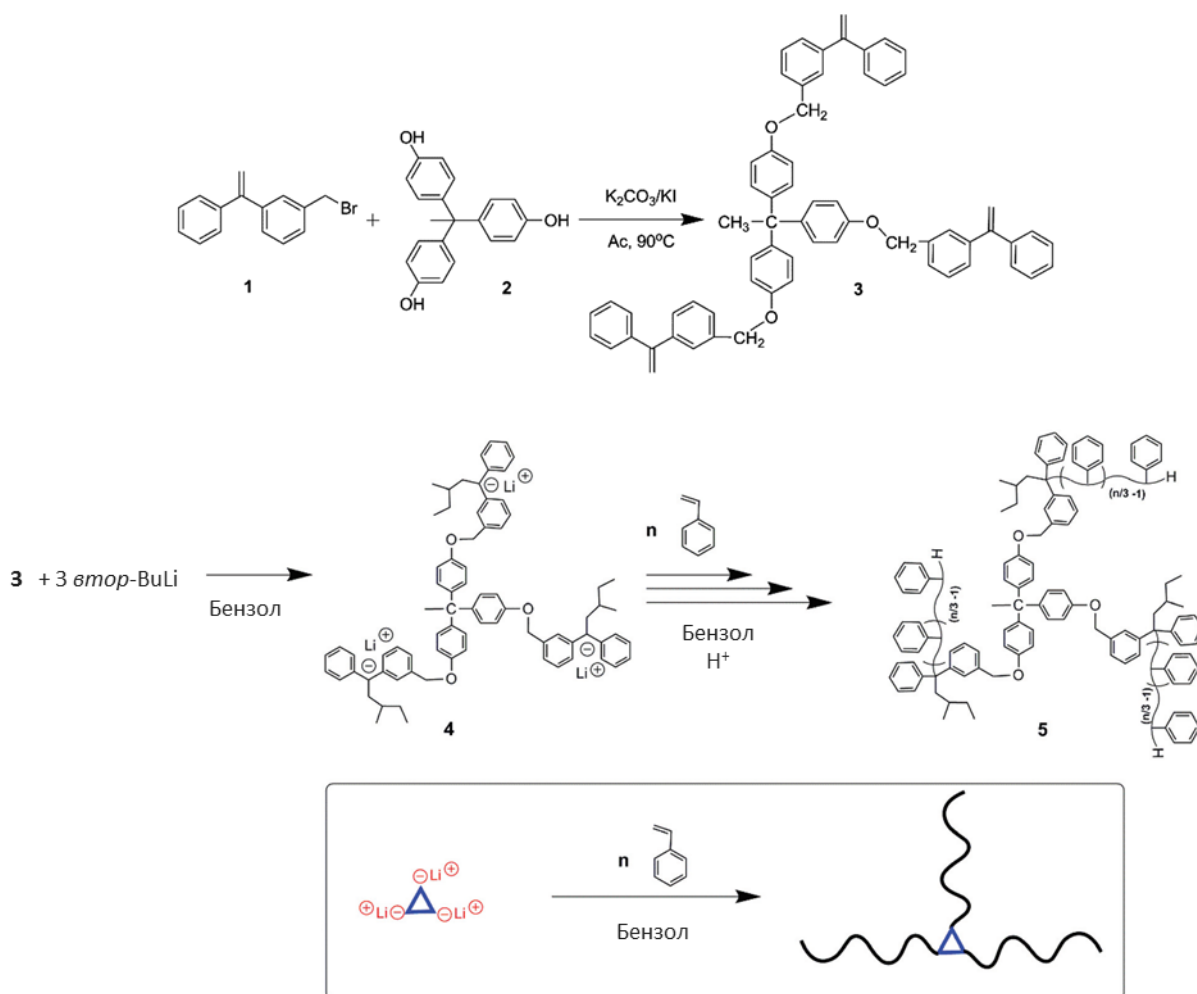


Рисунок 3 - Схема синтеза трилитиевого инициатора и звездообразного полимера на его основе [18]

Frey [19] опубликовал синтез полиэтиленоксидных (ПЭО) **ЗП** методом ROP этиленоксида в присутствии дифенилметилкалия и модифицированного полиглицерина в качестве многофункционального инициатора (Рисунок 4). Такие **ЗП** продемонстрировали довольно широкое ММР и функциональность от 26 до 55.

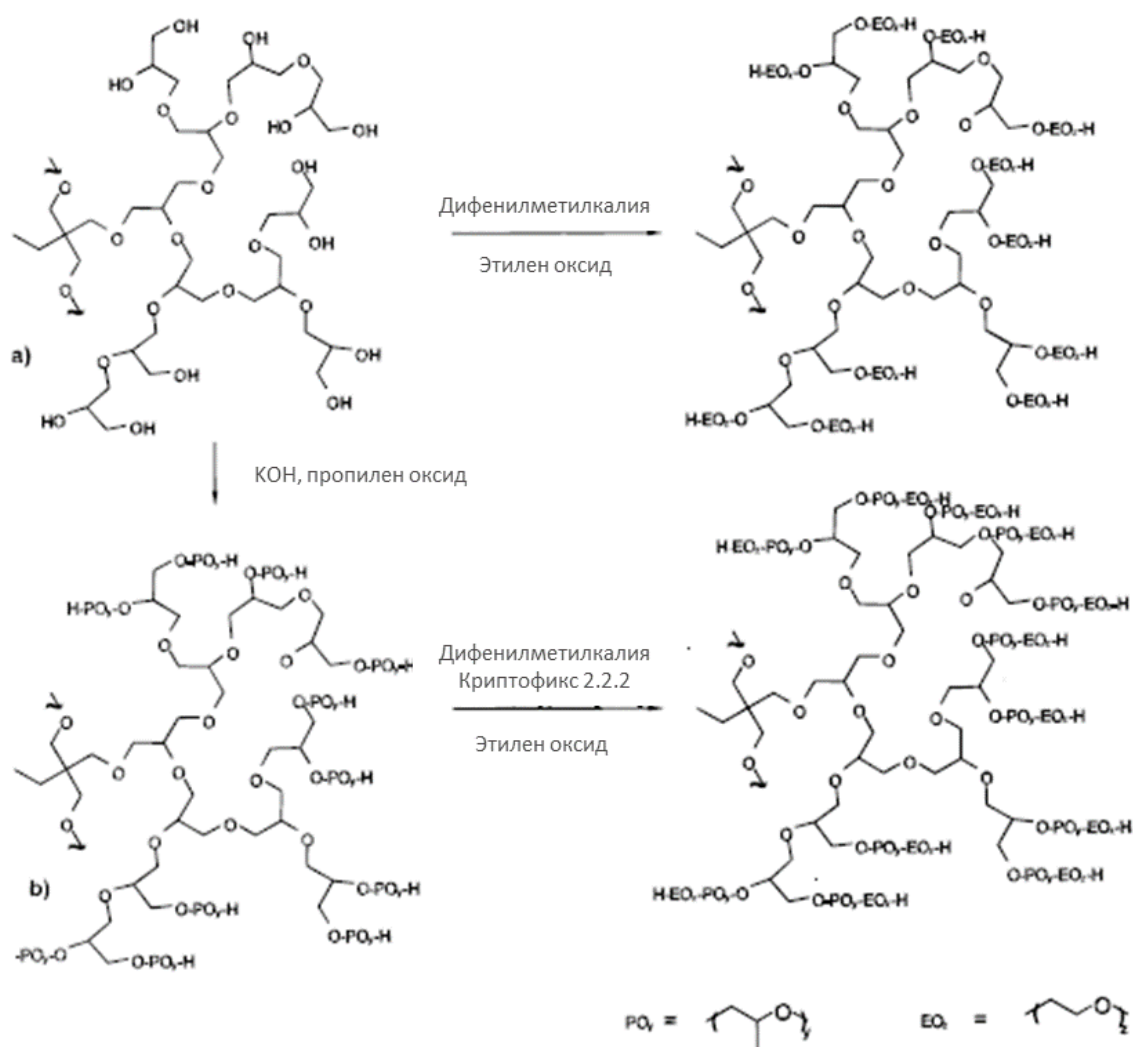


Рисунок 4 - Схема синтеза звездообразного полиэтиленоксидного полимера [19]

Одна из первых публикаций, описывающая получение **ЗП** методом ATRP, была посвящена синтезу трехлучевых звездообразных гомополимеров полиметилметакрилатов (ПММА) с использованием трифункционального инициатора на основе дихлорацетата дихлорацетата (Рисунок 5) [20].

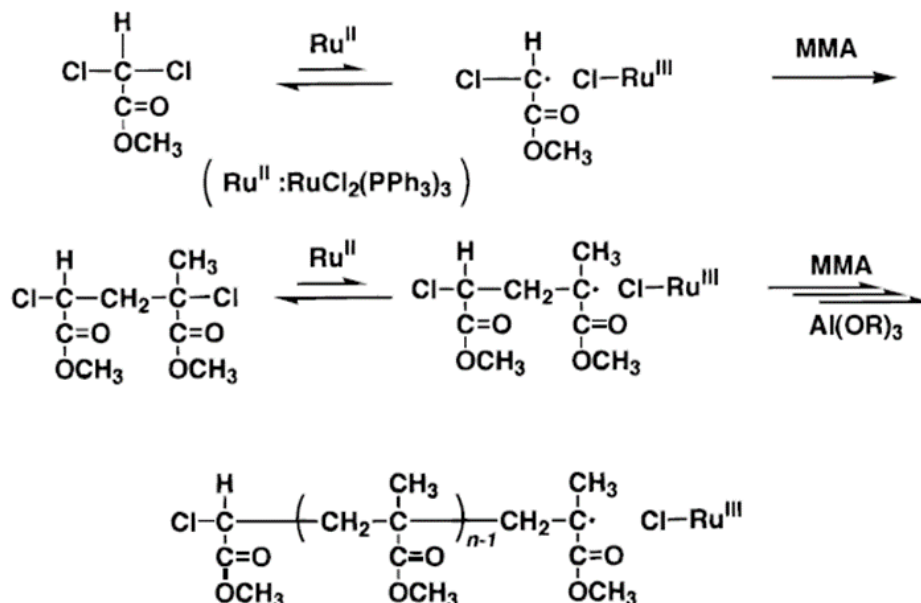


Рисунок 5 - Схема синтеза линейного ПММА методом АТРР, в качестве модели для синтеза звездообразного полимера [20]

Применяя ту же методику и используя тетра-, гекса- и окта-функциональные инициаторы, был осуществлен синтез соответствующих симметричных **ЗП**, на основе стирола, метил-, *n*-бутил- и *n*-гексилакрилатов и/или метакрилатов [21, 22]. Все полимеры были получены с высокими выходами и узким ММР.

Kowollik с соавт. [23], используя многофункциональные RAFT агенты, содержащие 6 и/или 12 внешних трифункциональных групп, синтезировали поли(*n*-бутилакрилатные) и полистирольные (ПС) **ЗП** (Рисунок 6). Полимеризация проводилась при 60 °С с использованием азобисизобутиронитрила в качестве термического инициатора. Строение звездообразной структуры подтверждалось определением молекулярно-массовых характеристик (ММХ) лучей после их отщепления от ядра.

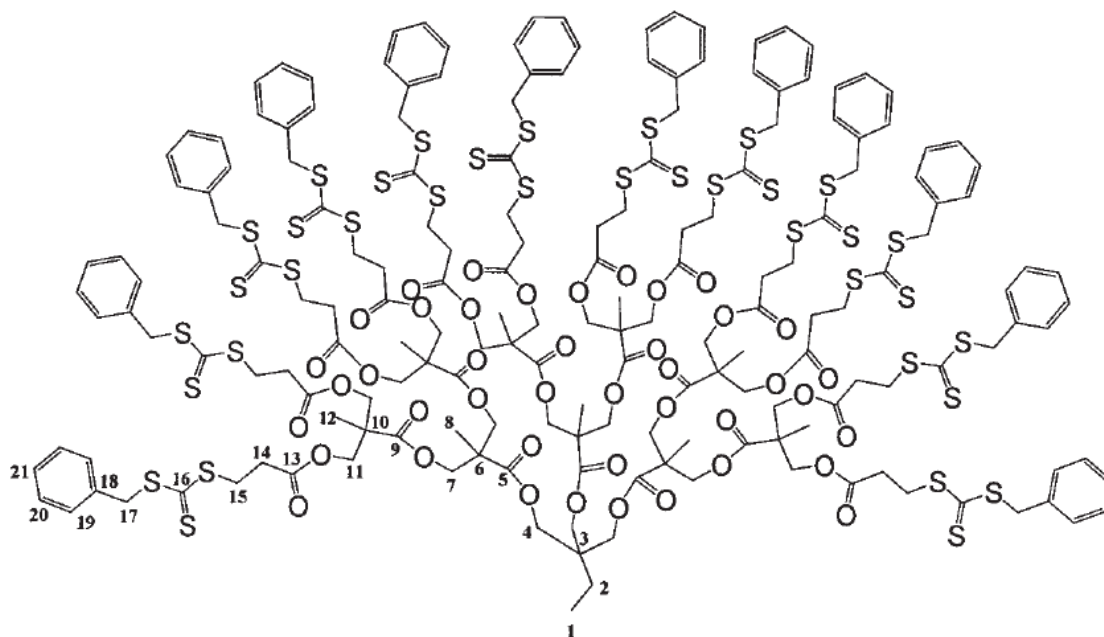


Рисунок 6 - Схематическая структура дендритного RAFT агента второй генерации [23]

Несмотря на набирающую популярность тенденцию применения методов радикальной полимеризации, ионная полимеризация остается не менее актуальным методом синтеза **ЗП**. Так, в работе Hadjichristidis [24] сообщил о синтезе трехлучевых тетраблочных **ЗП** методом анионной полимеризации, где каждый луч состоит из четырех различных гетероциклических мономеров – двух типов эпоксидов и лактонов, с использованием стратегии «переключения катализатора», позволяющей последовательно полимеризовать все четыре гетероцикла. На первом этапе 1,2-бутиленоксид и этиленоксид последовательно полимеризовали с использованием тригидроксисодержащего инициатора в присутствии фосфазенового основания (*трет*-BuP₄). Затем вводили избыток дифенилфосфата для нейтрализации алкоголята фосфазена и последующего

инициирования полимеризации δ -валеролактона и ϵ -капролактона (Рисунок 7).

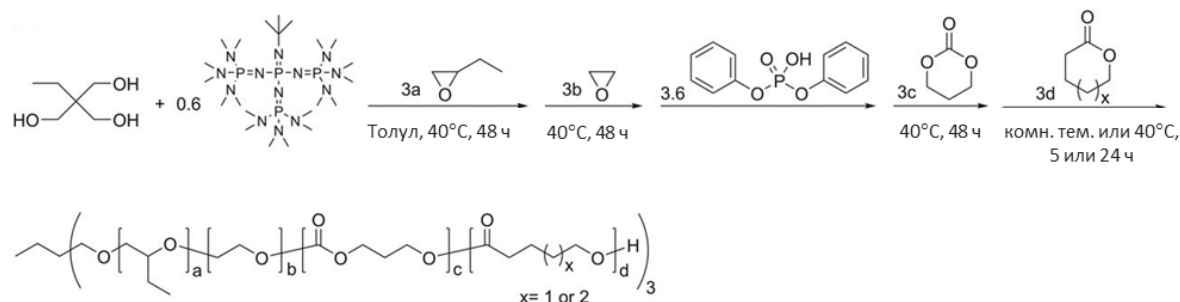
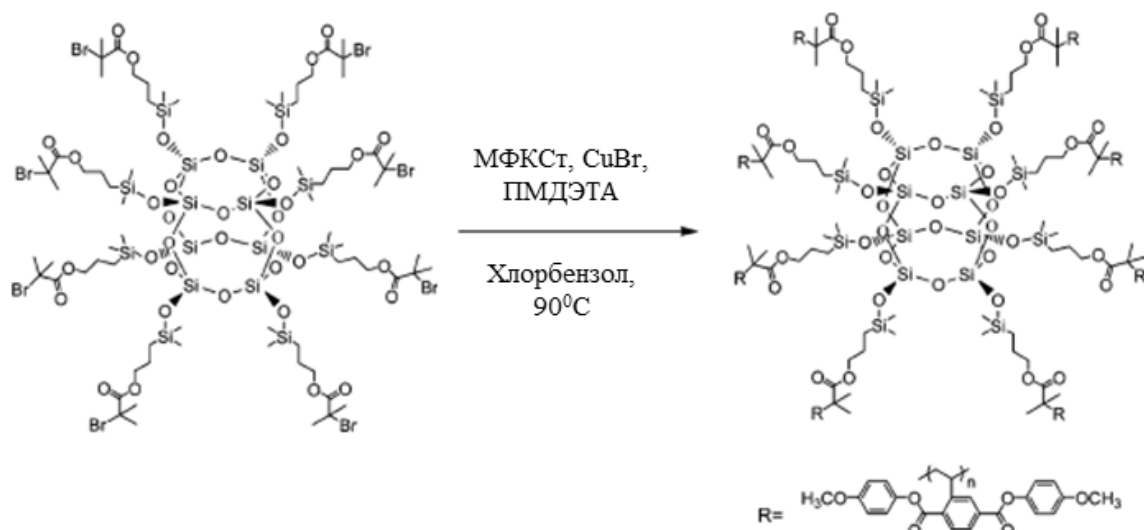


Рисунок 7 - Общая схема синтеза звездообразного тетраблочного полимера [24]

С точки зрения выбора мономеров для синтеза **ЗП**, особый интерес представляют кремнийорганические соединения. Большое разнообразие структур и простота их модификации позволяют вводить необходимые функциональные группы, которые в дальнейшем могут выступать как активные центры для наращивания лучей. В случае кремнийорганических **ЗП** наибольшее распространение получили такие синтетические подходы как ATRP [25-29] и катионная полимеризация [30-32]. Стоит отметить, что именно анионная полимеризация позволила синтезировать многолучевые **ЗП** на основе полилитевых инициаторов [33, 34].

В качестве исходных мономеров для синтеза макроинициаторов могут выступать как циклические, так и полициклические кремнийорганические соединения. В качестве примера можно привести работу Zhou [26], который описал синтез восьмилучевых жидкокристаллических **ЗП** методом ATRP. В качестве центра ветвления был использован кубический октасилсесквиоксан, содержащий атомы Вг. Каталитическая система подбиралась таким образом, чтобы исключить «слипание» растущих **ЗП** (Рисунок 8).



МФКСт – 2,5-бис[(4-метоксифенил)оксикарбонил]стирол
 ПМДЭТА – N,N,N',N',N''-пентаметилдиэтилен триамин

Рисунок 8 - Схема синтеза восьмилучевого звездообразного полимера с мезогенной оболочкой методом ATRP [26]

Преимущество использования силоксанового кубана состоит в том, что количество лучей **ЗП** можно определить путем расщепления ядра плавиковой кислотой, таким образом была подтверждена восьмифункциональность синтезированного **ЗП**.

В случае синтеза **ЗП** методом катионной полимеризации, в качестве ядер (макроинициаторов) могут выступать либо метилтрис(диметилсилокси)силан, либо тетракис(диметилсилокси)силан. Примером может служить работа, проведенная группой Cai [32], которая для получения пленок использовала звездообразные силоксановые полимеры, содержащие концевые эпоксидные группы. Синтез самого звездообразного ПДМС проводили в две стадии (Рисунок 9).

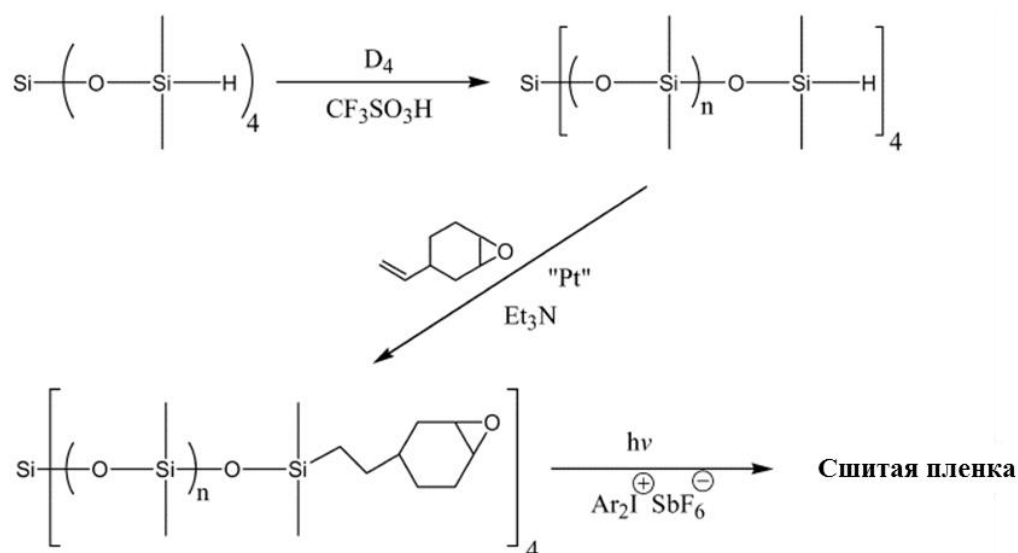


Рисунок 9 - Схема синтеза звездообразного ПДМС полимера с концевыми эпоксидными группами [32]

В начале были получены **ЗП** с гидридными функциональными группами методом катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана в присутствии трифторметансульфо кислоты и тетракис(диметилсилокси)силана в качестве макроинициатора. Затем гидридные группы полимера были модифицированы 4-винилциклогексан-1,2-эпоксидом по реакции гидросилилирования в присутствии платинового катализатора.

Несмотря на сложность получения многофункциональных макроинициаторов, метод «core-first» нашел свое отражение и в синтезе многолучевых ПДМС **ЗП**. Первые публикации, посвященные синтезу таких **ЗП**, принадлежат Василенко [33, 34]. В этих работах в качестве ядра были использованы карбосилановые дендримеры, которые можно синтезировать как с различными функциональными группами, так и с большим количеством иницирующих центров. Так, в работе [33] на первом этапе половину аллильных групп на внешней оболочке карбосиланового дендримера блокировали бидецилметилсиланом по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда. В силу стерических затруднений

происходит моноприсоединение по аллильной группе только у одного атома Si, что в дальнейшем помогает избежать агрегации литиевых центров, приводящей к образованию нерастворимого осадка. Далее полученное производное литировали *втор*-BuLi. Образовавшийся полилитиевый комплекс в дальнейшем использовали в качестве макроинициатора для анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана (Рисунок 10).

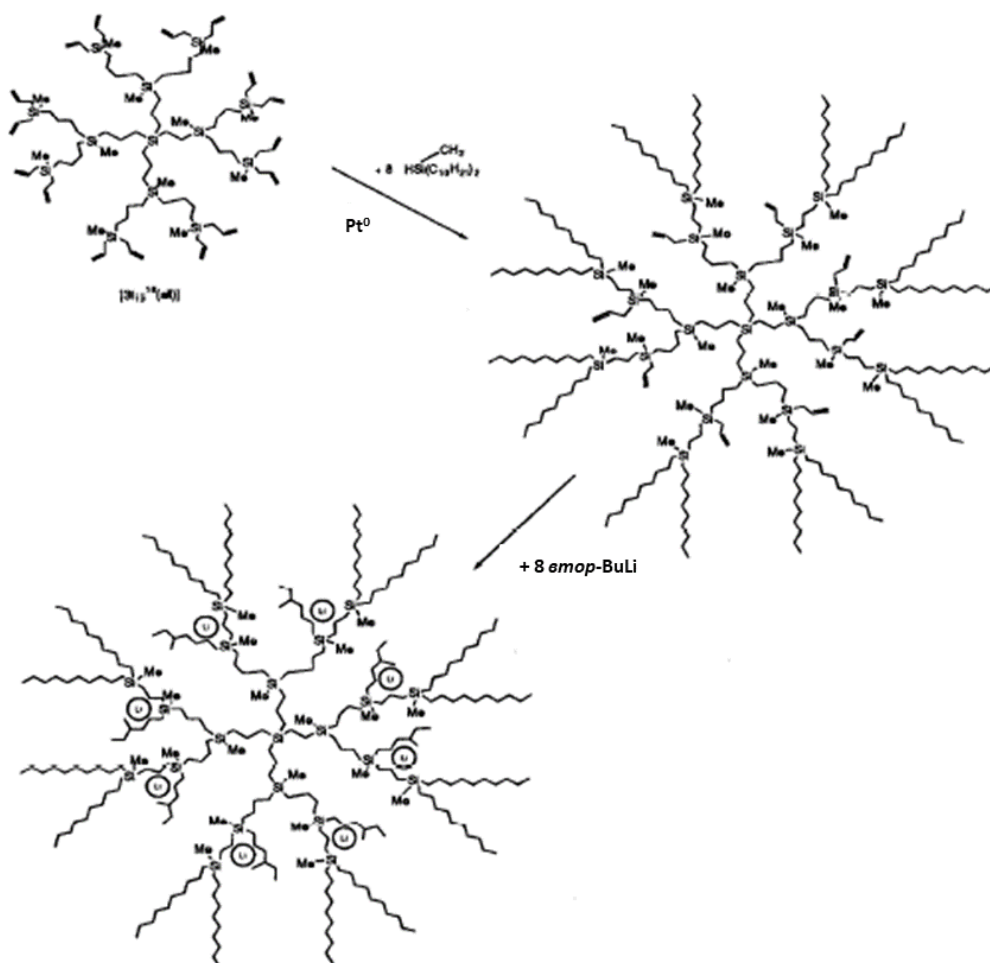


Рисунок 10 - Схема синтеза многолучевого макроинициатора на основе карбосиланового дендримера второй генерации [33]

Анионную полимеризацию проводили до ~60%-ной конверсии мономера во избежание передачи цепи на соседнюю макромолекулу с образованием нерастворимого геля. Обрыв цепи осуществляли введением в систему триметилхлорсилана. Так был получен восьмилучевой **ЗП** с узким

ММР. В дальнейшем теми же авторами этим методом были получены **ЗП** с последовательно возрастающим числом лучей вплоть до 128 [35].

Таким образом, метод «core-first» в сочетании с различными синтетическими подходами позволяет синтезировать **ЗП** как полностью силоксановой структуры, так и полимеры, содержащие либо силоксановое ядро, либо силоксановые лучи. Стоит отметить, что контроль за конечной структурой остается несовершенным, поскольку в результате полимеризации лучи имеют усредненные ММХ [30-32].

Также стоит отметить, что, несмотря на большое количество публикаций, посвященных применению данного метода, сложность в формировании полифункционального ядра – полилитиевого инициатора, и высоких требований к его стабильности, делают этот метод ограниченным для применения в химии силиконов.

1.2.2.1 Метод «arm-first»

В отличие от метода «core-first», стратегия синтеза «arm-first» заключается в формировании ЗП конвергентным способом, путем взаимодействия линейных полимерных лучей с функциональным ядром (сшивающим агентом) (Рисунок 11).

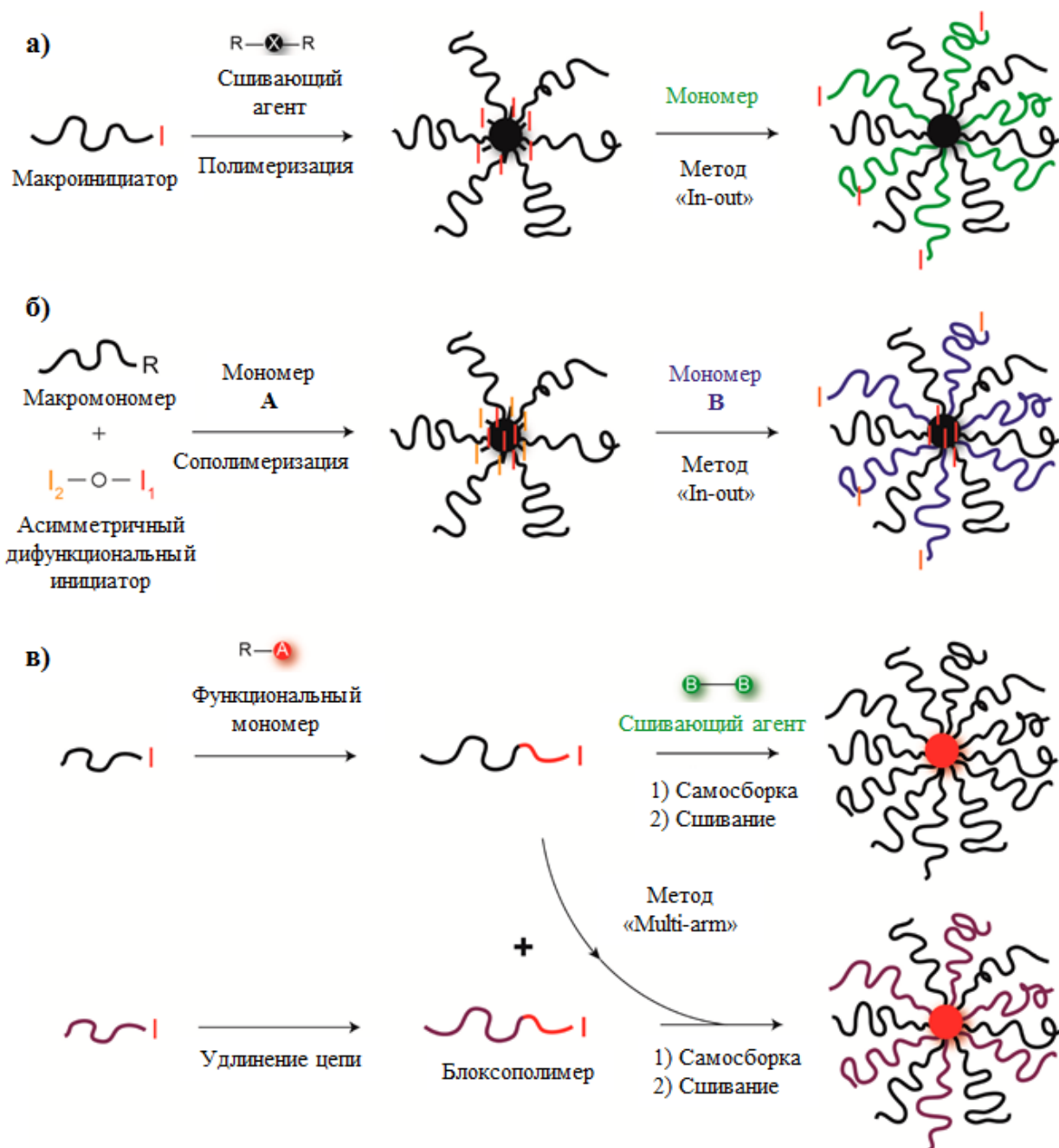


Рисунок 11 - Схема синтеза звездообразных полимеров методом «core-first», (а) макроинициатор, (б) макромономер и (в) самосборка [3]

Метод «arm-first» может быть разделен на три типа: «макроинициатор», «макромономер» и «самосборка» (Рисунок 11).

На первой стадии синтеза, т.е. стадии формирования луча, получают монофункциональные линейные полимеры на конце которых располагаются либо функциональные группы, способные к полимеризации, либо короткие сшиваемые блочные сегменты (в случае «макроинициатора», «макромономера» и «самосборки», соответственно). Следует отметить, что методы контролируемой «живой» полимеризации позволяют получать линейные функциональные лучи с определенной структурой. Затем, на стадии формирования структуры звезды, проводят связывание таких лучей друг с другом с помощью реакции полимеризации, или других химических реакций.

Уникальный способ получения **ЗП** методом «arm-first» основан на использовании особых функциональных «сшивающих» агентов, благодаря которым такие полимеры могут как диссоциировать, так и восстанавливаться при применении внешнего воздействия [36-40].

В случае макроинициатора, **ЗП** получают путем полимеризации ди- или более функционального мономера (сшивающего агента), инициированной полимерным лучом (лучевым макроинициатором) (Рисунок 11а).

В случае макромономера, **ЗП** получают аналогичным способом, при этом сшивающая сополимеризация инициируется полифункциональной молекулой, а лучевые полимеры участвуют в сополимеризации в виде макромономеров (Рисунок 11 б).

В случае самосборки, **ЗП** получают путем соединения лучей, представляющих собой сополимеры, содержащие короткие сшивающие блоки, посредством взаимодействия функциональных боковых групп и комплементарного ди- или более функционального сшивающего агента (Рисунок 11в).

Как показал Matyjaszewski [41], сополимеры до процесса сшивания зачастую собираются в мицеллоподобные структуры, в которых функциональные группы находятся внутри мицелл, что обеспечивает

эффективное сцепление между изолированными сшиваемыми функциональными ядрами и уменьшают возможность формирования межмолекулярных связей «звезда – звезда», что обеспечивает лучший контроль за структурой и распределением по числу лучей в синтезируемых полимерах, как это показано в работе Varat [38].

В отличие от метода «core-first», метод «arm-first» позволяет синтезировать и охарактеризовывать полимерные лучи до получения **ЗП**, что предполагает более точный контроль строения луча.

Метод «arm-first» дает возможность получать **ЗП** с очень высокими молекулярными массами (в некоторых случаях более миллиона) и большим числом лучей (>100). Отличительная особенность **ЗП**, получаемых методом «arm-first», заключается в том, что их ядра состоят из сшитых структур – такие полимеры известны как **ЗП** со сшитым ядром (CCS-полимеры). Ядра такого типа не обладают достаточной гибкостью и подвижностью и имеют большие молекулярные размеры (иногда до 30 масс. % от общей молекулярной массы **ЗП**). Это резко контрастирует с ядрами **ЗП**, получаемых методами «core-first» и «grafting-onto», которые часто имеют незначительные молекулярные массы по отношению к массе всего **ЗП**. В литературе CCS-полимеры известны как звездообразные микрогели, звездообразные наногели и мицеллы со сшитым ядром [14]. Большие размеры ядра обеспечивают возможность присоединения большого количества функциональных групп путем ковалентного связывания [42] и/или супрамолекулярного взаимодействия [43]. При этом соседние полимерные лучи защищают функциональные ядра от внешней среды, обеспечивая **ЗП** сохранность функциональных фрагментов, что необходимо для использования их в таких областях, как доставка лекарств [43] или создание каталитических систем нового поколения [44, 45].

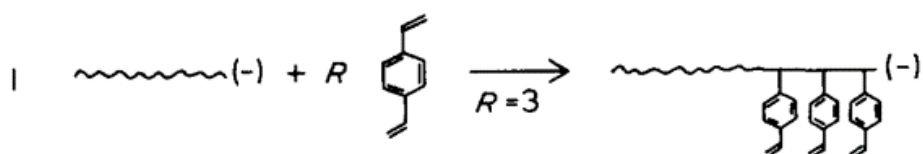
Еще одна привлекательная особенность данного метода заключается в том, что с помощью методов «in-out» или «multiarm» можно относительно легко получить сополимерные **ЗП** с лучами различной природы. Метод «in-out» применим исключительно к **ЗП**, синтезированным с помощью подходов

«макроинициатор» и «макромономер», тогда как метод «multiarm» может быть применим ко всем трем синтетическим способам. В методе «in-out» функциональные группы, располагающиеся во внутренней сфере предварительно сформированных **ЗП** (полученных по методу «макроинициатор» или «макромономер»), являются инициаторами процесса полимеризации, в результате которой получают сополимерные **ЗП**, имеющие лучи второй генерации (Рисунок 11 а, б). В случае метода «multiarm» получают одинаковые или различные типы полимерных лучей (может быть более двух) и сшивают их с образованием сополимерных **ЗП** (Рисунок 11 в).

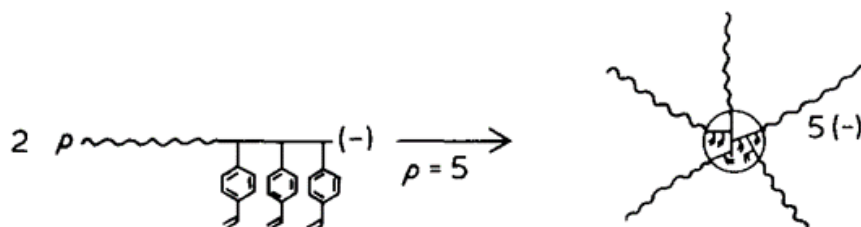
Основным недостатком метода «arm-first» является увеличение распределения числа лучей в получаемых **ЗП** по сравнению с методами «core-first» и «grafting-onto». На количество лучей, входящих в состав **ЗП**, влияют такие параметры, как степень полимеризации, состав прекурсора луча, природа сшивающего компонента, соотношение «сшивающий агент : луч», а также скорость введения сшивающего агента (для «one-pot» синтезов) [46, 47]. Также стоит отметить, что при использовании метода «arm-first» **ЗП** образуются с небольшим выходом, что обусловлено неполной конверсией лучей в **ЗП**.

1.2.2.2 Синтетические подходы, используемые в методе «arm-first»

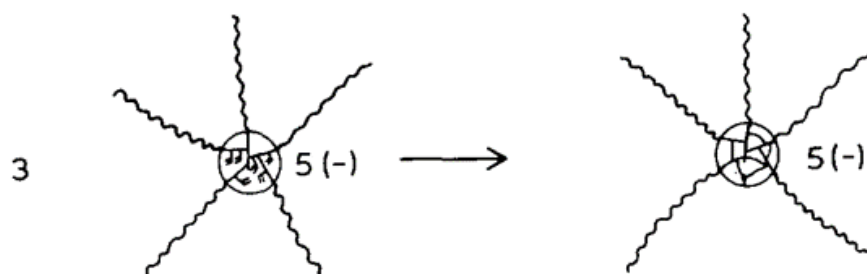
Использование дивинилбензола (ДВБ) в качестве сшивающего агента для синтеза сополимерных **ЗП** было впервые предложено Eschwey и Burchard [48] (Рисунок 12), а основное развитие данного направления было осуществлено Rempp и его коллегами [49-52].



Формирование линейного блоксополимера



Самоорганизация линейных блоксополимеров



Сшивание винильных групп и формирование ядра

Рисунок 12 - Схема синтеза звездообразного полимера [48]

Такой механизм использования ДВБ уже был ранее применен для синтеза гомополимерных асимметричных **ЗП**. На основе такого подхода использования ДВБ, был синтезирован ряд сополимерных **ЗП** типа A_nB_n , где $A = \text{ПС}$ и $B = \text{поли}(\text{трет-бутилметакрилат}), \text{поли}(\text{трет-бутилакрилат}), \text{ПЭО}$ или $\text{поли}(2\text{-винилпиридин})$ [53, 54]. Основным преимуществом данного метода является его простота.

Еще один синтетический подход был продемонстрирован в работе Fulton [40], который использовал возможность обратимой и контролируемой диссоциации/ассоциации за счёт изменения рН водного раствора ССС-полимера. Основной принцип подхода заключается в обратимой самосборке ССС-полимера при воздействии внешних факторов [36-40]. Так, например, в

[40] на первом этапе были получены линейные полимерные лучи, содержащие альдегидные и аминогруппы. Синтез **ЗП** был осуществлен посредством образования динамических ковалентных иминных связей. Сшивание происходило при повышении pH с образованием CCS-полимера (Рисунок 13).

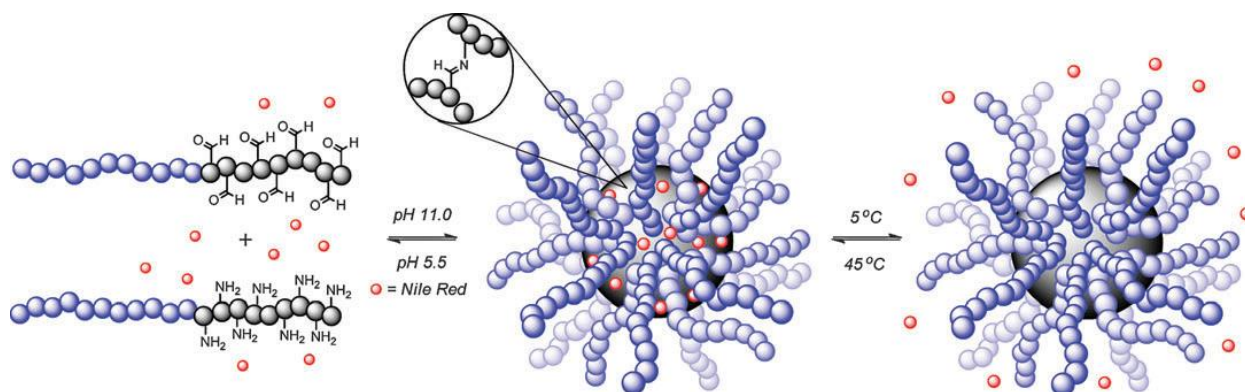


Рисунок 13 - Схема синтеза CCS – полимера [40]

Важно отметить, что в литературе приводится только один пример синтеза **ЗП** с силоксановой составляющей методом «arm-first», в сочетании с таким синтетическим подходом как контролируемая «самосборка». В работе Tezuka [55] был показан процесс «самосборки» **ЗП** путем взаимодействия катионсодержащих концевых групп гидрофобного ПДМС и полифункциональных анионных карбоксилатов различного строения с получением линейного и звездообразного ПДМС, а также полимерной сетки. Процесс самосборки таких структур заключается в использовании телехелевых моно- или дифункциональных ПДМС, содержащих концевые пятичленные циклические аммонийные соли, и ди-, три- и тетракарбоксилатов (бензоат натрия, терефталат натрия, а также натриевые и литиевые соли тримезиновой и пиромеллитовой кислот). Ионообменная реакция происходила при введении раствора ПДМС в ТГФе в водный раствор, содержащий эквимольное количество карбоксилатных групп. Далее проводилась термическая обработка полученных соединений при 120 °С, приводящая к раскрытию пятичленного аммонийного цикла и последующему ковалентному связыванию ПДМС. Данная методика позволила четко

регулировать структуру конечных продуктов, как **ЗП**, так и полимерных сеток. Таким образом, авторы показали уникальный способ регулирования архитектуры макромолекулы за счет кулоновского взаимодействия, однако стоит отметить, что данный синтетический подход не позволяет получать CCS-полимеры.

Несмотря на уникальность метода «arm-first» (получения **ЗП** с самым большим ядром) он не получил широкое распространение на силоксановых системах. Поскольку наиболее популярный синтетический подход с использованием дивинилбензола не был распространен на силоксановые системы, а альтернативные пути не дают получать регулярные и однородные по составу **ЗП**, это ограничило применимость данного подхода в химии силиконов. В качестве чисто силоксановой аналогии метода группирования функционализированных лучей можно рассматривать работы Черниковой и Василенко [56, 57]. Авторы получили звездообразные полимеры, хотя целевыми объектами были линейные полимакромомеры. Видимо поэтому данные исследования не получили продолжения.

1.2.3.1 Метод «grafting-onto»

ЗП, синтезируемые методом «grafting-onto», обладают самым высоким уровнем структурного контроля среди всех трех синтетических подходов, так как ядро и лучи могут быть синтезированы и охарактеризованы отдельно, еще до сборки в **ЗП**. Такие полимеры получаются в результате реакции присоединения лучей (линейный полимер с соответствующей концевой функциональной группой) к ядру (полифункциональный сшивающий агент). Полимерные лучи могут быть получены путем полимеризации, инициируемой функциональным инициатором, или путем постполимеризационной модификации концевой группы полученного луча (Рисунок 14).

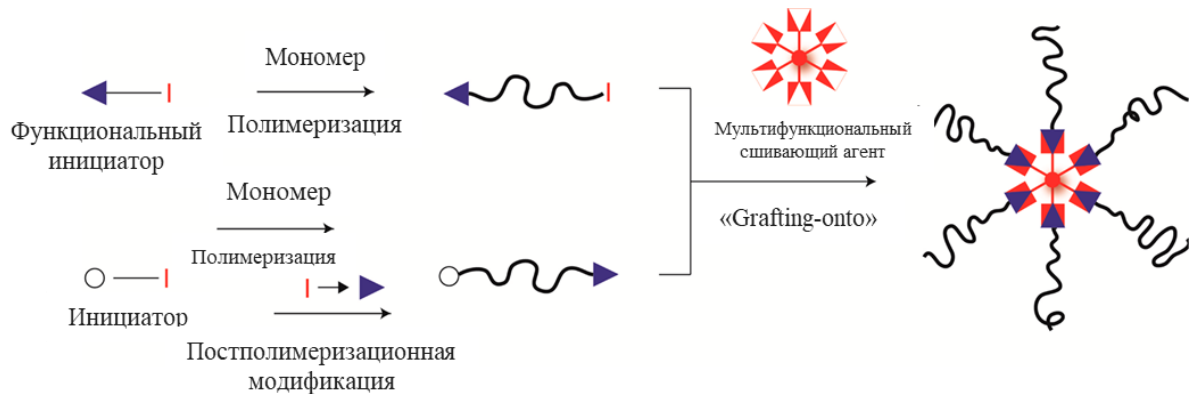


Рисунок 14 - Схема синтеза звездообразных полимеров методом «grafting-onto» [3]

Обычно такие полимеры имеют небольшое количество лучей (4-8) и малое по размеру ядро. Следует отметить, что синтез полимеров с большим количеством лучей (>20) и с высокой молекулярной массой (ММ) луча осуществить трудно, поскольку стерический фактор препятствует полному присоединению лучей к ядру. Несмотря на высокую эффективность используемых реакций присоединения (в частности «клик» - реакций), часто для получения полимера заданной архитектуры и с хорошим выходом, требуется увеличение времени реакции и избыток монофункционального реагента (луча), что влечет за собой дополнительную очистку **ЗП** от не вступивших в реакцию лучей.

Метод «grafting-onto» так же, как и метод «arm-first» можно считать удобным методом синтеза сополимерных **ЗП**, за счёт возможности применения различных видов линейных прекурсоров (лучей), имеющих комплементарные концевые функциональные группы, через которые они могут быть присоединены к мультифункциональному ядру. Так, интересный подход был предложен Varner-Kowollik и его группой [58], где в качестве ядра был использован β -циклодекстриновый тример и адамантил-функционализированный линейный полимер на основе полиакриламида в качестве луча, полученного методом RAFT полимеризации.

Еще один пример использования метода «grafting-onto» был продемонстрирован теми же авторами [59]. Они синтезировали необычный бутadiен/акрилонитриловый четырехлучевой **ЗП** путем соединения двух блок-сополимеров – поли(акрилонитрил-со-бутадиена) и поли(стирол-со-акрилонитрила).

1.2.3.2 Синтетические подходы, используемые в методе «grafting-onto»

Основной подход, применяемый в данном методе, заключается в использовании «хлорсилановой химии». Он основан на высокоэффективной реакции взаимодействия хлорсиланового связующего агента и полимерными лучами, имеющими концевую литийсодержащую группу. Еще один подход, реализуемый в данном методе, основан на использовании «клик» - химии.

Так Georgoranos с соавторами [60] получили новые линейный и **ЗП** на основе полистирол-блок-полидиметилсилоксановых (ПС-б-ПДМС) лучей. Синтез **ЗП** осуществлялся сочетанием «живой» анионной полимеризации с получением диблок-сополимеров – лучей, с последующим сшиванием их с помощью различных хлорсиланов. Такой подход обеспечивает четкий контроль за строением целевых продуктов.

На первом этапе методом «живой» анионной полимеризации получили полистирольный олигомер (PS^-Li^+), который инициировал реакцию полимеризации гексаметилциклотрисилоксана с образованием ПС-б-ПДМС- Li^+ олигомера (Рисунок 15).

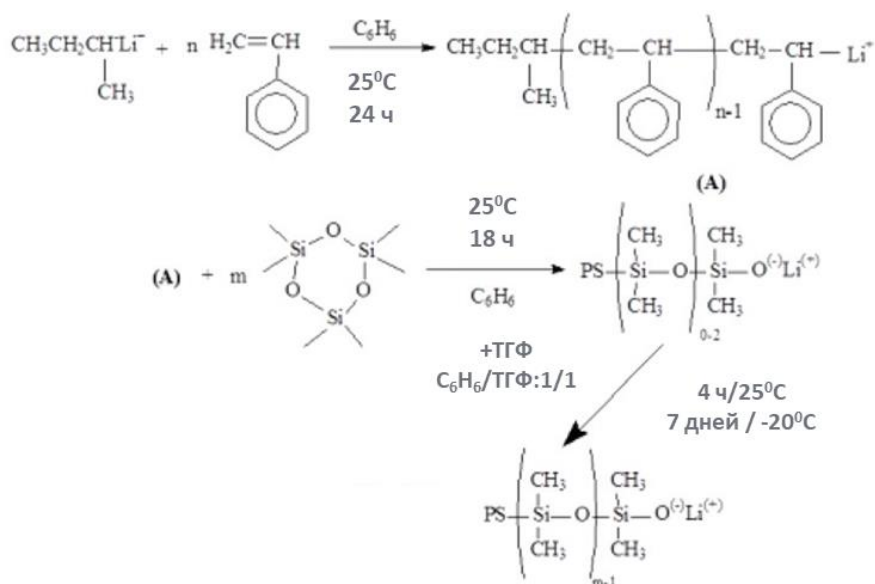


Рисунок 15 - Схема синтеза ПС-б-ПДМС- Li^+ блока [60]

На второй стадии в зависимости от используемого хлорсилана были получены как линейные, так и **ЗП** с узким ММР (Рисунок 16).

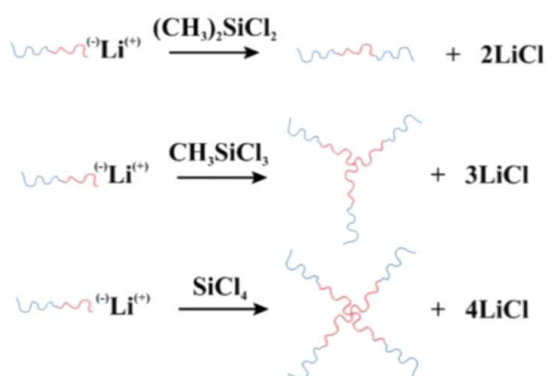


Рисунок 16 - Схема синтеза линейного и звездообразных полимеров с использованием «хлорсилановой химии» [60]

В работе Hadjichristidis и Roovers [61] сообщается о синтезе четырех и шести лучевых полиизопреновых (ПИ) **ЗП** анионной полимеризацией изопрена, используя тетра- и гексафункциональные хлорсиланы.

По той же методике были синтезированы 8-, 12- и 18-лучевые ПИ **ЗП** с использованием специально полученных хлорсиланов с 8-, 12- и 18- SiCl группами [62-65] (Рисунок 17).

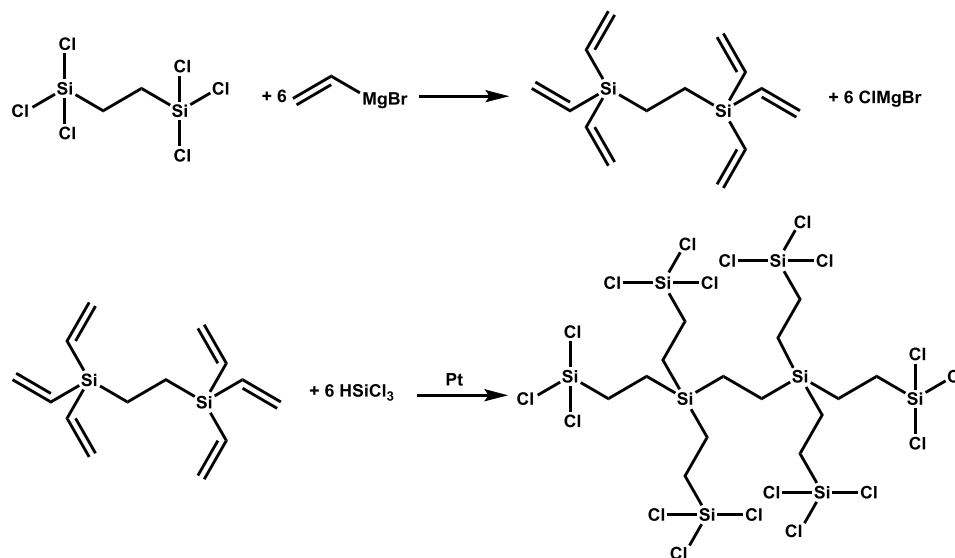


Рисунок 17 - Схема синтеза декаоктахлорсилана [62]

Сочетанием методов анионной полимеризации бутадиена и «хлорсилановой химии» были синтезированы **ЗП**, содержащие от 64 до 270 лучей [66,67]. Так, например, в работе [66] описан способ получения **ЗП** на основе карбосиланового дендримера третьей генерации, содержащего функциональные дихлорсилановые группы на периферии, и полибутадиена, полученного «живой» анионной полимеризацией 1,4-бутадиена, инициируемой *втор*-BuLi (Рисунок 18).

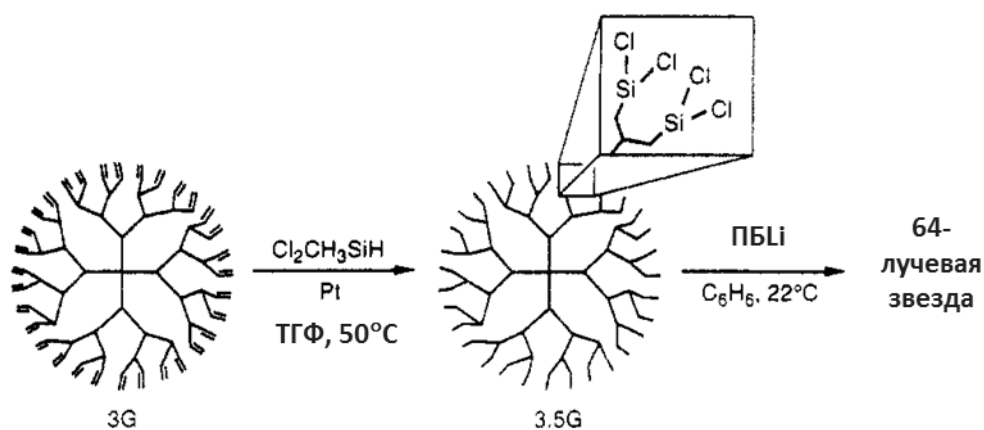


Рисунок 18 - Схема синтеза 64-лучевого звездообразного полимера [66]

Fetters [68] впервые описал синтез асимметричных **ЗП** методом анионной полимеризации в сочетании с «химией хлорсиланов». В данной работе авторы получили **ЗП** на основе полистирольных лучей и хлорсиланового сшивающего агента. Важно отметить, что данный подход позволил ввести в структуру **ЗП** лучи одинаковой природы, но различной длины (Рисунок 19).

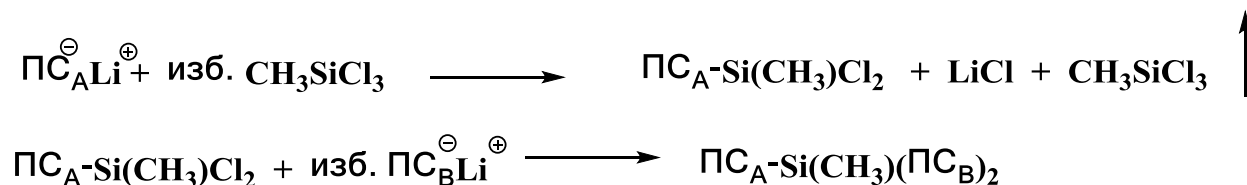


Рисунок 19 - Схема синтеза асимметричного (по молекулярной массе) звездообразного полистирола [68]

В статье Hadjichristidis с сотр. [69] описан синтез звездообразного блок-сополимера «обратной» архитектуры, с четырьмя ПС-б-ПИ сополимерами, выступающими в качестве лучей. Два луча были соединены с ядром ПС блоками, а два других луча ПИ блоками (Рисунок 20). Для того чтобы синтезировать новый тип звездообразного блок-сополимера, авторами были использованы методы анионной полимеризации для синтеза лучей и «химии хлорсиланов» – в качестве сшивающего агента был использован тетрахлорсилан (SiCl_4).

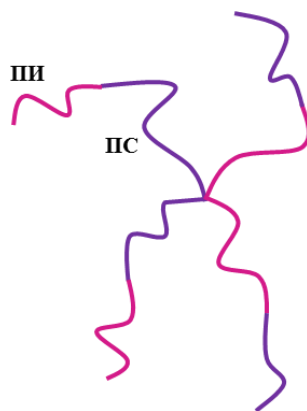


Рисунок 20 - Схематическое изображение звездообразного блок-сополимера [69]

Еще до исследования методов синтеза **ЗП** особое внимание исследователей было обращено на синтез и изучение свойств блок-сополимеров АВС-типа, содержащих блоки с узким молекулярно-массовым распределением [70-86]. Было установлено, что такие сополимеры различаются морфологией, что в свою очередь отражается на их свойствах. Однако, на момент активного изучения АВС сополимеров было не так много работ по исследованию влияния фазового поведения у блок-сополимеров звездообразной структуры. Большой вклад в исследование морфологии звездообразных триблок-сополимеров АВС-типа внес Stadler [87]. Его работа основана на исследовании влияния состава сополимерного **ЗП**, состоящего из трех несовместимых блоков (ПС, полибутадиенового и поли(2-винилпиридинового)), на морфологию пленок на его основе. Синтез такого **ЗП** включает в себя несколько стадий: полимеризация стирола в присутствии *втор*-BuLi с образованием «живого» полимера, к которому затем присоединяют полибутадиеновый-макромономер. В результате получают макроинициатор, который затем используют для полимеризации 2-винилпиридина (Рисунок 21) [87].

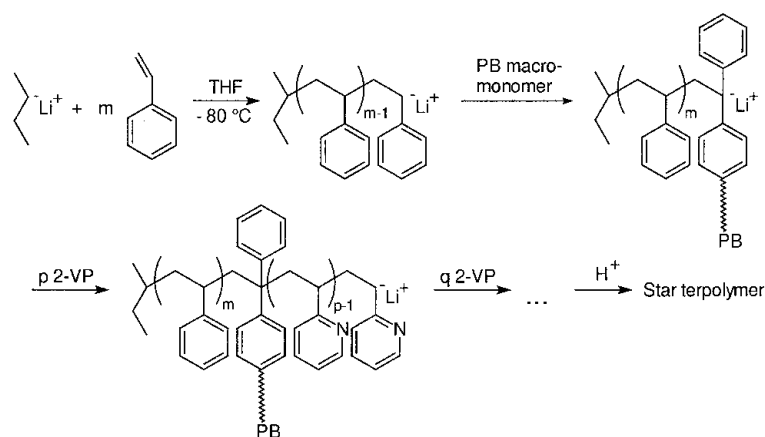


Рисунок 21 - Схема синтеза АВС-звездообразного полимера [87]

Таким способом был синтезирован ряд **ЗП**, содержащих различные объемные доли всех трех компонентов (блоков).

Метод «grafting-onto» стал первым методом, которым были синтезированы звездообразные ПДМС регулярного строения [88-90]. Одна из первых работ, посвященная синтезу звездообразных силоксановых полимеров методом «grafting-onto», принадлежит Dickstein [90]. На первом этапе авторами был синтезирован линейный ПДМС методом «живой» анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана аминосодержащим инициатором [91]. На втором этапе полученный ПДМС блокировали либо Me_2SiCl_2 , либо SiCl_4 , в результате чего были получены как линейные, так и четырехлучевые **ЗП**. Все полимеры имели узкое ММР.

Дальнейшее развитие химии, открытие новых типов реакций и разработка каталитических систем открыло доступ к так называемым «клик» - реакциям, которые позволяют уйти от использования хлорсодержащих мономеров в химии силиконов. Так, реакции гидросилилирования [92,93] и азид-алкинового циклоприсоединения [94] успешно использовались при синтезе **ЗП** с контролируемой структурой.

Данное направление значительно упрощает синтез и контроль структуры конечного продукта реакции. В результате использования таких синтетических подходов стали доступны полностью силоксановые **ЗП** со строго контролируемой структурой.

Работа Herz [92] была посвящена изучению кинетики реакции гидросилилирования линейного монофункционального (винил или гидрид-) ПДМС и соответствующего циклотетрасилоксана. Эта работа разделена на две части. В первой части описывается изучение кинетики реакции гидросилилирования $\alpha\text{-H}(\text{Me})_2\text{Si}$ -ПДМС с $[\text{Me}(\text{Vin})\text{SiO}]_4$ как в блоке, так и в растворе толуола, а во второй части исследование кинетики реакции гидросилилирования $\alpha\text{-Vin}(\text{Me})_2\text{Si}$ -ПДМС с $[\text{Me}(\text{H})\text{SiO}]_4$. В результате исследований было установлено, что большую роль в этой реакции играет молекулярная масса используемого монофункционального ПДМС, поскольку с увеличением величины ММ полимера падает активность его функциональных групп.

Реакцию азид-алкинового циклоприсоединения, также относящуюся к «клик»-реакциям, использовал в работе [94] Uner, в которой описал синтез ряда восьмилучевых **ЗП**. В качестве неорганической составляющей был использован полиэдрический олигосилсесквиоксан (T_8) (ПОСС), содержащий концевую азидную группу у каждого заместителя при атоме Si, а в качестве органического – полиэтиленгликоли различной молекулярной массы с концевыми моноалкиновыми функциональными группами (Рисунок 22).

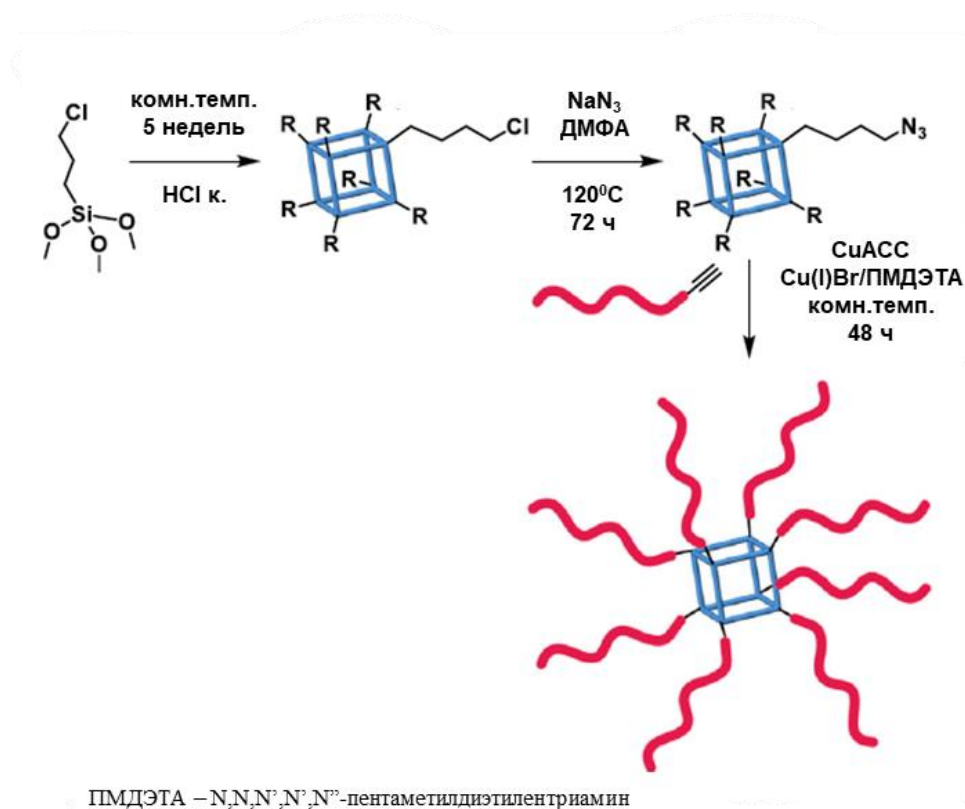


Рисунок 22 - Схема синтеза звездообразного полимерного поверхностно-активного вещества методом «клик» - химии [94]

Такой подход к получению **ЗП** обеспечивает четкий контроль над молекулярной структурой соединений на всех этапах синтеза. Так были синтезированы три полимера ПОСС-(ПЭГ₇₅₀)₈, ПОСС-(ПЭГ₁₀₀₀)₈ и ПОСС-(ПЭГ₂₀₀₀)₈ с узким ММР. Как и ожидалось авторами, введение силсесквиоксановой составляющей приводило к повышению термической стабильности **ЗП**. Так же, такое сочетание свойств неорганической и

органической составляющих перспективно для поверхностно-активного вещества нового поколения.

Таким образом, метод «grafting - onto» в сочетании с различными синтетическими подходами позволяет синтезировать **ЗП** как полностью силоксановой структуры, так и полимеры, содержащие либо силоксановое ядро, либо силоксановые лучи. Данный метод представляется наиболее перспективным для получения силоксановых **ЗП** в силу легкости регулирования структуры полимера на всех этапах – от синтеза составляющих до сборки целевого **ЗП**.

1.2.4.1 «Гибридный» метод

Комбинация различных синтетических подходов может быть успешно использована для получения **ЗП** с высокой структурной и функциональной сложностью. Сочетание таких синтетических подходов, как «core-first» и «grafting-onto», открывает большие возможности для синтеза сополимерных **ЗП** [95-97].

«Гибридный» метод предполагает наличие мультифункционального ядра, в котором имеется два (или более) набора различных по природе функциональных групп. Такие группы могут выступать как в качестве сшивающего агента, так и в качестве инициатора. Таким образом, сополимерные **ЗП** могут быть получены путем прививки лучей к мультифункциональному сшивающему агенту на первой стадии, а затем, на основе оставшихся функциональных групп ядра, возможно инициирование процесса полимеризации, обеспечивающее присоединение и рост лучей другого вида. (Рисунок 23).

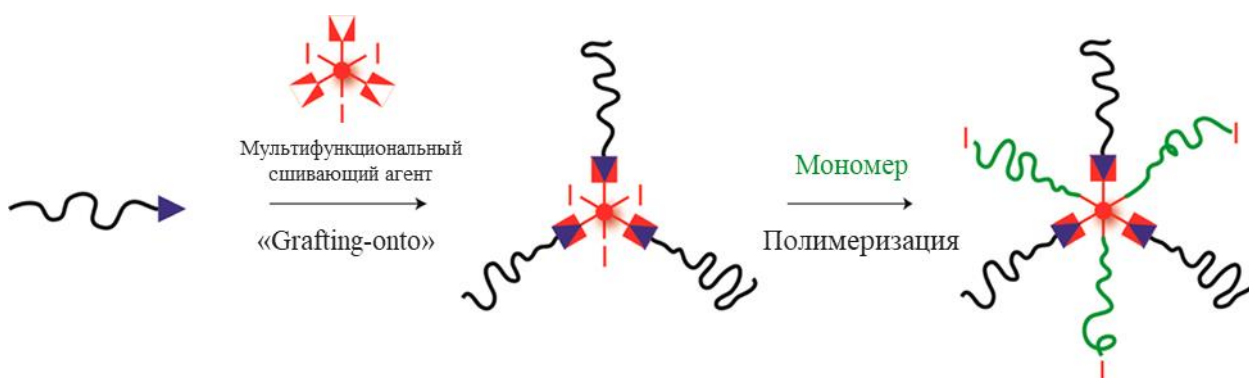


Рисунок 23 - Схема синтеза звездообразного полимера «гибридным» методом, сочетающим методы «core-first» и «grafting-onto» [3]

Однако, «гибридный» синтетический подход имеет ряд недостатков. Во-первых, **ЗП**, получаемые «гибридным» методом, имеют ограниченное число лучей и размер ядра, такой же как у **ЗП** получаемым методами «core-first» и «grafting-onto». Во-вторых, синтез **ЗП** включает в себя несколько этапов, в том числе и подготовку мультифункционального ядра, что является сложным и

трудоемким процессом. Помимо этого, стерическая затрудненность ядра, возникающая при наличии уже имеющихся лучей, препятствует дальнейшему росту новых лучей методами полимеризации или прививки. Следовательно, получаемые **ЗП** не будут обладать желаемой строго заданной архитектурой и узким ММР [98]. В результате невозможности четкого контроля протекания процесса могут возникнуть трудности с выделением целевого продукта. Barner-Kowollik с соавт. [99] показали, что расположение функциональных групп в ядре определяет эффективность процессов прививки. Авторы показали, что, когда используются жесткие и крупные ядра, такие как фуллерены, «идеальная» степень присоединения лучей к ядру может быть достигнута путем Cu(I) катализируемой реакции азид-алкинового циклоприсоединения. Однако в случае более стерически затрудненных ядер такой подход будет менее эффективен.

1.2.4.2 Синтетические подходы, используемые в «гибридном» методе

Данный метод подразумевает как синтез сложного многофункционального ядра, так и использование различных комбинаций реакций присоединения и/или наращивания лучей. Большинство работ этого метода основано на использовании дифенилэтилена и его производных.

Quirk с сотрудниками [100, 101] получили несколько типов асимметричных **ЗП** взаимодействием «живых» полимерных ПС лучей низкой молекулярной массы с 1,3-бис(1-фенилэтил)бензолом или с 1,4-бис(1-фенилэтил)бензолом (Рисунок 24).

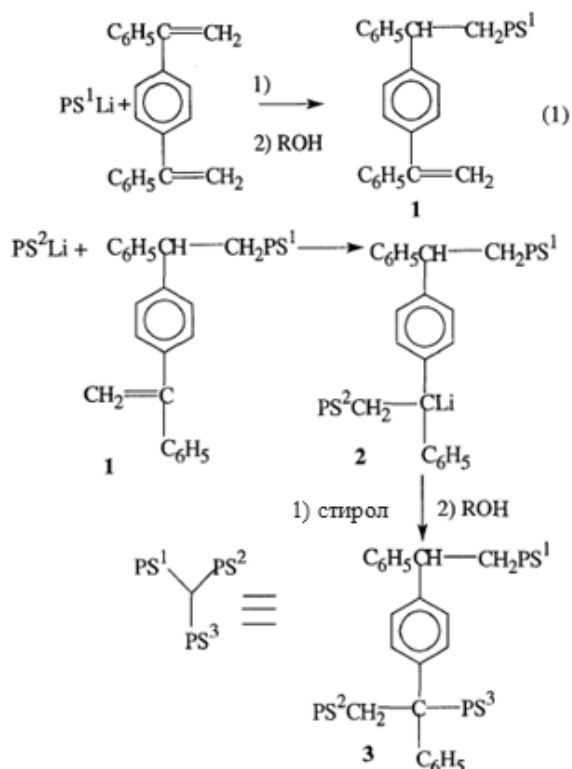


Рисунок 24 - Схема синтеза асимметричного трех-лучевого звездообразного полимера [101]

Данный синтетический подход достаточно сложный и многоступенчатый.

Nirao с сотр. синтезировали серию новых асимметричных ЗП ABC, ABCD и ABCDE - типов, содержащих проводящие полиацетиленовые сегменты и его растворимые производные, методом «живой» анионной полимеризации 4-метилфенилвинилсульфоксида [102] (Рисунок 25).

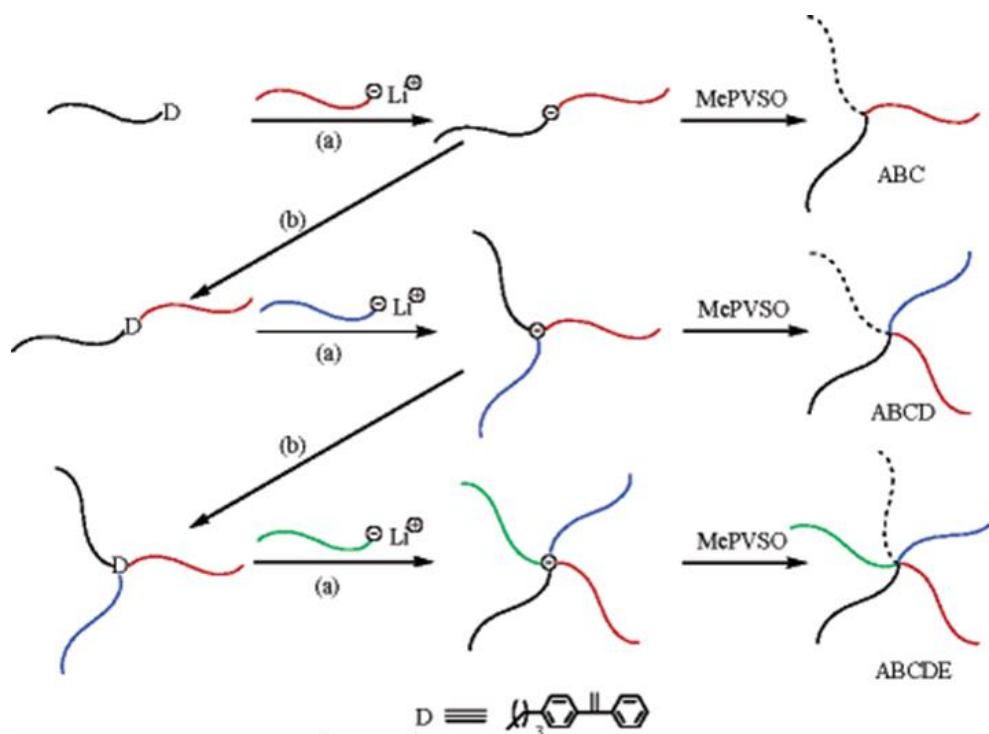


Рисунок 25 - Общая схема синтеза ABCDE типа звездообразного полимера, где MePVSO - 4-метилфенилвинилсульфоксид [112]

Следует отметить, что «живые» ПММА лучи, как любые другие подобные лучи, полученные из алкилметакрилатных мономеров, не могут быть непосредственно использованы по методике, описанной выше, поскольку образующаяся силил-енольная эфирная группа легко гидролизуется на воздухе. Так, чтобы ввести ПММА лучи в сополимерный ЗП, функциональные SiCl группы преобразовывают в дифенилэтилен-анион [113] (Рисунок 26).

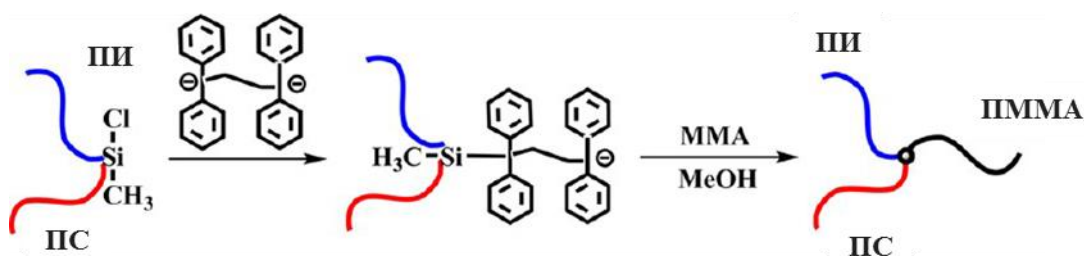


Рисунок 26 - Схема синтеза μ -звездообразного полимера ABC типа, сочетанием «хлорсилановой химии» и дифенилэтилена [113]

ПС-б-ПИ блок-сополимер, содержащий на конце функциональную SiCl группу, взаимодействует с дилитиевым производным $\text{Li}(\text{CPh}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CPh}_2)\text{Li}$ с образованием моноаниона сложного строения. Далее образовавшийся анион выступает в качестве инициатора полимеризации MMA с образованием сополимерного **ЗП** АВС типа с ПС, ПИ и ПММА лучами [103]. Такой подход модификации реакционного центра позволяет использовать любой мономер для наращивания луча, либо использовать ПММА, который был получен методом анионной полимеризации с использованием дифенилэтилена.

Описанные выше подходы не могут быть использованы для синтеза многокомпонентных многолучевых сополимерных **ЗП**, так как функциональная группа, участвующая в реакции присоединения луча, расходуется в каждом акте присоединения. Для решения данной проблемы, группой ученых под руководством Hirao [104-107], была предложена принципиально новая стратегия синтеза - «стратегия многократного повторения» (Рисунок 27).

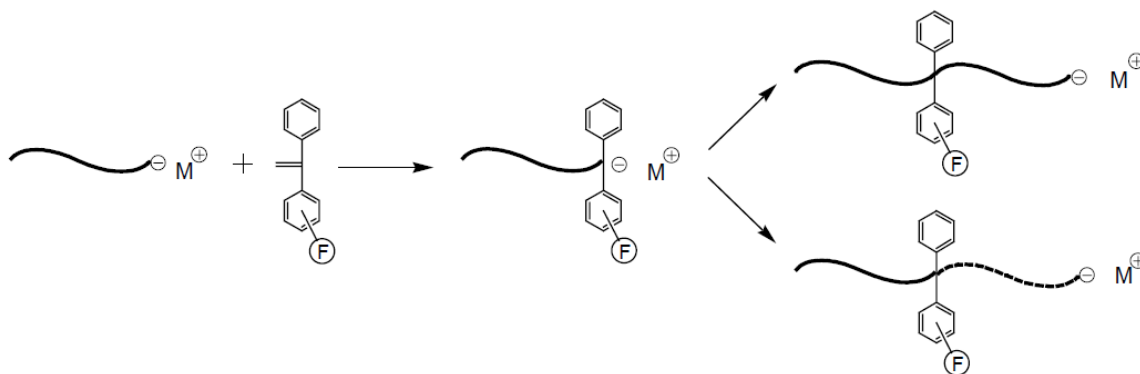


Рисунок 27 - Общая схема синтеза полимеров «методом многократного повторения» [104]

Этот синтетический подход предполагает использование таких реакционных центров, которые можно было бы регенерировать после присоединения луча, с многократным повторением таких реакций. Такая стратегия позволяет вводить как одинаковые, так и различные лучи, благодаря чему можно синтезировать многолучевые сополимерные **ЗП**, поскольку

новый реакционный участок всегда регенерируется на последующем этапе (Рисунок 28).

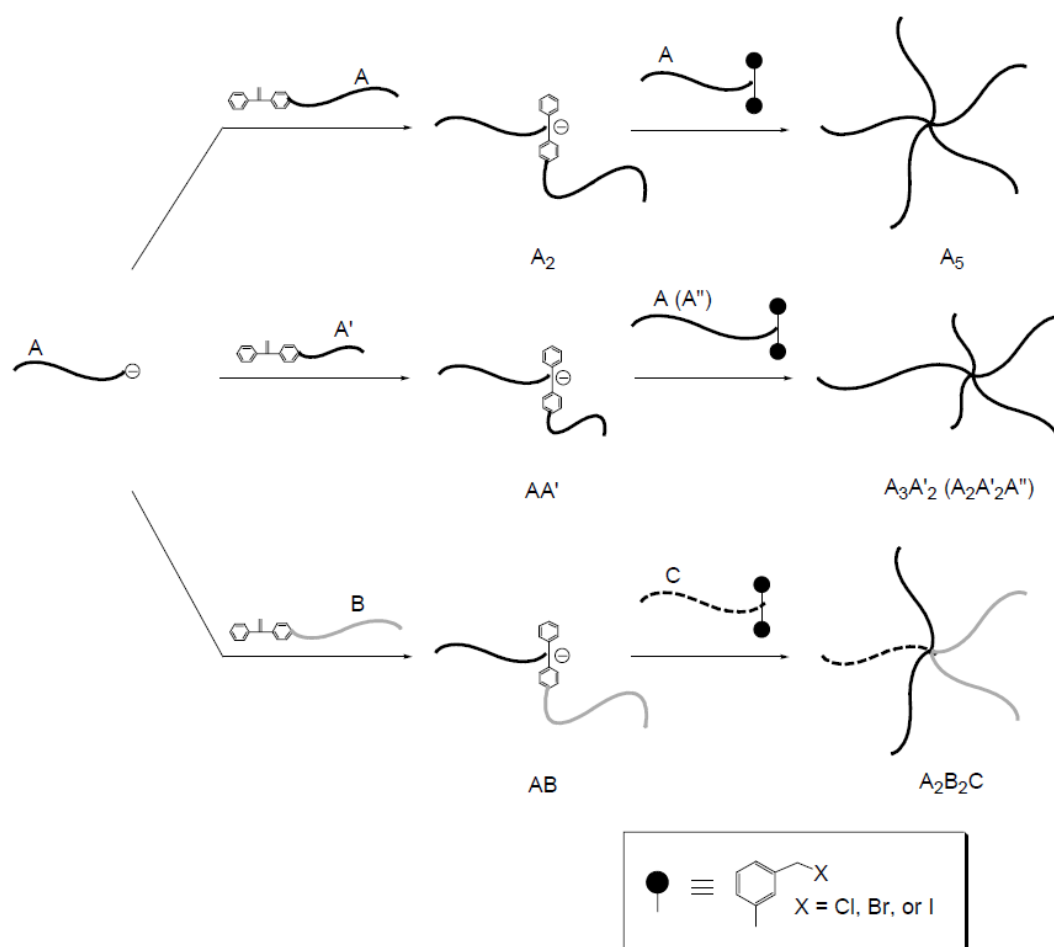


Рисунок 28 - Схема синтеза звездообразных полимеров методом многократного повторения A_5 , $A_3A'_2 (A_2A'_2A'')$ и A_2B_2C типов [104]

Стоит отметить, что «гибридный» метод сборки **ЗП** не получил широкого применения к силиконовым системам, однако достаточно нестандартный подход был продемонстрирован группой Omura [108] (Рисунок 29).

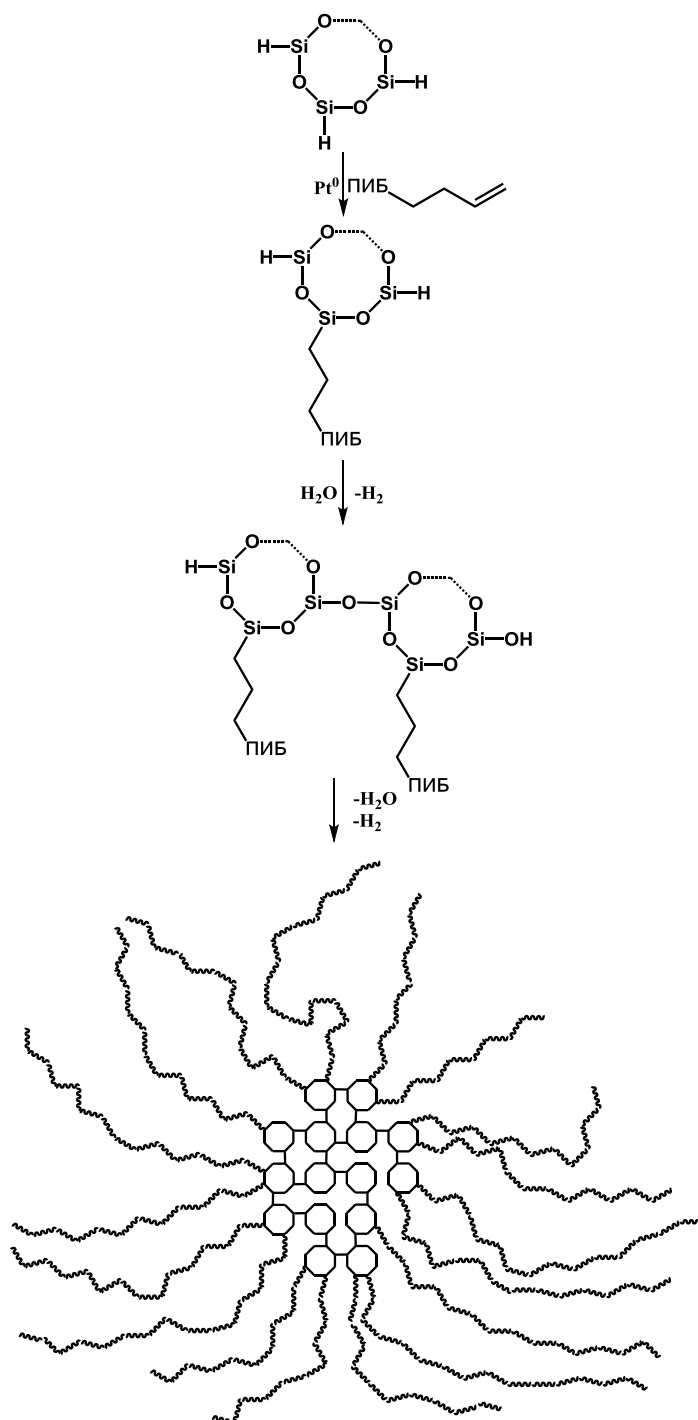


Рисунок 29 - Схема синтеза звездообразного полиизобутилена [108]

В качестве центров ветвления авторы использовали смесь циклических органосилоксанов $[\text{Me}_2\text{SiO}]_n$. На их основе получали первичные ЗП, при этом в центральном ядре оставались непрореагировавшие SiH группы. Далее вводили контролируемое количество воды, которое в присутствии катализатора Карстеда обеспечивало преобразование SiH групп в SiOH с их

последующей конденсацией, приводящей к сшивке первичных **ЗП**. В качестве луча был выбран полиизобутилен с аллильной функциональной группой. В результате были получены звезды с 21-28 лучами. Контролируя и меняя условия проведения реакций, например, соотношение функциональных групп в реакции гидросилилирования, длину полиизобутиленового луча или размер цикла, можно получать звездообразные полимеры различного строения.

Таким образом, «гибридный» метод в сочетании с различными синтетическими подходами позволяет получать **ЗП** с силоксановой составляющей в своей структуре (ядро или лучи), однако ввиду специфичности разветвляющего центра и необходимости комбинирования реакций присоединения/наращивания лучей, метод не нашел широко применения в химии кремнийорганических полимеров.

1.2.5 Заключение по методам синтеза и синтетическим подходам, применяемых для синтеза звездообразных полимеров

Таким образом, из вышеизложенного следует, что все синтетические подходы, описанные ранее, хорошо известны и могут быть осуществлены с помощью сочетания методов «живой» контролируемой полимеризации (радикальной и ионной) и эффективных методов присоединения («клик» - химия). Однако каждый метод обладает рядом определенных преимуществ и недостатков. Метод «arm-first» - простой способ для получения ЗП, который подразумевает сшивание функциональных линейных полимеров, в результате чего получаются уникальные CCS-полимеры со статистическим распределением числа лучей. Полимеризация мономеров на мультифункциональном ядре методом «core-first» позволяет получать ЗП с точно заданным числом лучей и заданной длиной, при условии, что была использована «живая» контролируемая полимеризация. Такой метод позволяет лучше контролировать структуру целевого полимера, чем «arm-first». Наиболее контролируемым методом сборки ЗП является метод «grafting-onto». Такой метод предполагает возможность независимого синтеза и контроля структуры как ядра, так и лучей. Однако такой метод не позволяет получать ЗП с большим количеством лучей (>20), поскольку уже привитые лучи могут препятствовать доступу непрореагировавших линейных полимеров (лучей) к активным центрам, находящимся на ядре, из-за стерического фактора. В то же время «гибридный» метод, сочетающий в себе преимущества «core-first» и «grafting-onto», открывает широкий доступ к синтезу сополимерных ЗП, но имеет низкую степень контроля над их ММ и структурой целевого ЗП. При выборе метода синтеза ЗП стоит учитывать такие параметры, как природу макромолекулы (тип, размер и состав) и целевое применение ЗП, а также возможные способы полимеризации и методы выделения получаемых полимеров [14, 46, 109, 110].

Достижения в области химии синтетических полимеров позволили синтезировать широкий спектр **ЗП**, как симметричных, так и асимметричных, различными методами полимеризации и их комбинациями. В настоящее время возможен синтез **ЗП** с более чем тремя несовместимыми лучами. Симметричные **ЗП** в силу своего уникального строения обладают более низкой вязкостью, меньшим гидродинамическим объемом, лучшей растворимостью, более низкой температурой стеклования и т. д., по сравнению с их линейными аналогами. С другой стороны, среди асимметричных полимеров, сополимерные **ЗП** в последние годы уделяется большое внимание, так как они проявляют уникальную морфологию как в блоке, так и в селективных растворителях, обогащая разнообразие новых морфологических микроструктур [15, 95, 109, 111].

1.3 Звездообразные полимеры с силоксановой составляющей

Полисилоксаны обладают рядом ценных свойств, таких как высокая стабильность при высоких и низких температурах, гидрофобность, биосовместимость, и малое изменение физических свойств в широком диапазоне температур [112], высокая газопроницаемость и высокая устойчивость к УФ излучению [32, 113, 114]. В силу уникальности химии силиконов, представляется интересным получение новых звездообразных полимеров на их основе. Однако большинство имеющихся публикаций по синтезу **ЗП** описывает синтез полимеров, где только одна составляющая имеет силоксановую природу – это либо лучи [33-35, 60, 88, 89, 115-118], либо ядро [25-29, 93, 94, 119-126]. И лишь единичные публикации описывают синтез и исследование свойств полностью силоксановых звездообразных систем [30-32, 90-92, 127].

1.3.1 Звездообразные полимеры, содержащие ПДМС-лучи

Sobczak со своей группой [88] синтезировали ряд линейных, звездообразных и сверхразветвленных полисилоксанов с винильными, 2-бутилтиоэтильными и 2-дифенилфосфинэтильными группами. Полученные полисилоксаны были использованы для иммобилизации PdCl_2 . Каталитическая активность таких комплексов Pd(II) была проверена на модельных реакциях Мизороки-Хека [89].

Четырехлучевой звездообразный поли(винилметил-со-диметилсилоксан) был синтезирован в два этапа. На первой стадии анионной сополимеризацией гексаметилциклотрисилоксана с 1,3,5-триметил-1,3,5-тривинилциклотрисилоксаном, иницируемой *n*-бутиллитием, был получен монофункциональный поли(винилметил-со-диметилсилоксан) с концевой $[\text{Me}_2\text{SiO}]\text{Li}^+$ группой. Далее путем взаимодействия полимерного луча (инициатора) с 1,2-бис(дихлорметилсилил)этаном был получен целевой **ЗП**. (Рисунок 30).

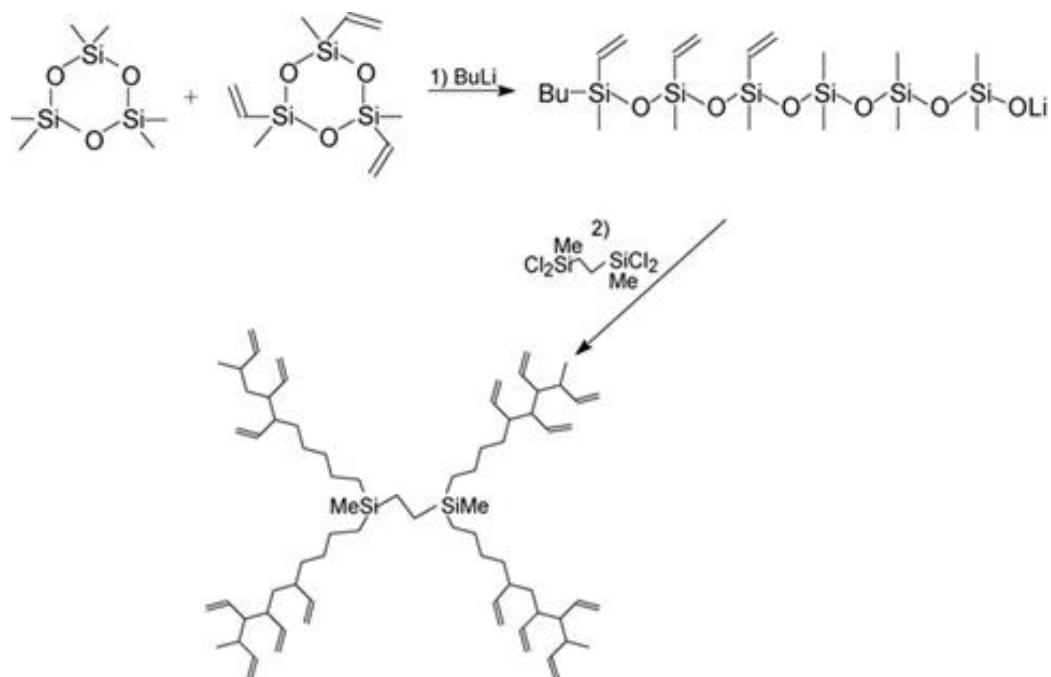


Рисунок 30 - Схема синтеза четырех-лучевого и гиперразветвленного поли(метилвинил-со-диметилсилоксана) [88]

Авторами было показано, что такие катализаторы на полисилоксановой основе демонстрируют хорошую стабильность и выдерживают несколько каталитических циклов.

1.3.2 Звездообразные полимеры, содержащие силоксановый центр ветвления

Известно, что введение полиэдрических структур в полимеры может кардинально менять свойства целевого продукта за счёт своего 3D строения. Основываясь на этом предположении, Zhi-Wei Yu с сотр. [125] синтезировали **ЗП**, где центром ветвления выступал полиэдрический олигосилсесквиоксан (ПОСС), содержащий в качестве заместителей у атома кремния фрагменты 3-бензилсульфанилтиокарбонил-суфанилпропионовой кислоты, а полимерные лучи состояли из поли(N,N-(диметиламино)этилметакрилата). Для синтеза полимера был выбран метод «core-first», предполагающий на первой стадии

синтез полифункционального инициатора, используемого на второй стадии, для RAFT полимеризации N,N-(диметиламино)этилметакрилата (Рисунок 31). Данный подход позволяет получать звездообразные или гребнеобразные полимеры с высокой плотностью прививки и узким ММР [126].

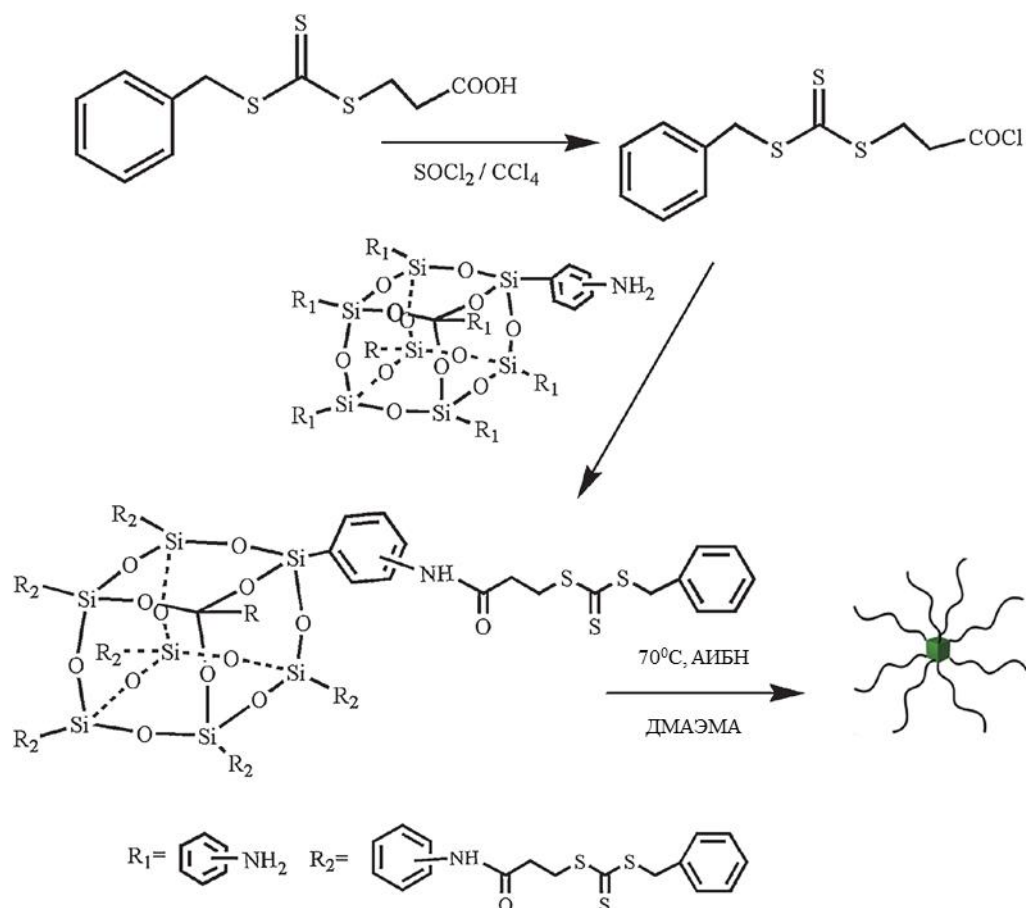


Рисунок 31 - Схема синтеза звездообразного полимера, где ДМАЭМА - N,N-(диметиламино)этилметакрилат [125]

Предполагается, что такой тип **ЗП** может найти применение в качестве наноносителей или нанокапсул, чувствительных к рН среды. Авторами было изучено поведение такого полимера в воде при различном значении рН и было установлено, что макромолекулы собираются в мицеллы, во внутренней сфере которых находится POSS. Также было установлено, что эти мицеллы могут как сжиматься, так и увеличиваться в размере в зависимости от рН среды (Рисунок 32).

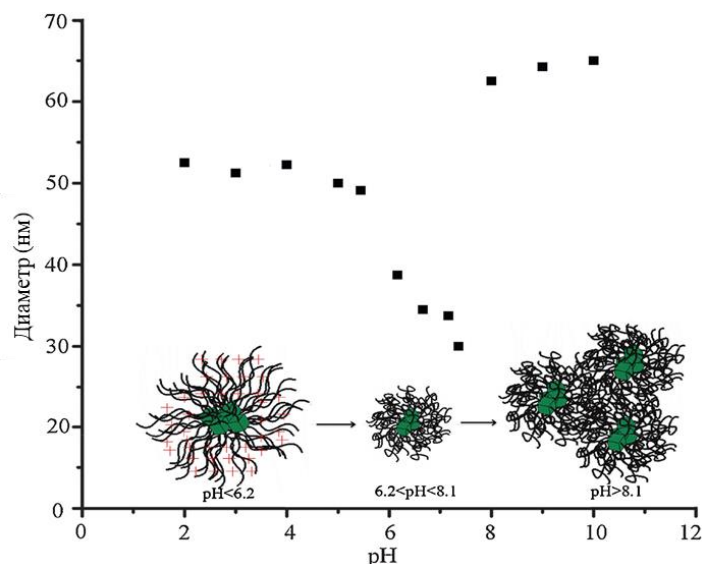


Рисунок 32 - График зависимости диаметра мицелл от pH среды при 25°C
[125]

Costa с сотр. [25] провели исследование в области синтеза **ЗП** на основе кубического силсесквиоксана с ПММА-лучами. Целью работы было изучение кинетики ATRP метилметакрилата. Для этого были получены два различных иницирующих центра ветвления на основе октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана ($Q_8M_8^H$).

Первая попытка получить напрямую макроинициатор **1-Br** реакцией гидросилилирования исходного силсесквиоксанового кубана не увенчалась успехом, в продукте реакции оставался большой процент непрореагировавших аллильных групп аллил-2-бром-2-метилпропионата даже после достаточно продолжительного времени проведения реакции. Поэтому был предложен второй способ, основанный на получении промежуточного соединения **1-ОН**, который на второй стадии вступал в реакцию с 2-бром-2-метилпропионилбромидом (Рисунок 33).

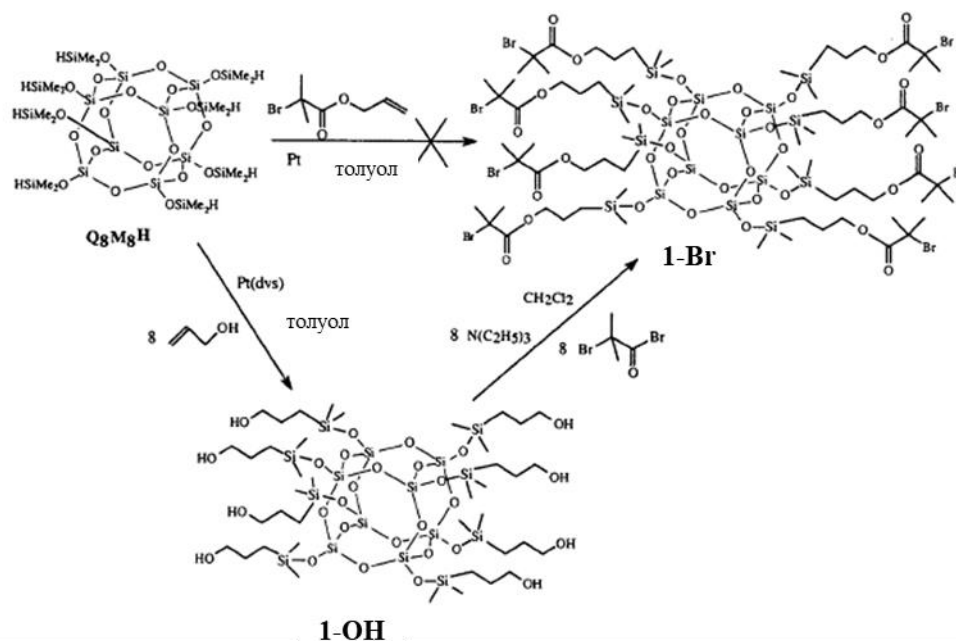


Рисунок 33 - Схема синтеза макроинициатора содержащего атомы Br [25]

Еще один потенциальный многофункциональный макроинициатор **1-Cl** для ATRP был получен напрямую по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда с винилбензилхлоридом (Рисунок 34).

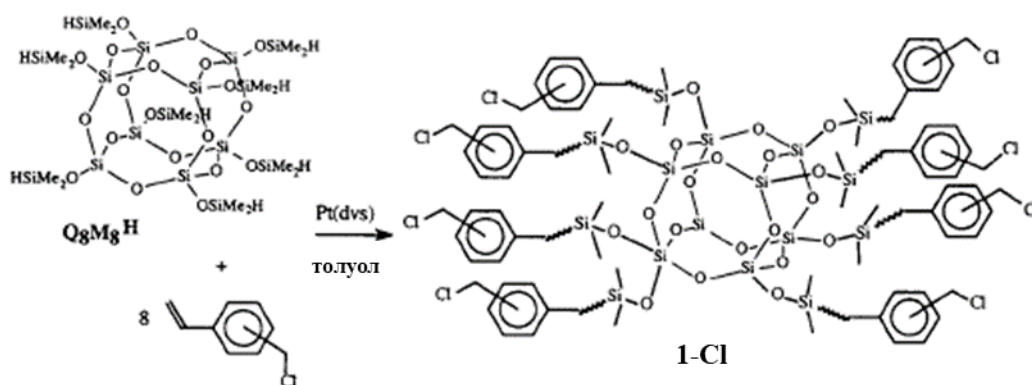


Рисунок 34 - Схема синтеза макроинициатора, содержащего атомы Cl [25]

Реакции полимеризации проводили в ацетонитриле в присутствии CuCl_2 , в качестве катализатора. Было установлено, что в случае использования макроинициатора **1-Br** концентрация CuCl_2 не влияет на значение молекулярной массы ЗП, однако оказывает влияние на ММР. Также было установлено, что в процессе полимеризации происходит слипание ЗП. В случае использования **1-Cl** в качестве центра ветвления было установлено, что

данное соединение менее активно, чем **1-Br**, что в свою очередь приводит к снижению вероятности слипания **ЗП**. При этом ввиду такой низкой активности получались «звезды» лишь с одним лучом. Снижение активности авторы связывают с заменой атома Br на атом Cl.

Yang с сотр. [27] синтезировали звездообразные полиионные жидкости методом «core-first», где в качестве полифункционального макроинициатора выступал силсесквиоксанный кубик с γ -хлорпропильными группами. Лучи, такие как поли[(4-винилбензил)триметиламмоний], тетрафторборатные или поли[(4-винилбензил)триметиламмоний] гексафторфосфатные, были получены методом ATRP (Рисунок 35).

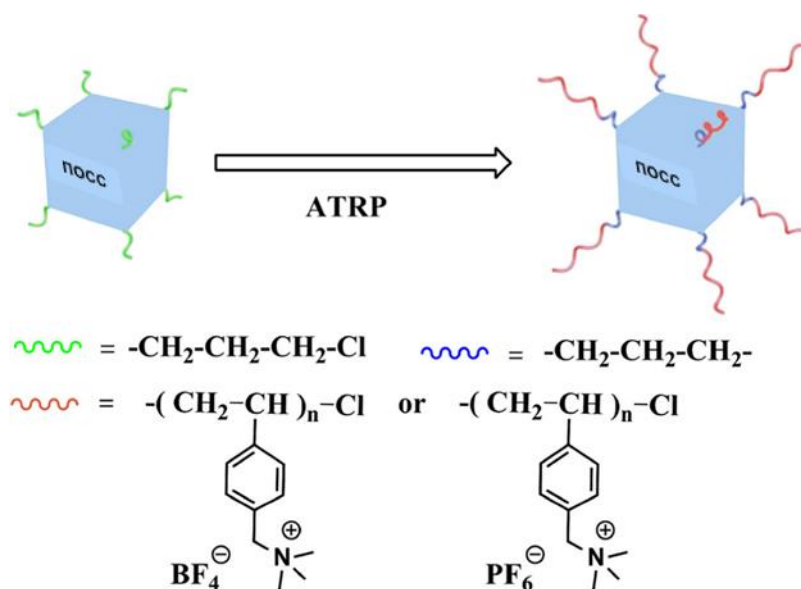


Рисунок 35 - Схема синтеза звездообразного полимера, используемого в качестве полиионной жидкости [27]

В качестве недостатка данного метода можно отметить большую полидисперсность целевого продукта. В случае ПОСС-[VBTMA][BF₄] полидисперсность составила 1.36, а для ПОСС-[VBTMA][PF₆] – 1.62. Было показано, что такие полимеры улучшают как растворимость CO₂ в стироле, так и морфологию микропор и могут быть использованы в качестве полиионной жидкости для стабилизации пор в полистироле.

Iyoda с сотр. [28] синтезировали четырехлучевые звездообразные блок-сополимеры A_3B , A_2B_2 и AB_3 типов, где А- ПЭО и В – полиметилметакрилат с азобензильными мезогенными группами (ПМА(Аз)). Целью исследований было использование таких полимеров для создания наноструктурированных пленок.

Синтез **ЗП** проводили в несколько этапов. На первой стадии был синтезирован макроинициатор из $[Me(Vin)SiO]_4$ и 2-меркаптоэтанола по реакции гидротииолирования. Реакцию проводили так, чтобы образовывалась смесь циклов с различным содержанием гидроксильных и винильных групп. Методом препаративной хроматографии из смеси были выделены циклы с моно-, би- и тризамещенными винильными группами, по которым на второй стадии был привит ПЭО с концевой тиольной функциональной группой (ПЭО-SH) также по реакции гидротииолирования. И на последней, третьей, стадии гидроксильные группы от привитого 2-меркаптоэтанола были переэтерифицированы 2-бромизобутирилбромидом. Таким образом, были получены макроинициаторы для дальнейшего проведения ATRP (Рисунок 36).

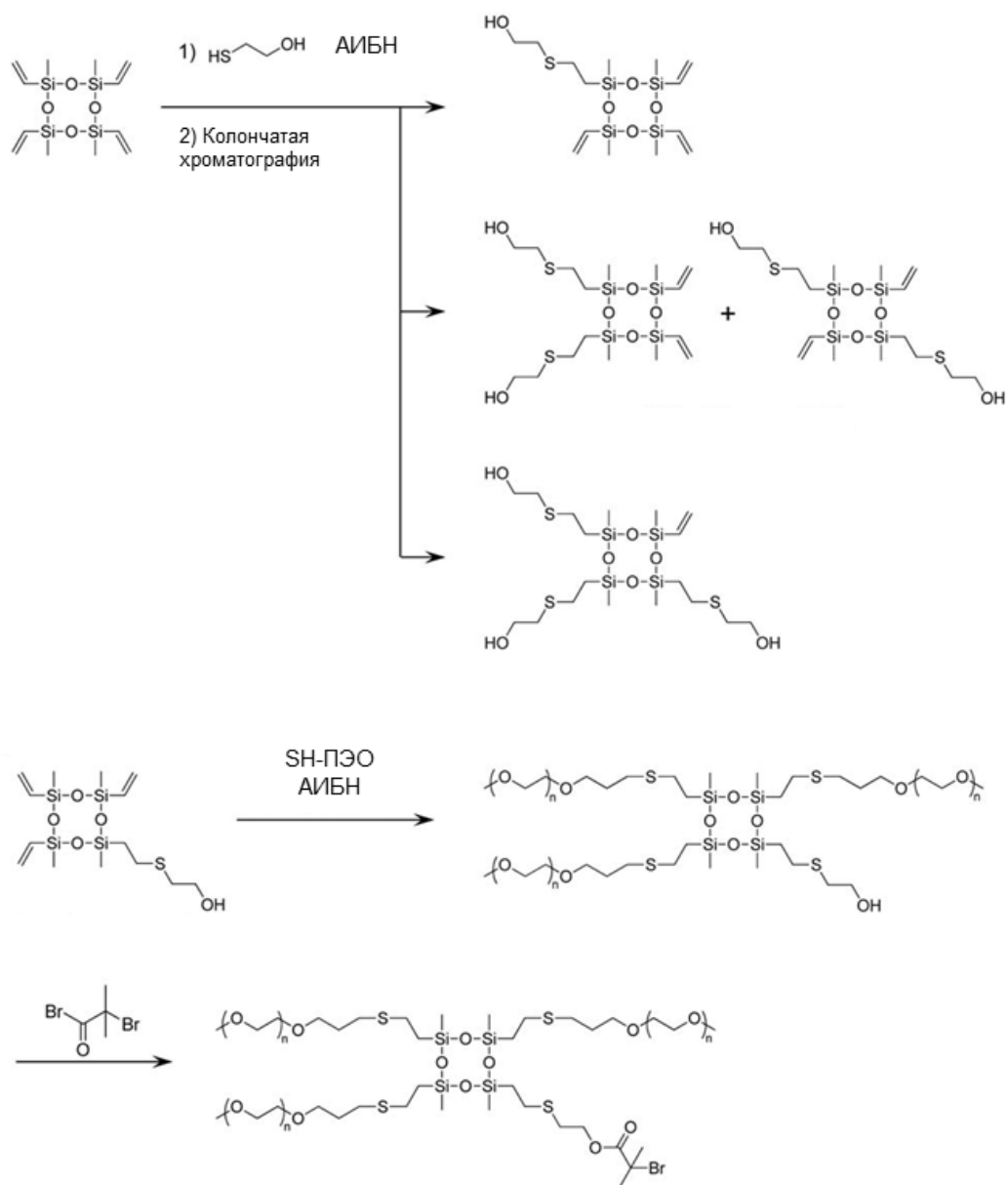


Рисунок 36 - Схема синтеза моно-, би-, три- и тетра-функциональных макроинициаторов [28]

На их основе был синтезирован ряд **ЗП** типа: (ПЭО)₃[ПМА(Аз)]₁, (ПЭО)₂[ПМА(Аз)]₂ и (ПЭО)₁[ПМА(Аз)]₃ с узким ММР (Рисунок 37).

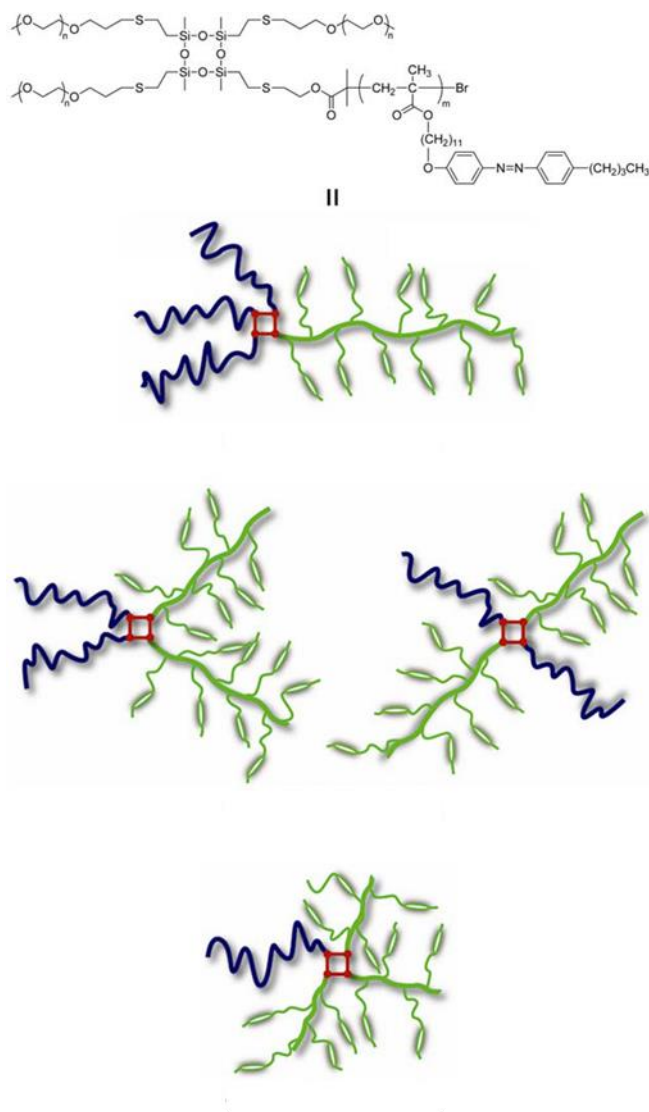


Рисунок 37 - Схематическая иллюстрация четырехлучевых звездообразных полимеров различного типа [28]

При получении наноструктурированных пленок было установлено, что **ЗП** – $(\text{ПЭО})_3[\text{ПМА}(\text{Аз})]_1$ показывает наиболее высокую степень упорядоченности ПЭО в ПМА(Аз) - матрице.

В работе [29] Nor с сотр. предложили использовать метод ATRP для синтеза **ЗП** и полимерных щеток на основе полисилоксанов различного строения. В качестве макроинициаторов выступали линейные и циклический полисилоксаны с хлорбензильными боковыми группами. Для определения лучших условий проведения синтеза были использованы две каталитические системы, первая $(\text{Cu} + \text{CuCl}) / 2,2'$ -бипиридил и вторая $\text{CuCl} / 2,2'$ -бипиридил.

В качестве мономеров были выбраны стирол и бутилакрилат. На основе оптимизированных параметров – стирола и каталитической системы CuCl / 2,2'-бипиридил были синтезированы **ЗП** и полимерные щетки (Рисунок 38).

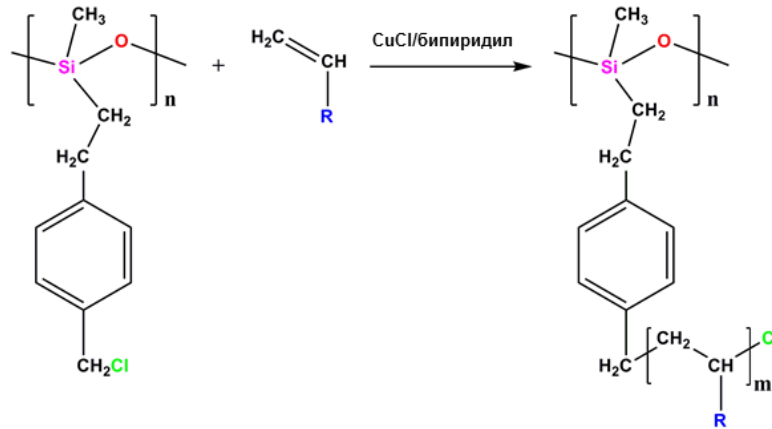


Рисунок 38 - Схема синтеза линейного и звездообразного полимера [29]

В продолжение этой работы, была проведена сополимеризация смеси стирола и хлорметилстирола, выделенные полимеры имели узкое ММР. Введение хлорметилстирола в структуру полимера использовалось для его дальнейшей модификации 4-(фенилазо)фенолом (Рисунок 39).

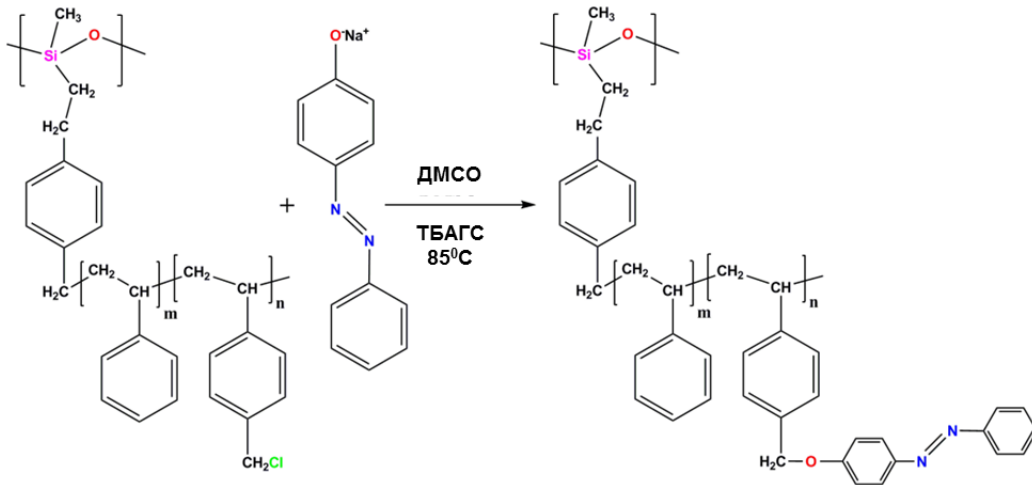


Рисунок 39 - Схема синтеза модификации полимеров 4-((фенилазо)фенолом), где ТБАГС – тетрабутиламмоний гидросульфат [29]

Было установлено, что при введении 4-(фенилазо)фенола образуется фоточувствительный полимер. Облучение раствора такого полимера УФ-

излучением в течение некоторого времени приводило к резкому увеличению вязкости раствора, что представляет большой интерес для реологических фотостимулирующих модификаторов.

В работе [93] Lee предлагает использовать небольшие четырехлучевые олигоэтиленоксидные **ЗП**, содержащие концевые акрилатные группы, для получения твердых полимерных электролитов. Авторами были синтезированы четыре **ЗП** с различной длиной луча. В качестве центра ветвления был использован $[\text{Me}(\text{H})\text{SiO}]_4$. По реакции гидросилилирования поли(этиленгликоль)моноаллилового эфира ($n = 1-4$) тетраметилциклотетрасилоксаном в присутствии катализатора Карстеда получали **ЗП** с концевыми ОН группами, по которым проводили реакцию акрилоилирования хлорангидридом акриловой кислоты (Рисунок 40).

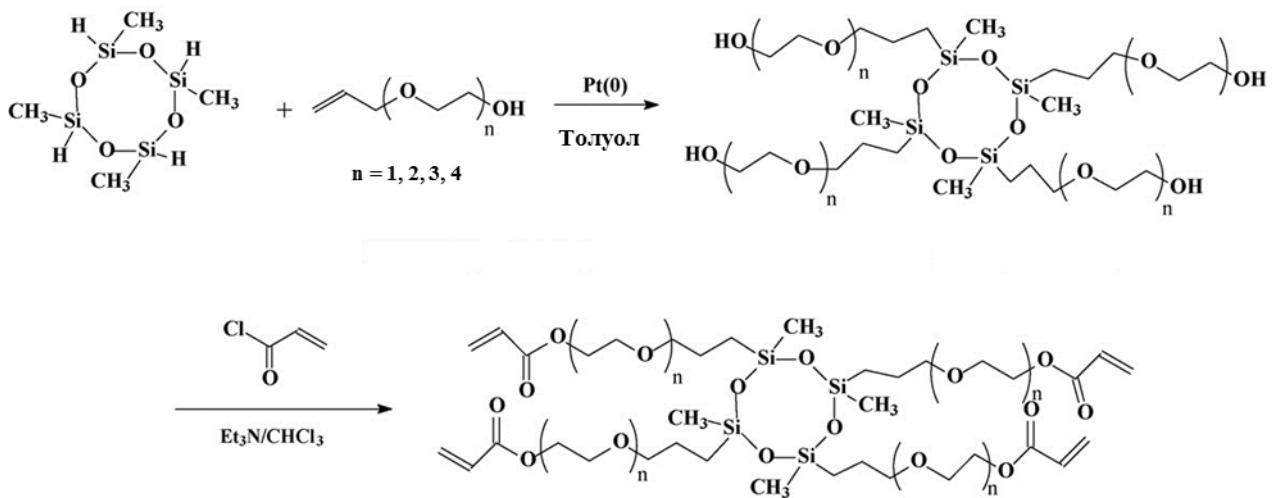


Рисунок 40 - Схема синтеза четырех-лучевого полимера с концевыми акрилатными группами [93]

Полученные **ЗП** были использованы в качестве сшивающих агентов для получения структурированных трехмерных полимерных электролитов на основе поли(этиленгликоль)диметилового эфира.

1.3.3 Звездообразные полимеры, содержащие как силоксановый разветвляющий центр, так и ПДМС-лучи

В своей работе Prescott [30] предложил два подхода к синтезу линейных и звездообразных ПДМС, содержащих концевые метакрилатные группы.

Классический подход синтеза основан на получении телехелевого ПДМС с концевыми SiH- функциональными группами методом катионной полимеризации $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ в присутствии трифторметансульфокислоты, в качестве обрывателя цепи использовали $[\text{Me}_2(\text{H})\text{Si}]_2\text{O}$. Далее по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда полученный полимер был модифицирован аллилметакрилатом.

Второй способ представляет собой обратную последовательность химических реакций. Сначала проводят функционализацию аллилметакрилатом исходного $[\text{H}(\text{Me})_2\text{Si}]_2\text{O}$. Далее проводят катионную полимеризацию $[\text{Me}_2\text{SiO}]_4$ в присутствии трифторметансульфокислоты, используя новый функционализированный дисилоксан как ограничитель роста цепи (Рисунок 41).

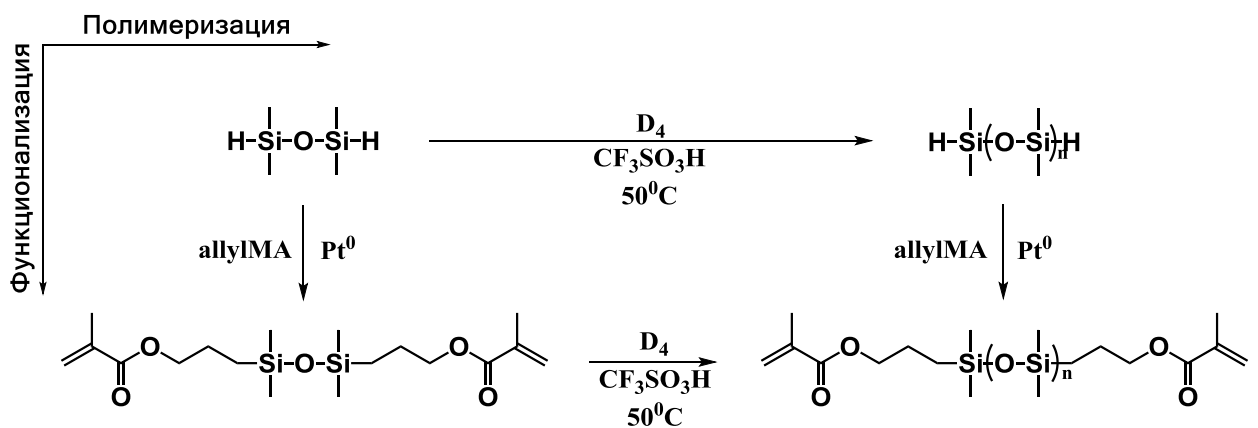


Рисунок 41 - Схема синтеза α,ω -бис(метакрил)ПДМС [30]

Для синтеза **ЗП** на основе метилтрис(диметилсилокси)силана и тетракис(диметилсилокси)силана был использован аналогичный подход (Рисунок 42).

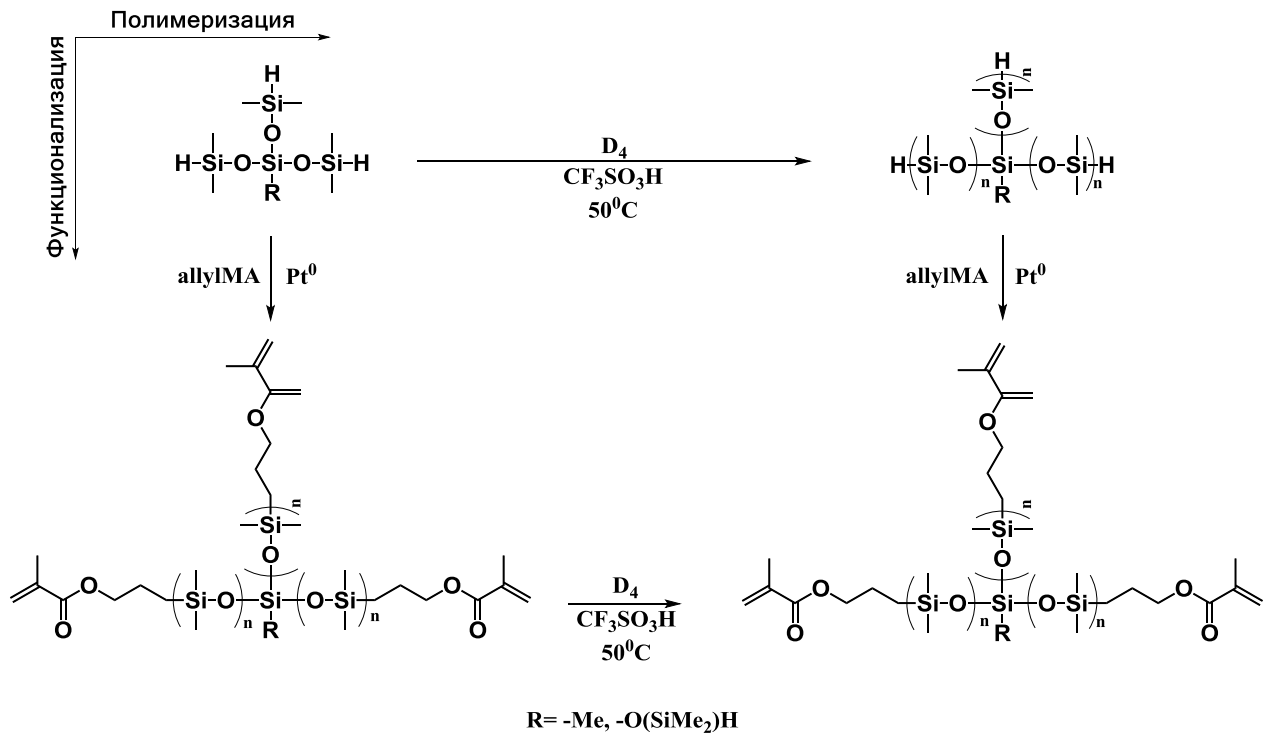


Рисунок 42 - Схема синтеза трех- и четырехлучевых звездообразных ПДМС полимеров с концевыми метакрильными группами [30]

Авторы утверждают, что второй способ эффективнее первого (классического), поскольку реакция гидросилилирования дисилоксана протекает быстрее, чем полимера (любого строения), также синтез можно проводить в формате «one-pot» реакции, что значительно упрощает выделение целевого продукта.

В силу таких уникальных свойств ПДМС, как биоинертность и низкая поверхностная энергия, они могут быть использованы в композициях антиадгезионных покрытий для морских судов. Так, Grunlan с сотр. [31] использовали звездообразные олигосилоксаны и олигофторсилосилосаны с эпоксифункциональными группами для получения на их основе пленок, обладающих минимальной адгезией.

Синтез таких полимеров проводили в две стадии (Рисунок 43). На первом этапе методом катионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана или 1,3,5-триметил-1,3,5-трис(3',3',3'-трифторпропил)циклотрисилоксана в присутствии

трифторметансульфо кислоты и тетраakis(диметилсилокси)силана были получены звездообразные гидридсодержащие олигомеры. Величина ММ олигомеров контролировалась соотношением циклов и гидридсодержащего компонента. На втором этапе полученные звездообразные олигомеры модифицировали аллилглицидиловым эфиром по реакции гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда.

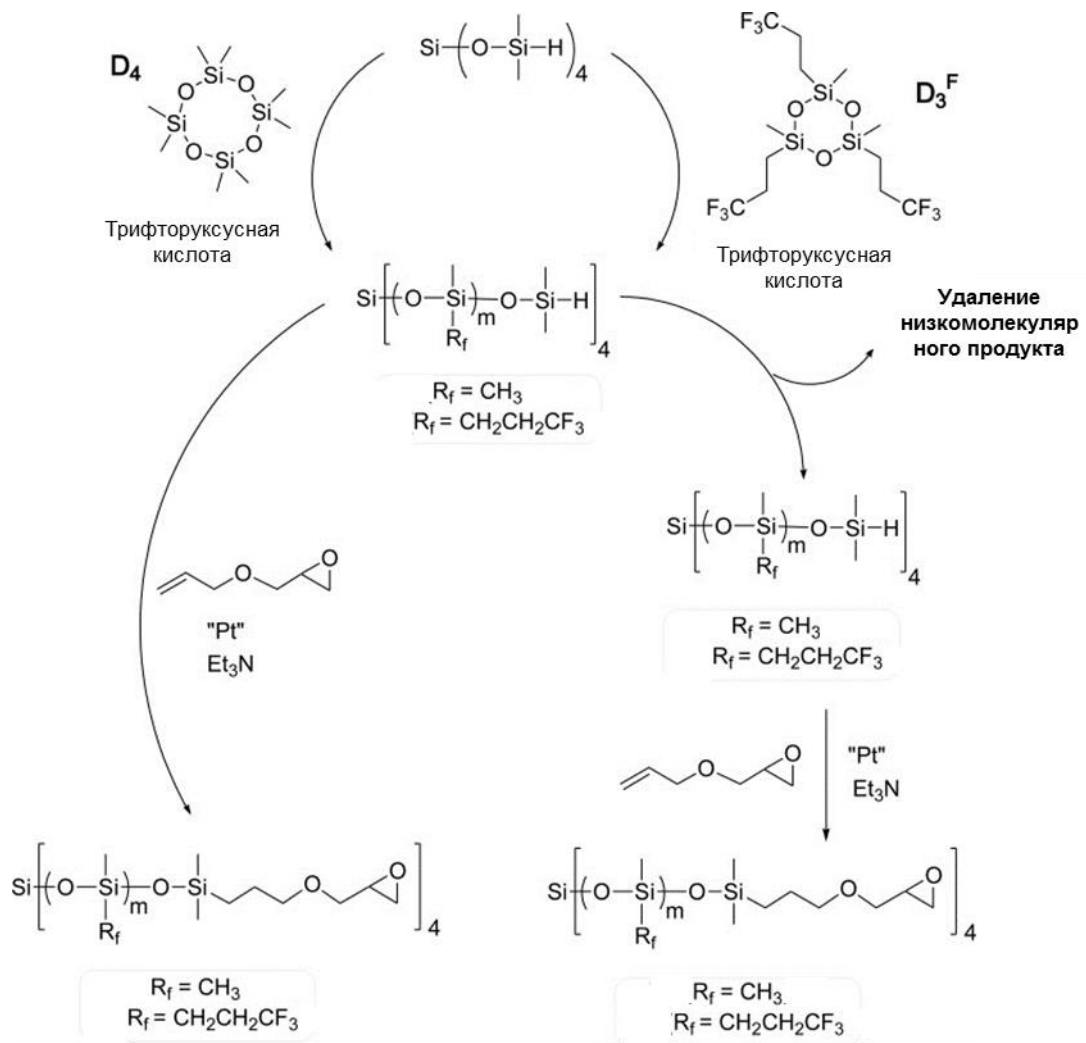


Рисунок 43 - Схема синтеза четырехлучевых звездообразных олигосилоксанов и олигофторсилоксанов с эпоксифункциональными группами [31]

На основе полученных олигомеров были получены гидрофобные пленки, которые имели низкую температуру стеклования, что отвечает необходимым требованиям для этой области применения.

1.4 Выводы из литературного обзора

Как следует из литературного обзора, синтез и исследование свойств звездообразных полимеров носит все более последовательный и системный характер. Так, недавние обобщения сосредоточены на таких направлениях развития синтеза **ЗП**, как структурное многообразие и основные методические приемы и схемы [128]. В то же время в обзоре [129] авторы сосредоточились на особенностях многолучевых звезд, которые, как известно, относятся к молекулярным нанообъектам или макромолекулам - частицам [130, 131].

Методы кремнийорганической химии сыграли и продолжают играть огромную роль в развитии этого направления в целом. В литературном обзоре отмечены различные варианты использования кремнийорганических соединений в качестве разветвляющих центров, начиная с тетрахлорсилана и заканчивая октаэдрическими силсесквиоксанами (наибольшее число работ) и дендримерами [35, 132, 133]. Важную роль играют в представленных работах и полидиметилсилоксановые лучи с различными функциональными группами. Но если свойства ПДМС лучей носят пассивную функцию, поскольку хорошо известно, что такой блок может привнести в свойства новой полимерной системы, то роль разветвляющих центров трудно переоценить. Так, более чем в 20 работах в данном обзоре авторы описывают использование различных кремнийорганических разветвляющих центров.

Однако стоит отметить, что среди огромного многообразия различных по своему строению «ядер» не было упомянуто ни одного стереорегулярного объекта, в то время как синтез **ЗП** стереорегулярной архитектуры может открыть новые свойства звездообразных систем. Поэтому в качестве ядер были выбраны стереорегулярные функциональные органоциклоксаны различного строения, а диссертационное исследование в целом посвящено синтезу и исследованию свойств регулярных звездообразных полисилоксанов.

Таким образом, критический анализ данных, представленных в литературном обзоре, позволяет сформулировать следующие задачи для настоящей диссертационной работы:

- разработать единую схему синтеза звездообразных ПДМС полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми разветвляющими центрами;
- исследовать влияние таких параметров, как размер и стереорегулярность ядра, природа органического заместителя при атоме кремния в ядре и длина ПДМС-луча на свойства звездообразных полимеров;
- оценить перспективы практического применения новых звездообразных силоксанов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и методы исследования

2.1.1 Реагенты

Растворители были приготовлены в соответствии с ранее описанными методиками [134].

NaOH, KOH, CuCl₂ - коммерческие продукты (Fluka), пиридин, 2,2-бипиридил, *n*-BuLi (1.6 М раствор в гексане), винилдиметилхлорсилан, диметилхлорсилан, винилтриэтоксисилан, фенилтриэтоксисилан, метилтриэтоксисилан, - коммерческие продукты (Acros) гексаметилциклотрисилоксан (D₃), катализатор Карстеда (раствор комплекса платины (0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в ксилоле, Pt ~ 2%), DyCl₃*6H₂O, тетраметиламмоний гидроксид - коммерческие продукты (Aldrich), сульфокатионит (Amberlyst 15), Ni(NH₃)₆Cl₂ - коммерческий продукт (abcr).

2.1.2 Методы исследования

ЯМР-спектры регистрировали на приборе Bruker Avance™ 600 спектрометре (Германия), работающего при 600.22, 150.93 и 119.26 МГц для ядер ¹H, ¹³C и ²⁹Si соответственно и Bruker Avance II 300. Химические сдвиги ¹H и ¹³C были измерены относительно остаточных сигналов соответствующих растворителей и пересчитаны к ТМС. Химические сдвиги ²⁹Si были измерены относительно внешнего стандарта - ТМС.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра с Фурье - преобразователем Bruker "Tensor 37" (Германия). Образцы готовили путем прессования таблеток с KBr.

Масс-спектры высокого разрешения измеряли с помощью прибора Bruker micrOTOF II электрораспылительной ионизации (ESI) (Германия).

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографах: "Shimadzu" (Япония, Германия), детектор - рефрактометр РИД - 20А, колонка - PSS SDV аналитический 100 000А (размер (300 x 8 мм)); элюент – толуол; "Shimadzu" (Япония, Германия), детекторы - рефрактометр РИД - 20А и фотодиодным детектором SPD-M20А, колонка - Phenogel 500А (размер (300 x 7.8 мм)); элюент - тетрагидрофуран.

Исследования методом ДСК проводили на приборе DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) при скорости нагревания и охлаждения 10 °С/мин.

Исследование методом ТГА проводили на приборе Derivatograph-C, (МОН, Венгрия) на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 10 °С/мин.

Реологические исследования были проведены на реометре Anton Paar MCR 302 (Австрия).

Приведенную вязкость разбавленных растворов полученных полимеров определяли в гептане с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде с “висящим” уровнем в диапазоне концентраций 0.25-1 г/дл при 25 ± 0.05 °С.

Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре Bruker Smart APEX DUO (Германия). Структуры решены прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов.

2.2 Синтез разветвляющихся силсесквиоксановых центров

2.2.1 Синтез полиэдрических органометаллосилоксанов

Синтез *цис*-тетраметилциклотетрасилоксанолята калия

Цис-тетраметилциклотетрасилоксанолят калия был получен согласно методике [135].

$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$ (4.48 г, 25 ммоль), KOH (1.65 г, 25 ммоль), EtOH (3 мл), гексан (21 мл) и H_2O (0.45 мл, 25 ммоль). Получено 2.37 г (73%).

Элементный анализ найдено %: С, 13.90; Н, 3.60; К, 30.29; Si, 21.66. Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{K}_4\text{O}_{14}\text{Si}_4$, %: С, 13.83; Н, 3.87; К, 30.02; Si, 21.56.

Синтез *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксанолята натрия

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия был получен согласно методике [136].

$\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ (21.28 г, 107.3 ммоль), NaOH (4.72 г, 120 ммоль), *n*-BuOH (200 мл) и H_2O (1.96 г, 110 ммоль). Получено 33.7 г (90%).

Элементный анализ найдено, %: С, 5.04; Н, 8.66; Si, 8.20; Na, 6.77. Вычислено для $\text{C}_{56}\text{H}_{112}\text{Si}_4\text{Na}_4\text{O}_{15}$, %: С, 50.12; Н, 8.41; Si, 8.37; Na, 6.85.

Синтез *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия

Цис-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия был получен согласно методике [137].

$\text{ToI}(\text{OEt})_3$ (4.47 г, 18.6 ммоль), NaOH (0.744 г, 18.6 ммоль), *n*-BuOH (60 мл) и H_2O (0.344 г, 18.6 ммоль). Получено 4.8 г (79%).

Элементный анализ найдено, %: С, 50.39; Н, 8.24; Si, 8.75; Na, 7.08.
Вычислено для $C_{56}H_{110}Na_4Si_4O_{21}$, %: С, 50.80; Н, 8.37; Si, 8.48; Na, 6.95.

Синтез полиэдрического *цис*-медь-фенилсилоксана

Цис-медь-фенилсилоксан был получен согласно методике [138].

Трис-*цис*-трис-*транс*-медь/натрий-фенилсилсилоксан (0.5 г, 0.25 ммоль), 2,2-бипиридил (0.156 г, 1 ммоль) и ДМФА (50 мл). Получено 0.33 г (92%).

Элементный анализ найдено, %: С, 46.14, Н, 4.28, Si, 12.38, Cu, 17.34, N, 2.39. Вычислено для $C_{83}H_{75}Si_{10}Cu_6N_5O_{23}$, %: С, 45.88, Н, 3.49, Si, 12.93, Cu, 17.55, N, 3.22;

Синтез полиэдрического *цис*-никель/натрий-фенилсилсилоксана

Цис-никель/натрий-фенилсилсилоксан был получен согласно методике [139].

$PhSi(OMe)_3$ (10.64 г, 53.7 ммоль), NaOH (2.76 г, 69 ммоль), $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (4.15 г, 17.9 ммоль), *n*-BuOH (100 мл) и H_2O (0.97 г, 53.7 ммоль). Получено 7.16 г (69%).

Элементный анализ найдено, %: С, 43.97; Н, 4.34; Si, 14.79; Ni, 9.36; Na, 5.85.
Вычислено для $C_{84}H_{98}Na_6Ni_4O_{32}Si_{12}$ %: С, 43.31; Н, 4.24; Si, 14.47; Ni, 10.08; Na, 5.92.

Синтез полиэдрического *цис*-диспрозий/натрий-фенилсилоксана

В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загрузили 60 мл *n*-BuOH, 9.96 г (41.4 ммоль) $PhSi(OEt)_3$, 1.86 г (46.6 ммоль) NaOH, 0.37 г (20.7 ммоль) H_2O и включили нагрев. Реакционная смесь перемешивалась при кипении до получения прозрачного раствора,

после чего кипятили еще 20 мин. В отдельной колбе при нагревании растворили 3.92 г, (10.4 ммоль) $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 60 мл *n*-BuOH и прикапали из капельной воронки в реакционный раствор. После чего реакционная смесь перемешивалась при кипении еще 20 мин. Затем, горячий раствор отфильтровали от NaCl на бумажном фильтре. Далее профильтрованный раствор упарили до сухого остатка. Полученный продукт растворили в 40 мл смеси этанол/толуол. Выпавшие кристаллы отфильтровали на фильтре Шотта. Получено 1.26 г (59%).

Элементный анализ найдено, %: C, 38,65; H, 4,36; Si, 12,48; Dy, 18.02; Na, 3.85. Вычислено для $\text{C}_{116}\text{H}_{156}\text{Na}_6\text{Dy}_4\text{O}_{51}\text{Si}_{16}$ %: C, 38,66; H, 4,36; Si, 12,47; Dy, 18.04; Na, 3.83.

Синтез полиэдрического трис-*цис*-трис-*транс*-медь/натрий-фенилсилоксана

Трис-*цис*-трис-*транс*-медь/натрий-фенилсилоксан был получен согласно методике [139].

$\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ (21.28 г, 0.107 моль), NaOH (4.72 г, 0.118 моль), CuCl_2 (4.82 г (0.036 моль), *n*-BuOH (340 мл) и H_2O (1.94 мл, 0.107 моль). Получено 13.82 г (69%).

Элементный анализ найдено, %: C, 43.00; H, 4.02; Cu, 11.24; Na, 4.72; Si, 14.84. Вычислено для $\text{C}_{80}\text{H}_{90}\text{Cu}_4\text{Na}_4\text{O}_{31}\text{Si}_{12}$ %: C, 43.07; H, 4.07; Cu, 11.39; Na, 4.12; Si, 15.11.

2.2.2 Синтез стереорегулярных толил- и фенилциклосилоксанполиолов

Синтез *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраола

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол был получен согласно методике [139].

Цис-тетрафенилциклотетрасилоксанолят натрия (16.8 г, 12.5 ммоль), толуол (108 мл), EtOH (3 мл), HCl (16 мл) и H₂O (1071 мл). Получено 5.34 г (77%).

¹H ЯМР (600 MHz, CD₃)₂CO, ppm): δ 7.503 (d, 2H), 7.327 (t, 1H), 7.189 (t, 2H), 6.260 (s, 4 H).

²⁹Si ЯМР (99.325 MHz, (CD₃)₂CO, ppm): δ -69.68.

ИК (v/cm⁻¹): 3855, 3756, 3672, 3648, 3261, 2166, 1699, 1649, 1557, 1540, 1431, 1135, 1111, 938, 907, 738, 697, 589, 488.

Элементный анализ найдено, %: C, 52.12; H, 4.27; Si, 20.31. Вычислено для C₂₄H₂₄O₈Si₄ %: C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.33.

Синтез *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола

Цис-тетратолилциклотетрасилоксантетраол был получен согласно методике [140].

Цис-тетратолилциклотетрасилоксанолят натрия (10.85 г, 8.31 ммоль), толуол (70 мл), EtOH (4 мл), HCl (10.3 мл) и H₂O (690 мл). Получено 4.04 г (81%).

¹H ЯМР (600 MHz, (CD₃)₂O, ppm): δ 7.36 (d, 8 H); 7.26 (t, 4 H); 7.18 (t, 8 H); 6.25 (s, 4 H).

¹³C ЯМР (150 MHz, (CD₃)₂O, ppm): δ 20.67, 128.13, 130.02, 134.17, 139.59.

²⁹Si ЯМР (150 MHz, (CD₃)₂O, ppm), δ: -69.9.

ИК (v/cm⁻¹): 3256, 3072, 2912-2851, 1609, 132, 1102, 927-897

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для $C_{28}H_{32}NaO_8Si_4 [(M+Na)^+]$: 631.88, найдено 631.11.

Элементный анализ найдено, %: C, 55.38; H, 5.25; Si, 18.22. Вычислено для $C_{28}H_{32}O_8Si_4$, % C, 55.23; H, 5.30; Si, 18.45,

Синтез *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаола

Цис-гексафенилциклогексасилоксангексаол был получен согласно методике [139].

Цис-никель/натрий-фенилсилоксан (7.16 г, 3.1 ммоль), толуол (106 мл), EtOH (13 мл), HCl (7.7 мл) и H₂O (904 мл). Получено 1 г (78%).

¹H ЯМР (600 MHz, (CD₃)₂CO, ppm): δ 7.588 (d, 2H), 7.312 (t, 1H), 7.146 (t, 2H), 6.470 (s, 1 H).

²⁹Si ЯМР (99.325 MHz, (CD₃)₂CO, ppm): δ -70.55.

ИК (ν/cm^{-1}): 3855, 3834, 3748, 3672, 3647, 3377, 3074, 3052, 3027, 1698, 1668, 1556, 1540, 1512, 1456, 1431, 1134, 1108, 908, 875, 738, 698, 491, 417.

Элементный анализ найдено, %: C, 52.13; H, 4.25; Si, 20.32. Вычислено для $C_{36}H_{36}O_{12}Si_6$ %: C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.33.

Синтез трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксан-додекаола

Трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаол был получен согласно методике [139].

Трис-*цис*-трис-*транс*-медь/натрий-фенилсилоксан (13.82 г, 6.2 ммоль), толуол (304 мл), EtOH (15 мл), HCl (52 мл) и H₂O (184 мл). Получено 6.37 г (62%).

^1H ЯМР (600 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{O}$, ppm): δ 7.70 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.34 (m, 1H), 7.15 (m, 2H), 6.85 (s, 1H), 6.80 (s, 1H).

^{29}Si ЯМР (MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{O}$, ppm): δ -70.99, -71.01.

ИК (ν/cm^{-1}): 3278, 3074, 3051, 1595, 1430, 1151, 1067, 878, 736, 698, 512, 485.

Элементный анализ найдено %: C, 52.65; H, 4.42; Si, 20.21. Вычислено для $\text{C}_{72}\text{H}_{72}\text{O}_{24}\text{Si}_{12}$ %: C, 52.14; H, 4.38; Si, 20.32.

2.2.3 Синтез гидрид содержащих циклических и полициклических органосилсесквиоксанов

Общая методика синтеза гидрид содержащих стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов

В одnogорлую колбу, снабженную мешалкой, загрузили толуол, диметилхлорсилан и пиридин. Затем при постоянном перемешивании порционно добавили либо полиэдрический органометаллосилоксан, либо стереорегулярный толил- или фенилциклосилоксанполиол. Перемешивание продолжалось в течение 1 часа при комнатной температуре. Полученную смесь отфильтровали на бумажном фильтре в делительную воронку и фильтрат промывали водой до нейтральной реакции на Cl-ион. Полученный раствор сушили над безводным Na_2SO_4 , а затем раствор фильтровали и удаляли растворитель до постоянного веса.

2.2.3.1 Синтез гидрид содержащих циклических органосилсесквиоксанов из органометалосилоксанов

Синтез *цис*-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

Цис-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан был получен согласно методике [141].

Толуол (50 мл), диметилхлорсилан (5.62 г, 60 ммоль), пиридин (4.75 г, 60 ммоль) и *цис*-тетраметилциклотетрасилоксанолят калия (5.21 г, 10 ммоль). Получено 4.67 г (87%)

^1H ЯМР (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.07 (s, 12H), 0.22 (d, 24H), 4.72 (m, 4H).

^{13}C ЯМР (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -3.2, 0.5.

^{29}Si ЯМР (59 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -65.35, -5.24.

ИК (v/cm^{-1}): 2966, 2135, 1269, 1254, 1124, 1078, 1053, 910.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ [(M+Na) $^+$]: 559.0770, найдено 559.0761.

Элементный анализ найдено, %: C, 27.17; H, 7.84; Si, 41.62. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{Si}_8$, %: C, 26.83; H, 7.51; Si, 41.83.

Синтез *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана

Цис-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан был получен согласно методике [142].

Толуол (12 мл), диметилхлорсилан (1.97 г, 20.8 ммоль), пиридин (1.1 г, 13.9 ммоль) и *цис*- медь-фенилсилоксан (1.22 г, 0.69 ммоль). Получено 0.33 г (97%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.26 (d, 15H); 7.07 (t, 10H); 4.93 (spt, 5H); 0.31 (d, 30H).

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 133.97, 132.79, 129.71, 127.39, 0.69.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -4.11, -80.18.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3053, 3029, 2903, 2137, 1430, 1253, 1132, 1116, 1068, 999, 904, 836, 771, 741, 732, 717, 697, 627, 572, 489.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{NO}_{10}\text{Si}_{10}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 998.2217, найдено 998.2209.

Элементный анализ найдено, %: С, 48.93; Н, 6.13; Si, 28.62. Вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{Si}_{10}$, %: С, 48.94; Н, 6.16; О, 16.30; Si, 28.61.

Синтез *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]цитклооктасилоксана

Цис-окта[фенил(диметилсилокси)]цитклооктасилоксан был получен согласно методике [142].

Толуол (27 мл), диметилхлорсилан (7 г, 73.99 ммоль), пиридин (4,68 г, 59,19 ммоль) и *цис*-диспрозий/натрий-фенилсилоксан (2.72 г, 0.92 ммоль). Получено 1.19 г (82%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.16 (d, 24H); 6.94 (t, 16H); 4.83 (spt, 8H); 0.21 (d, 48H).

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 134.08, 133.06, 129.36, 127.19, 0.63.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -4.61, -80.55.

ИК (ν/cm^{-1}): 3074, 3052, 3011, 2962, 2903, 2136, 1595, 1430, 1256, 1133, 1115, 1064, 905, 835, 770, 736, 697, 647, 627, 572, 486.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{NO}_{16}\text{Si}_{16}$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 1586.3345, найдено 1586.3345.

Элементный анализ найдено, %: С, 48.85; Н, 6.30; Si, 28.55. Вычислено для $\text{C}_{64}\text{H}_{96}\text{O}_{16}\text{Si}_{16}$, %: С, 48.87; Н, 6.28; Si, 28.57.

2.2.3.2 Синтез гидрид содержащих циклических органосилсесквиоксанов из полиолов

Синтез *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

Цис-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан был получен согласно методике [141].

Толуол (48 мл), диметилхлорсилан (5.14 г, 54.3 ммоль), пиридин (4.3 г, 54.3 ммоль) и *цис*-тетрафенилциклотетрасилоксантетраол (5 г, 9.1 ммоль). Получено 4.47 г (63%)

^1H ЯМР (600 MHz, C_6D_6 , ppm): δ 0.38 (d, 24H), 5.25 (spt, 4H), 4.59 (t, 8H), 6.99 (d, 8H), 7.06 (t, 4H), 7.65 (d, 8H).

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.6, 127.5, 130.0, 132.4, 133.9.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, C_6D_6 , ppm): δ -77.65, -3.38.

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2135, 1258, 1135, 1120, 1067, 901, 698, 486.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{NaO}_8\text{Si}_8$ [(M+Na) $^+$]: 807.1396, найдено 807.1384.

Элементный анализ найдено, %: C, 49.18; H, 6.15; Si, 28.35. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$, %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61

Синтез *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

Цис-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан был получен согласно методике [140].

Толуол (4 мл), диметилхлорсилан (0.37 г, 3.9 ммоль), пиридин (0.31 г, 3.9 ммоль) и *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраол (0.4 г, 0.6 ммоль). Получено 0.29 г (53%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.32 (d, 24H), 2.33 (s, 12H), 4.1 (spt, 4H), 7.01 (d, 8H), 7.30 (d, 8H).

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.68, 21.61, 128.33, 129.16, 134.09, 139.77.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -77.96, -4.

ИК (v/cm^{-1}): 3072-3016, 2921, 2136, 1606, 1255, 1127, 1048.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{NO}_8\text{Si}_8$ $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 859.55, найдено 858.25.

Элементный анализ найдено %: C, 51.39; H, 6.83; Si, 26.55. Вычислено для $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{Si}_8$ %: C, 51.43; H, 6.67; Si, 26.67.

Синтез *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксана

Цис-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан был получен согласно методике [141].

Толуол (10 мл), диметилхлорсилан (1.03 г, 10.9 ммоль), пиридин (0.89 г, 10.9 ммоль) и *цис*-гексафенилциклогексасилоксангексаол (1 г, 1.2 ммоль). Получено 1.04 г (73%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.28 (d, 36 H), 5.25 (spt, 6H), 6.99 (t, 12H), 7.21-7.23 (m, 18H).

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.7, 127.3, 129.5, 132.9, 134.0.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -80.45, -4.42.

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2137, 1254, 1132, 1067, 905, 697, 573, 488.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{KO}_{12}\text{Si}_{12}$ $[(\text{M}+\text{K})^+]$: 1215.1887, найдено: 1215.1853.

Элементный анализ найдено %: C, 49.18; H, 6.14; Si, 28.15. Вычислено для $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{O}_{12}\text{Si}_{12}$ %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61.

**Синтез трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(диметилсилокси)]-
циклододекасилоксана**

Трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(диметилсилокси)]циклододекасилоксан был получен согласно методике [141].

Толуол (52 мл), диметилхлорсилан (2.47 г, 26.1 ммоль), пиридин (2.4 г, 30.4 ммоль) и трис-*цис*-трис-*транс*-додекафенилциклододекасилоксандодекаол (2.96 г, 1.9 ммоль). Получено 3.16 г (75%)

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ -0.21 (d, 24H), -0.20 (dd, 24H), -0.09 (d, 24H), 4.44 (spt, 8H), 4.59 (spt, 8H), 7.13-7.16 (m, 24H), 7.27-7.32 (m, 12H), 7.37 (d, 8H), 7.47 (d, 16H).

¹³C ЯМР (150 MHz, CDCl₃, ppm): δ 0.14, 0.16, 0.4, 127.36, 127.39, 129.60, 129.62, 133.27, 133.30, 134.26, 134.29.

²⁹Si ЯМР (119 MHz, CDCl₃, ppm): δ -79.52, -4.73, -3.95.

ИК (v/cm⁻¹): 2962, 2136, 1254, 1142, 1051, 904, 772, 698, 574, 487.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: C₉₆H₁₄₄KO₂₄Si₂₄ [(M+K)⁺]: 2391.4142, найдено: 2391.4145.

Элементный анализ найдено %: C, 49.25; H, 6.27; Si, 28.15. Вычислено для C₉₆H₁₄₄O₂₄Si₂₄, %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61.

**2.2.3.3 Реакция изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-
циклотетрасилоксана**

В одnogорлую колбу загрузили 0.3 г (0.4 ммоль) *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана и 0.015 г (5 масс. %) сульфокатионной смолы. Реакцию вели в УЗ-бане при 70°C в течение 4 часов. От сульфокатионной смолы избавлялись фильтрованием через бумажный

фильтр. Затем упаривали от растворителя до постоянного веса. Получено 0.27 г (90%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.87-7.19 (m, Ph), 4.98-4.61 (m, SiH), 0.37—0.02 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 7.21-7.23.

^{13}C ЯМР (150 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.15, 0.23, 0.35, 0.44, 0.54, 0.63, 127.56, 127.60, 127.63, 127.67, 127.70, 127.74, 130.0, 130.05, 130.10, 130.15, 130.22, 130.26, 132.47, 132.51, 132.68, 132.71, 132.90, 132.98, 134.0, 134.06, 134.09, 134.15, 134.18, 134.22.

^{29}Si ЯМР (119 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -78.46, -78.35, -78.33, -3.91, -3.83, -3.79, -3.75, -3.68, -3.66.

ИК (ν/cm^{-1}): 3095, 3073, 3053, 3016, 3007, 2961, 2902, 2134, 1430, 1253, 1135, 1066, 900, 836, 771, 697, 594, 485.

Масс-спектрометрия (ESI) m/z вычислено для: $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{NO}_8\text{Si}_8$, $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 802.18, найдено 802.1842.

Элементный анализ найдено, %: C, 49.18; H, 6.15; Si, 28.35. Вычислено для $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{Si}_8$, %: C, 48.94; H, 6.16; Si, 28.61

2.2.3.4 Синтез октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксанового кубана

Октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксановый кубан был получен согласно методике [143].

Тетраметиламмоний гидроксид (25.5 мл 25 %-ного раствора в MeOH, 240 ммоль), тетраэтоксисилан (13.9 мл, 62.3 ммоль), MeOH (12.5 мл), H_2O (9.25 мл, 510 ммоль), диметилхлорсилан (21.8 мл, 200 ммоль), гексан (153 мл). Получено 4.74 г (60%).

^1H ЯМР (400 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 4.72 (spt, 8H) 0.24 (s, 48 H).

^{13}C ЯМР (100 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 0.04.

^{29}Si ЯМР (79.5 MHz, CDCl_3 , ppm): δ -1.39, -108.69.

ИК (ν/cm^{-1}): 2965, 2144, 1258, 1100, 904, 839, 772, 556.

2.3 Синтез монофункциональных ПДМС-лучей

Общая методика синтеза

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загрузили гексан, D_3 и *n*-BuLi. Через 12 часов вводили в систему ТГФ. После 6 часов от введения ТГФ вводили винилдиметилхлорсилан. Реакционную смесь фильтровали через бумажный фильтр от LiCl и упаривали до постоянного веса.

Синтез линейного полимера ПДМС-15

Гексан (132 мл), D_3 (45.06 г, 202.5 ммоль), *n*-BuLi (18.1 мл, 28.9 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (75 мл), винилдиметилхлорсилан (7 г, 57.9 ммоль). Получено 42.85 г (95%).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.25–5.75 (m, Si Vin); 1.41–1.32 (m, Si Bu); 0.96–0.92 (m, Si Bu); 0.62–0.57 (m, Si Bu); 0.21–0.10 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (ν/cm^{-1}): 3052, 2963, 2905, 2875, 2860, 2799, 1944, 1596, 1445, 1410, 1260, 1191, 1092, 1022, 958, 862, 798, 702, 687, 669, 517.

ГПХ: $M_n = 2.4$ кДа, PDI = 1.13.

Синтез линейного полимера ПДМС-21

Гексан (123 мл), D₃ (41.45 г, 180 ммоль), *n*-BuLi (11.7 мл, 180 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (70 мл), винилдиметилхлорсилан (4.5 г, 37 ммоль). Получено 36.14 г (80%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.18–5.73 (m, Si Vin); 1.36–1.28 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.18–0.07 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2962, 2918, 1600, 1411, 1260, 1093, 1023, 864, 799, 700.

ГПХ: M_n = 3 кДа, PDI = 1.13.

Синтез линейного полимера ПДМС-48

Гексан (21 мл), D₃ (10 г, 45 ммоль), *n*-BuLi (1.2 мл, 1.87 ммоль, (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (12 мл), винилдиметилхлорсилан (0.45 г, 3.75 ммоль). Получено 9.02 г (90%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.25–5.75 (m, Si Vin); 1.40–1.33 (m, Si Bu); 0.97–0.92 (m, Si Bu); 0.62–0.57 (m, Si Bu); 0.33–0.11 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2963, 2917, 1601, 1410, 1261, 1094, 1024, 865, 798, 701.

ГПХ: M_n = 4.9 кДа, PDI = 1.16.

Синтез линейного ПДМС-123

Гексан (89 мл), D₃ (30 г, 134,9 ммоль), *n*-BuLi (1.83 мл, 2.9 ммоль (1.6 М раствор в гексане)), ТГФ (51 мл), винилдиметилхлорсилан (0.71 г, 5.9 ммоль). Получено 27,5 г с выходом 92%.

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.17–5.73 (m, Si Vin); 1.35–1.31 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.19– -0.01 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm^{-1}): 3052, 2963, 2905, 2808, 1945, 1597, 1444, 1410, 1261, 1097, 1013, 865, 798, 701, 665.

ГПХ: $M_n = 11$ кДа, PDI = 1.08.

2.4 Синтез звездообразных силоксановых полимеров

Общая методика синтеза

В одnogорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой, загрузили толуол, органоциклоксилсесквиоксан или силоксановый кубан, ПДМС и катализатор Карстеда. Перемешивание длилось в течение 2 дней. Затем толуольный раствор фильтровали через силикагель для удаления Pt и упаривали. Все полимеры были выделены методом препаративной хроматографии.

Синтез звездообразного полимера Me₄-15

Толуол (22 мл), *цис*-тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.2 г, 0.38 ммоль), ПДМС-15 (2 г, 1.6 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 1.99 г (91%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.36–1.31 (m, Si Bu); 0.92–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.49–0.44 (m, Si CH₂CH₂); 0.16–0.06 (m, Si(CH₃)₂, SiCH₃).

ИК (ν/cm^{-1}): 2963, 2911, 2801, 2054, 1946, 1732, 1602, 1447, 1408, 1261, 1090, 1028, 799, 695.

ГПХ: $M_n = 6.6$ кДа, PDI = 1.08.

Синтез звездообразного полимера Ph₄-15

Толуол (23 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.3 г, 0.38 ммоль), ПДМС-15 (2 г, 1.6 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 2.11 г (96%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.30–7.24 (m, Si Ph); 7.09–7.06 (m, Si Ph); 1.37–1.30 (m, Si Bu); 0.92–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.50–0.39 (m, Si CH₂CH₂); 0.21–0.02 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2962, 2910, 1409, 1260, 1091, 1027, 801, 740, 697.

ГПХ: M_n = 6.7 кДа, PDI = 1.14.

Синтез звездообразного полимера Ph^r₄-15

Толуол (23 мл), тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.32 г, 0.41 ммоль), ПДМС-15 (2 г, 1.6 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 2 г (91%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.77–7.04 (m, Si Ph); 1.34–1.24 (m, Si Bu); 0.88–0.85 (m, Si Bu); 0.54–0.50 (m, Si Bu); 0.42–0.25 (m, Si CH₂CH₂); 0.21– -0.21 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 3062, 2962, 2910, 2800, 1409, 1260, 1088, 1027, 800, 739, 697.

ГПХ: M_n = 6 кДа, PDI = 1.11.

Синтез звездообразного полимера Tol₄-15

Толуол (42 мл), *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.58 г, 0.7 ммоль), ПДМС-15 (3.84 г, 3.1 ммоль) и катализатор Карстеда (6 мкл). Получено 3.95 г (98%)

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.21–7.18 (m, Si Tol); 6.69–6.89 (m, Si Tol); 6.69–6.89 (m, Si Tol); 1.36–1.30 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.47–0.37 (m, Si CH_2CH_2); 0.19–0.02 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2912, 2800, 1408, 1260, 1091, 1027, 800, 690.

ГПХ: $M_n = 7.9$ кДа, PDI = 1.13.

Синтез звездообразного полимера Ph₄-21

Толуол (34 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.35 г, 0.44 ммоль), ПДМС-21 (3 г, 1.7 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 2.41 г (72%).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.31–7.25 (m, Si Ph); 7.09–7.06 (m, Si Ph); 1.36–1.28 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.49–0.39 (m, Si CH_2CH_2); 0.21–0.02 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 2962, 2918, 1411, 1260, 1093, 1023, 864, 799, 700.

ГПХ: $M_n = 11.3$ кДа, PDI = 1.12.

Синтез звездообразного полимера Ph₅-21

Толуол (12 мл), *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан (0.12 г, 0.12 ммоль), ПДМС-21 (1.04 г, 0.61 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 0.81 г (73%).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.25–7.19 (m, Si Ph); 7.00–6.96 (m, Si Ph); 1.39–1.35 (m, Si Bu); 0.96–0.92 (m, Si Bu); 0.62–0.57 (m, Si Bu); 0.49–0.43 (m, Si CH_2CH_2); 0.25–0.04 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 3074, 3053, 2962, 2905, 2875, 2795, 1943, 1595, 1445, 1430, 1412, 1260, 1090, 1021, 863, 798, 698, 662, 572, 491.

ГПХ: $M_n = 11.5$ кДа, PDI = 1.16.

Синтез звездообразного полимера Ph₆-21

Толуол (35 мл), *цис*-гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан (0.35 г, 0.29 ммоль), ПДМС-21 (3.15 г, 1.8 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 3.22 г (96%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.16–7.11 (m, Si Ph); 6.89–6.86 (m, Si Ph); 1.36–1.29 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.45–0.33 (m, Si CH₂CH₂); 0.19–0.01 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2962, 2905, 2875, 1412, 1260, 1091, 1021, 863, 798, 699, 572, 489.

ГПХ: $M_n = 15.8$ кДа, PDI = 1.11.

Синтез звездообразного полимера Ph₈-21

Толуол (11 мл), *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан (0.12 г, 0.07 ммоль), ПДМС-21 (1 г, 0.58 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 0.74 г (67%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.13–7.06 (m, Si Ph); 6.84–6.82 (m, Si Ph); 1.36–1.28 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.38–0.22 (m, Si CH₂CH₂); 0.19–0.00 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 3074, 3052, 2962, 2905, 2875, 1943, 1595, 1445, 1430, 1412, 1260, 1089, 1020, 863, 798, 741, 699, 662, 569, 488.

ГПХ: $M_n = 15.9$ кДа, PDI = 1.09.

Синтез звездообразного полимера Q₈-21

Толуол (34 мл), окта[диметилсилокси]октасилсесквиоксан (0.23 г, 0.22 ммоль), ПДМС-21 (3.15 г, 1.8 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 2.77 г (86%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 1.36–1.27 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.51–0.45 (m, Si CH₂CH₂); 0.24–0.01 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2962, 2905, 1412, 1206, 1091, 863, 798, 703, 686, 555.

ГПХ: M_n = 17 кДа, PDI = 1.13.

Синтез звездообразного полимера Ph₁₂-21

Толуол (35 мл), трис-*цис*-трис-*транс*-додека[фенил(диметилсилокси)]-циклододекасилоксан (0.41 г, 0.17 ммоль), ПДМС-21 (3.15 г, 1.8, ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 3.18 г (81%).

¹H ЯМР (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.05–7.55 (m, Si Ph); 1.36–1.29 (m, Si Bu); 0.91–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.29–0.23 (m, Si CH₂CH₂); 0.19–0.23 (m, Si(CH₃)₂).

ИК (ν/cm⁻¹): 2962, 2905, 2875, 1412, 1260, 1091, 1023, 904, 863, 798, 699, 570, 489.

ГПХ: M_n = 21.3 кДа, PDI = 1.07.

Синтез звездообразного полимера Ph₄-48

Толуол (21 мл), *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан (0.1 г, 0.14 ммоль), ПДМС-48 (2 г, 0.54 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 1.74 г (83%).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.30–7.24 (m, Si Ph); 7.08–7.05 (m, Si Ph); 1.36–1.31 (m, Si Bu); 0.92–0.89 (m, Si Bu); 0.57–0.54 (m, Si Bu); 0.50–0.38 (m, Si CH_2CH_2); 0.21–0.02 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2907, 1408, 1260, 1090, 1024, 864, 800, 695.

ГПХ: $M_n = 16.8$ кДа, PDI = 1.07.

Синтез звездообразного полимера Ph₄-123

Толуол (20 мл), *цис*-тетра[(диметилсилокси)фенил]циклотетрасилоксан (0.04 г, 0.054 ммоль), ПДМС-123 (2 г, 0.22 ммоль) и катализатор Карстеда (4 мкл). Получено 2 г (98%).

^1H ЯМР (600 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.30–7.23 (m, Si Ph); 7.09–7.05 (m, Si Ph); 1.37–1.31 (m, Si Bu); 0.92–0.89 (m, Si Bu); 0.58–0.54 (m, Si Bu); 0.50–0.37 (m, Si CH_2CH_2); 0.10–0.09 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

ИК (v/cm^{-1}): 2963, 2905, 1412, 1260, 1097, 1022, 864, 799, 699, 687, 661.

ГПХ: $M_n = 33.2$ кДа, PDI = 1.07.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез разветвляющих органосилсесквиоксанных центров

Как следует из литературного обзора, при большом разнообразии ЗП, использование стереорегулярных разветвляющих центров в литературе в настоящее время не описано. С этой точки зрения в качестве нового разветвляющего центра ветвления могут выступать стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны, которые сочетают в себе стереоспецифичность и гибкость силоксанового остова. Уникальность таких соединений заключается в том, что их можно получать с высоким выходом различного размера и различной функциональности, а также в возможности регулировать их строение (как выбор органического заместителя, так и пространственной изомерии). Сочетание вариативности лучей по длине и их количеству, вместе с вариативностью органоциклосилсесквиоксанов по функциональности, размеру цикла, заместителям у атомов кремния и стереорегулярности, открывает возможности исследования классической задачи структура-свойства для этой новой группы звездообразных полидиметилсилоксанов. В этой связи основная задача данного исследования – разработать метод синтеза новых звездообразных ПДМС со стереорегулярными органоциклосилсесквиоксанами различного строения и исследовать их свойства.

3.1.1 Синтез стереорегулярных органоциклосилсесквиоксанов с гидридными функциональными группами

Для синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксанов в качестве ядер были использованы уникальные стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны [139-142], которые были получены (Рисунок 44) из соответствующих металлосилоксановых прекурсоров.

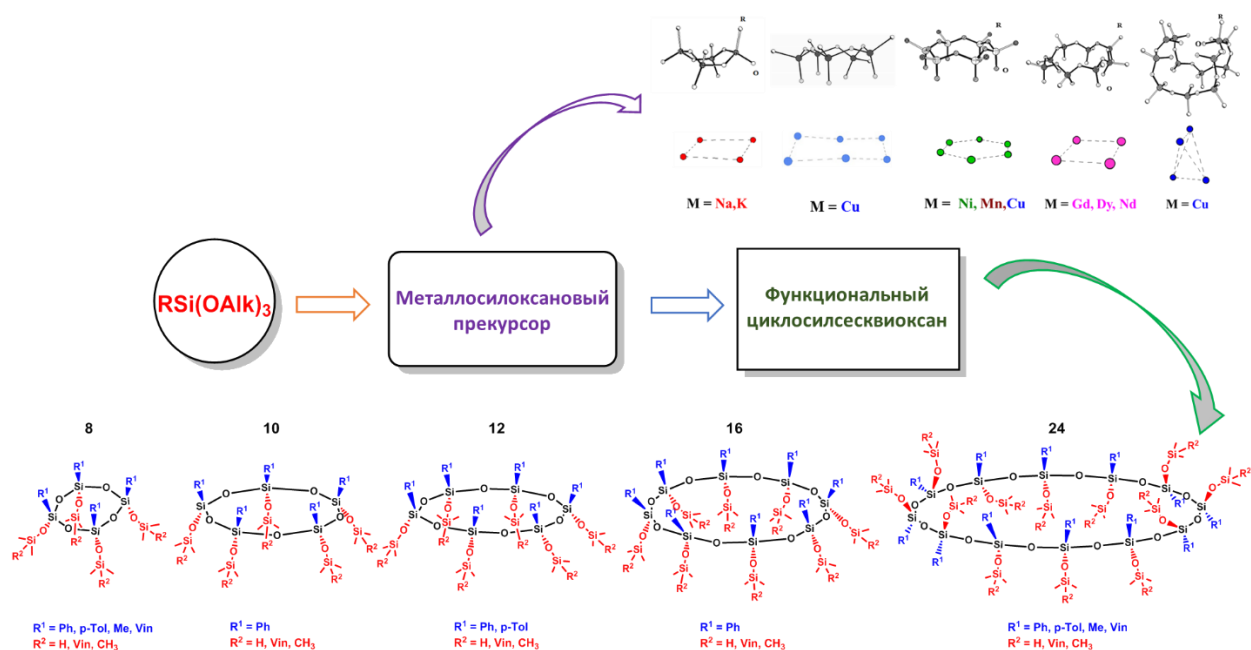


Рисунок 44 - Общая схема синтеза стереорегулярных органициклоксилесквиоксанов различного размера

Молекулы которых имеют четкую пространственную структуру [136-138, 142, 144-167] и содержат один или два стереорегулярных органосилоксанолятных циклических фрагмента, связанных с ионной матрицей, содержащей от 3 до 10 ионов металлов. В зависимости от используемого катиона металла можно получать циклы различного размера (Рисунок 45).

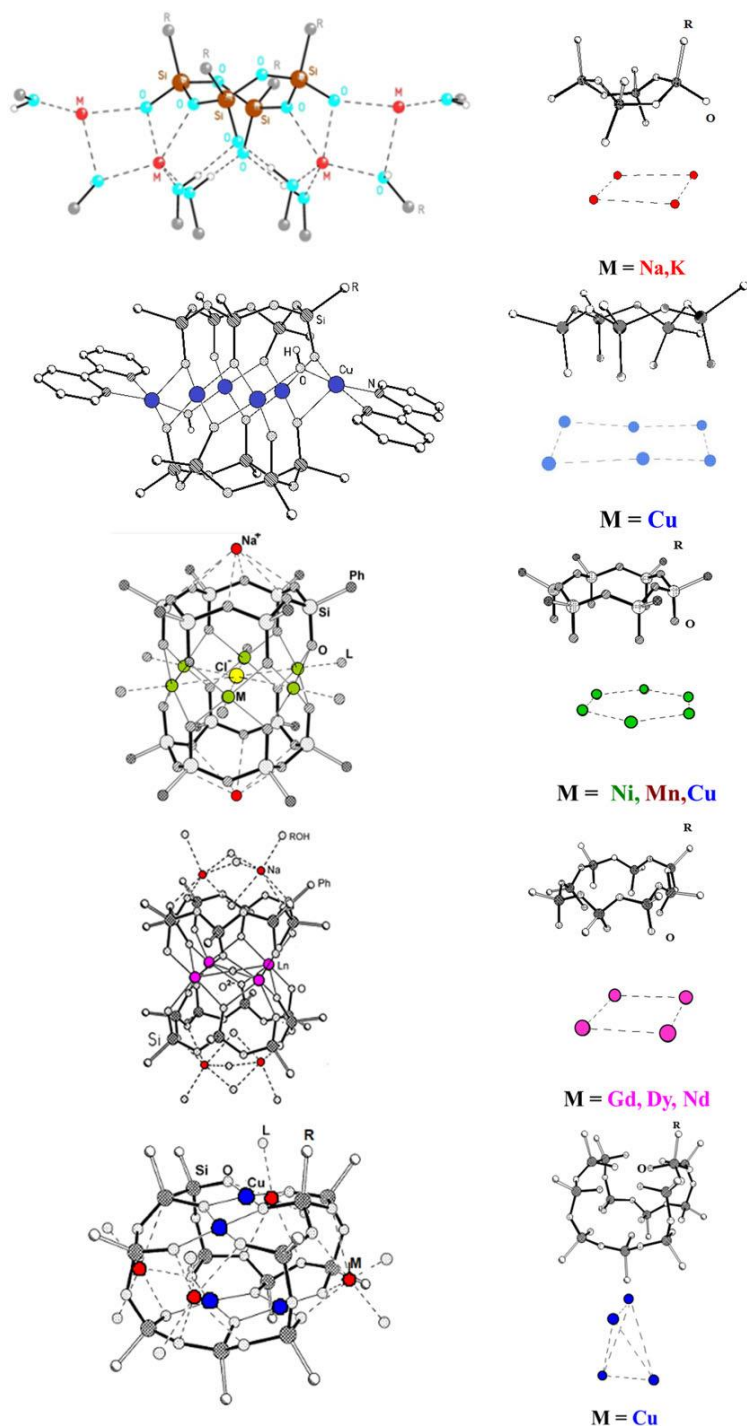


Рисунок 45 - Структуры полиэдрических органометаллосилоксанов (левая колонка), типы силоксанолятных лигандов и матрица из ионов металлов (правая колонка) в полиэдрических металлосилоксанах

По известным и ранее отработанным методикам были получены стереорегулярные органоциклосилсесквиоксаны различного строения с высокими выходами (Таблица 1).

Таблица 1 - Общая таблица выходов, синтезированных органометаллосилоксанов, органоциклосилоксанполиолов и органоциклосилсесквиоксанов

Название соединений	Выход %	Ссылка
Органометаллосилоксаны		
<i>цис</i> -тетраметилциклотетрасилоксанолята калия	73	[135]
<i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксанолята натрия	90	[136]
<i>цис</i> -тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия	79	[137]
полиэдрический <i>цис</i> -медь-фенилсилоксан	92	[138]
полиэдрический <i>цис</i> -никель/натрий-фенилсилсилоксан	69	[139]
полиэдрический <i>цис</i> -диспрозий/натрий-фенилсилоксан	59	[142]
полиэдрический трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -медь/натрий-метилсилоксан	77	[140]
полиэдрического трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -медь/натрий-фенилсилоксан	69	[139]
Органоциклосилоксанполиолы		
<i>цис</i> -тетрафенилциклотетрасилоксантетраол	77	[139]
<i>цис</i> -тетратолилциклотетрасилоксантетраол	81	[140]*
<i>цис</i> -гексафенилциклогексасилоксангексаол	78	[139]
трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -додекафенилциклододекасилоксан-додекаола	62	[139]
Органоциклосилсесквиоксаны		
<i>цис</i> -тетра[метил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	87	[141]
<i>цис</i> -тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	63	[141]
смесь изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана	90	*
<i>цис</i> -тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан	53	[140]*
<i>цис</i> -пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан	97	[142]*
<i>цис</i> -гекса[фенил(диметилсилокси)]циклогексасилоксан	73	[141]
<i>цис</i> -окта[фенил(диметилсилокси)]цитклооктасилоксан	82	[142]*
трис- <i>цис</i> -трис- <i>транс</i> -додека[фенил(диметилсилокси)]-циклододекасилоксан	75	[141]
октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксанный кубан	60	[143]

* Впервые получено в рамках диссертационного исследования.

Молекулярная структура полученных соединений определялась современными методами анализа (ЯМР-, ИК- спектроскопией, масс - спектрометрией и РСА).

В рамках диссертационного исследования нами была расширена линейка стереорегулярных гидрид содержащих органоциclosилсесквиоксанов. Так, нами были впервые получены и охарактеризованы *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан, *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан и *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан.

Синтез *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана проходил в несколько этапов. На первом этапе обработкой *цис*-тетратолилциклотетрасилоксанолята натрия [140] водным раствором соляной кислоты нами впервые был синтезирован с высоким выходом (81%) *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраол (Таблица 1, Рисунок 46).

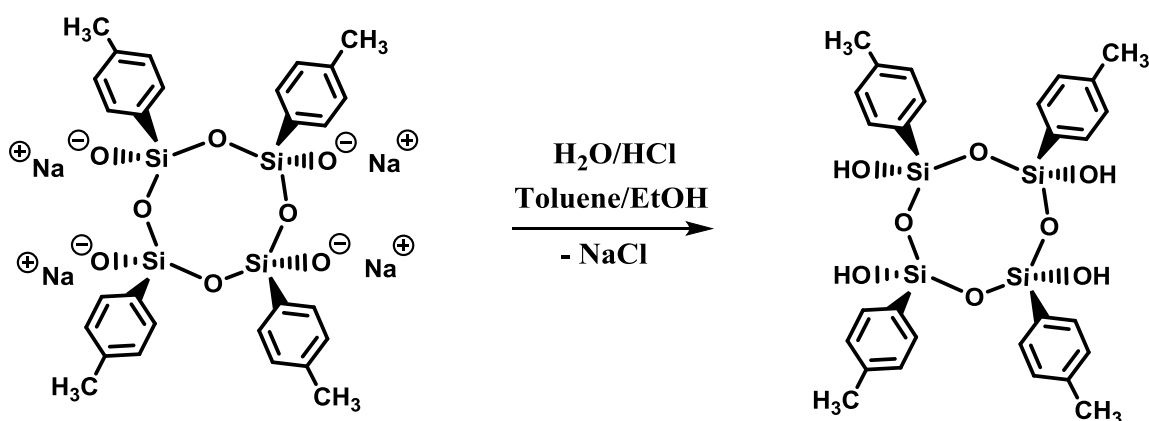


Рисунок 46 - Схема синтеза *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола [140]

Строение *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола было установлено с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В качестве подтверждения структуры приведены ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектры, а также результаты масс-спектрометрии (Рисунок 47, Рисунок 48)

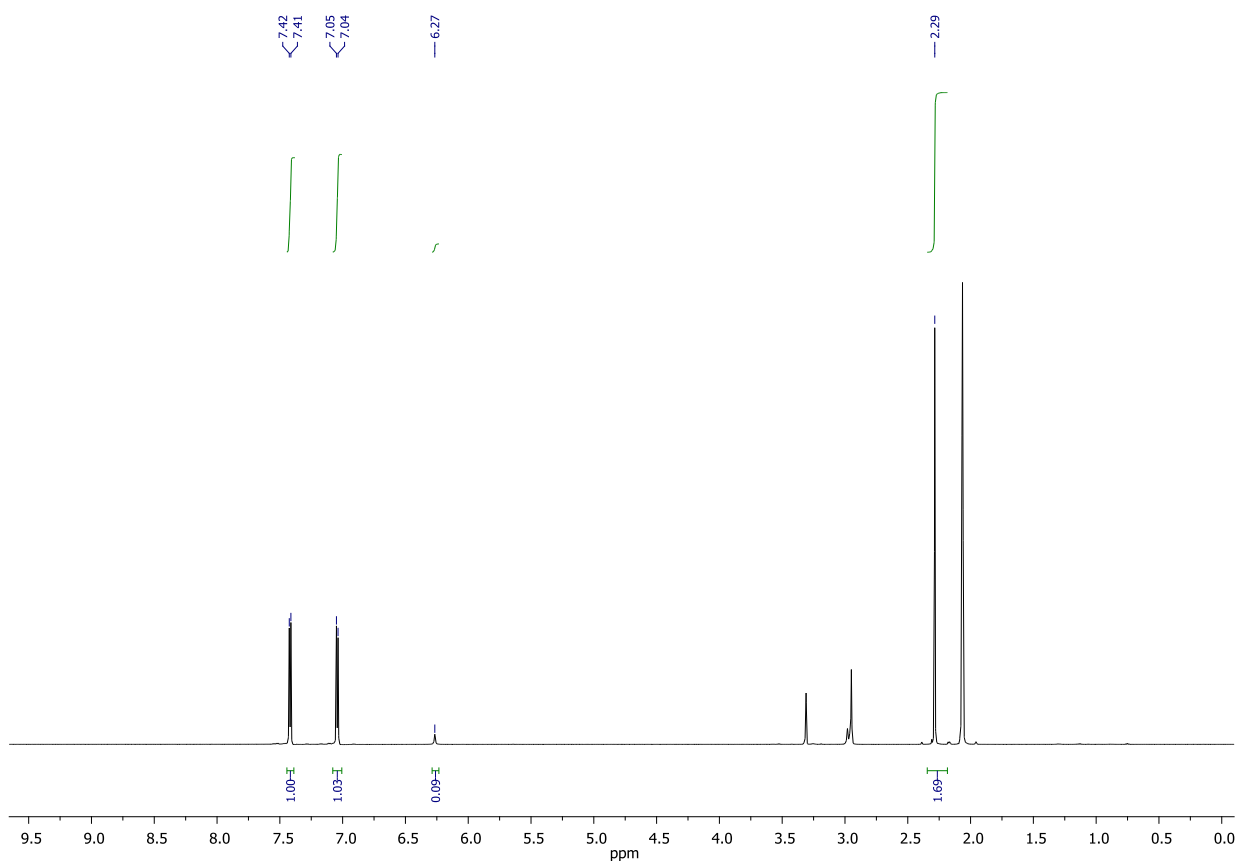


Рисунок 47 - ^1H ЯМР - спектр *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола

На ^1H ЯМР-спектре *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола представлены сигналы протонов циклического фрагмента толильной группы в области 7.42-7.04 ppm, сигнал протонов гидроксильной группы в области 6.27 ppm и сигнал метильного фрагмента толильной группы в области 2.29 ppm.

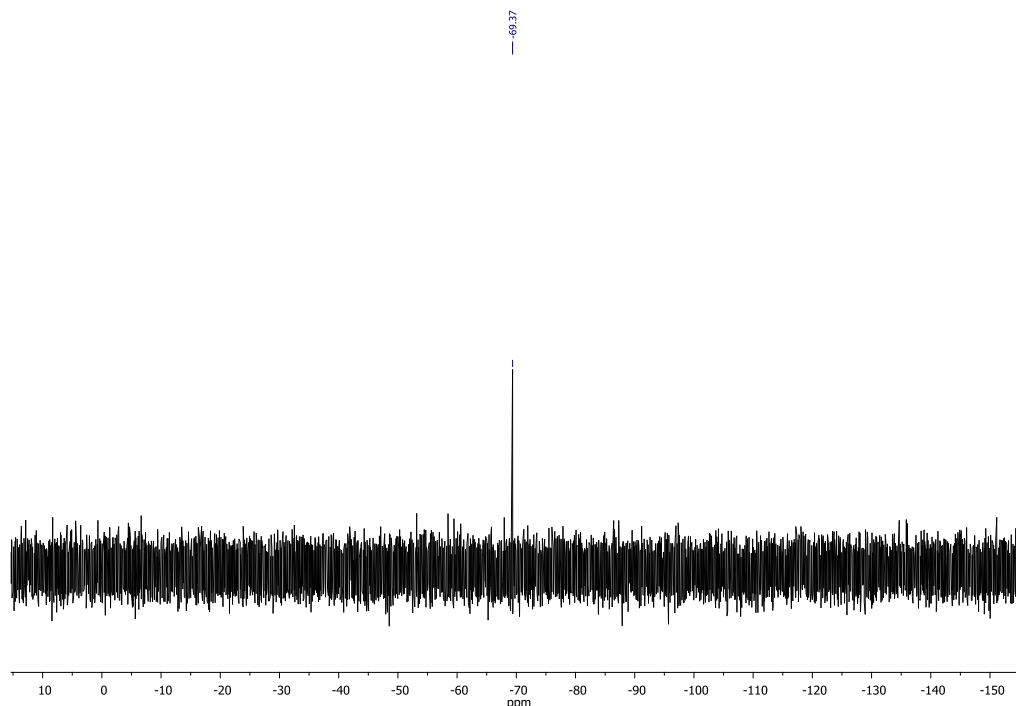


Рисунок 48 - ^{29}Si ЯМР - спектр *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола

На ^{29}Si ЯМР-спектре *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола представлен сигнал трифункционального кремния в цикле в области -69.37 ppm.

По результатам масс-спектрометрии *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола был определен молекулярный ион 631.11 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Si}_4$ [(M+Na) $^+$]: 631.88 m/z.

Молекулярная и кристаллическая структура *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола была также подтверждена методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (Рисунок 49).

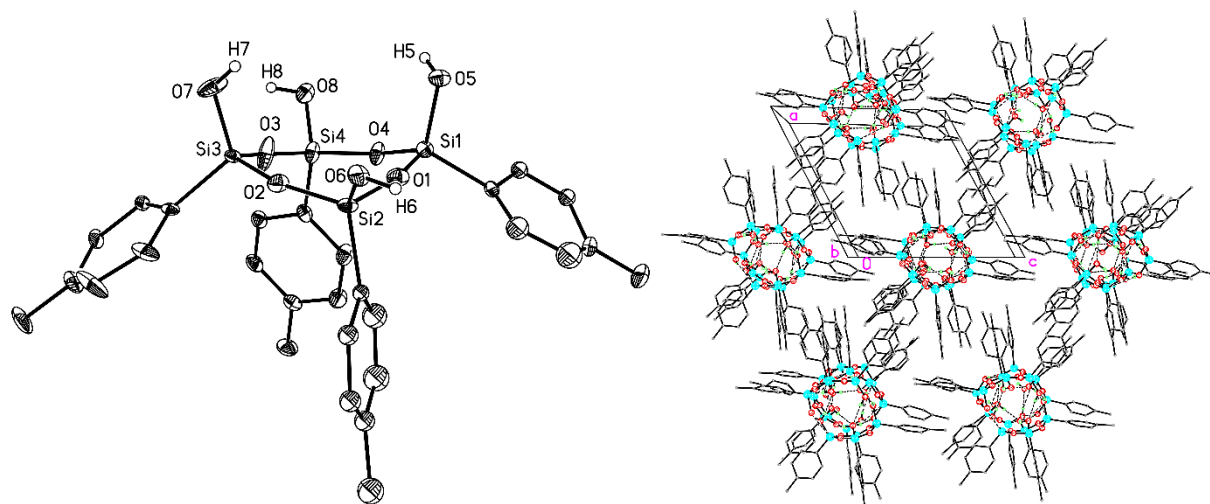


Рисунок 49 - Молекулярная структура и кристаллическая упаковка *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола

На втором этапе (аналогично методике [141]) при взаимодействии *цис*-тетратолилциклотетрасилоксантетраола с диметилхлорсиланом в присутствии пиридина в толуоле (51%) был получен *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан (Таблица 1, Рисунок 50).

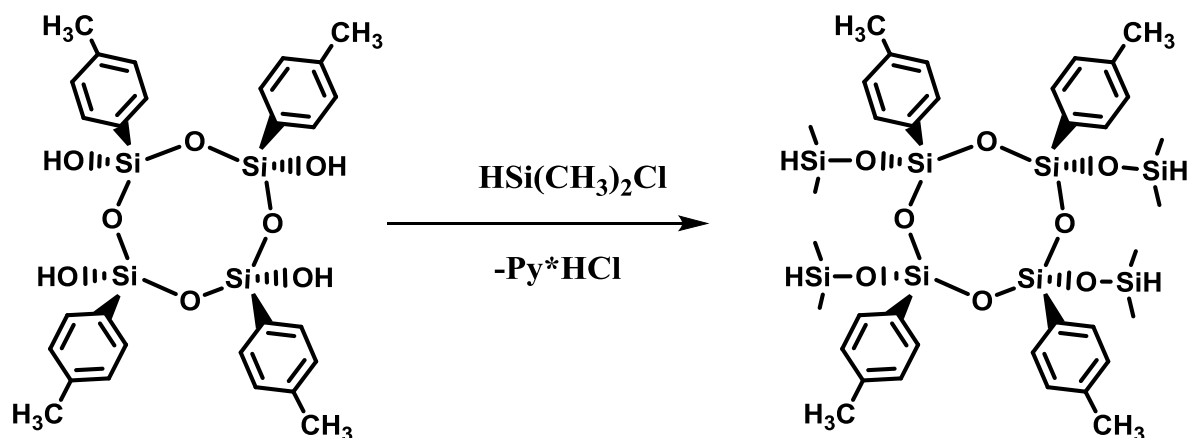


Рисунок 50 - Схема синтеза *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана [140]

Строение *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана было установлено методами ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В качестве подтверждения структуры приведены ^1H и

^{29}Si ЯМР-спектры, а также результаты масс-спектрометрии (Рисунок 51, Рисунок 52).

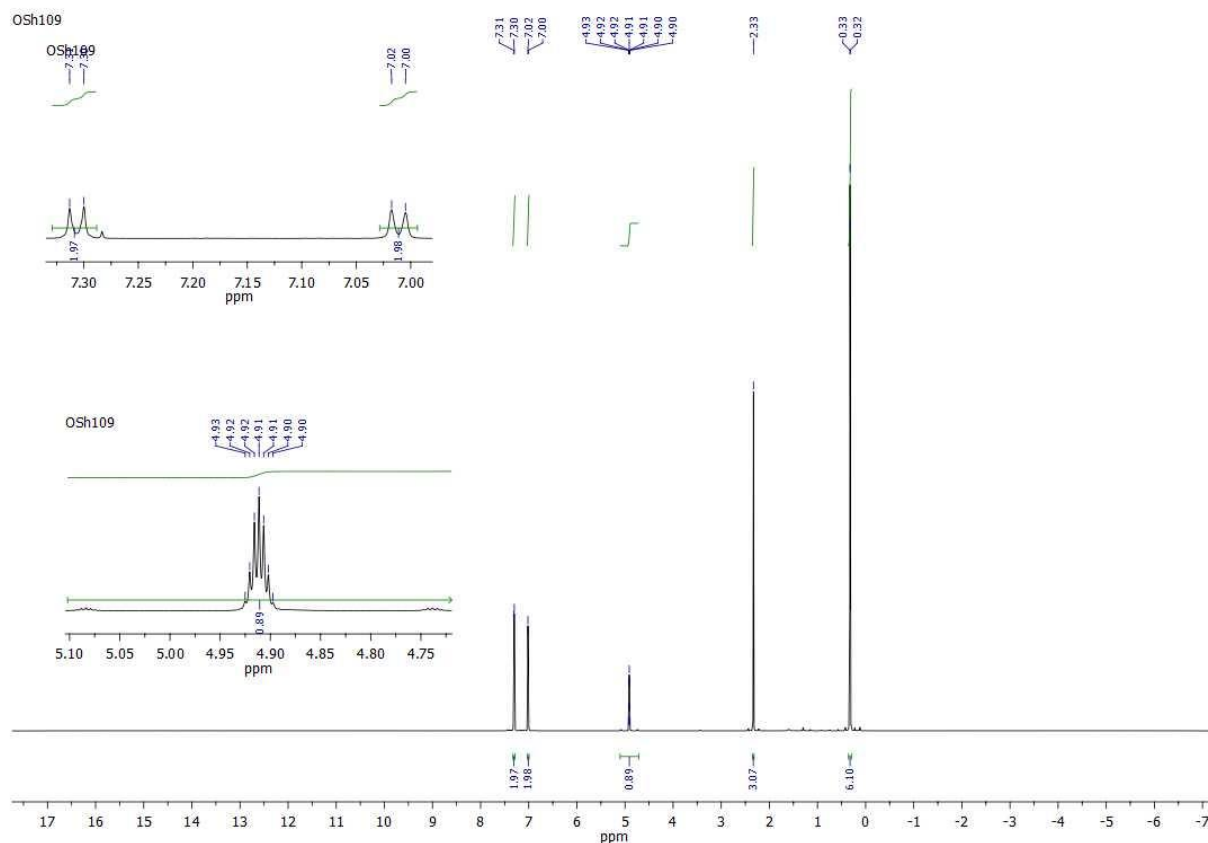


Рисунок 51 - ^1H ЯМР - спектр *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана

На ^1H ЯМР-спектре *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана представлены сигналы протонов циклического фрагмента толильной группы в области 7.31-7.00 ppm, сигналы протонов диметилсилокси группы в области 4.93-4.90 ppm, сигнал метильного фрагмента толильной группы в области 2.33 ppm и сигнал протонов диметильных фрагментов диметилсилокси группы в области 0.33-0.32 ppm.

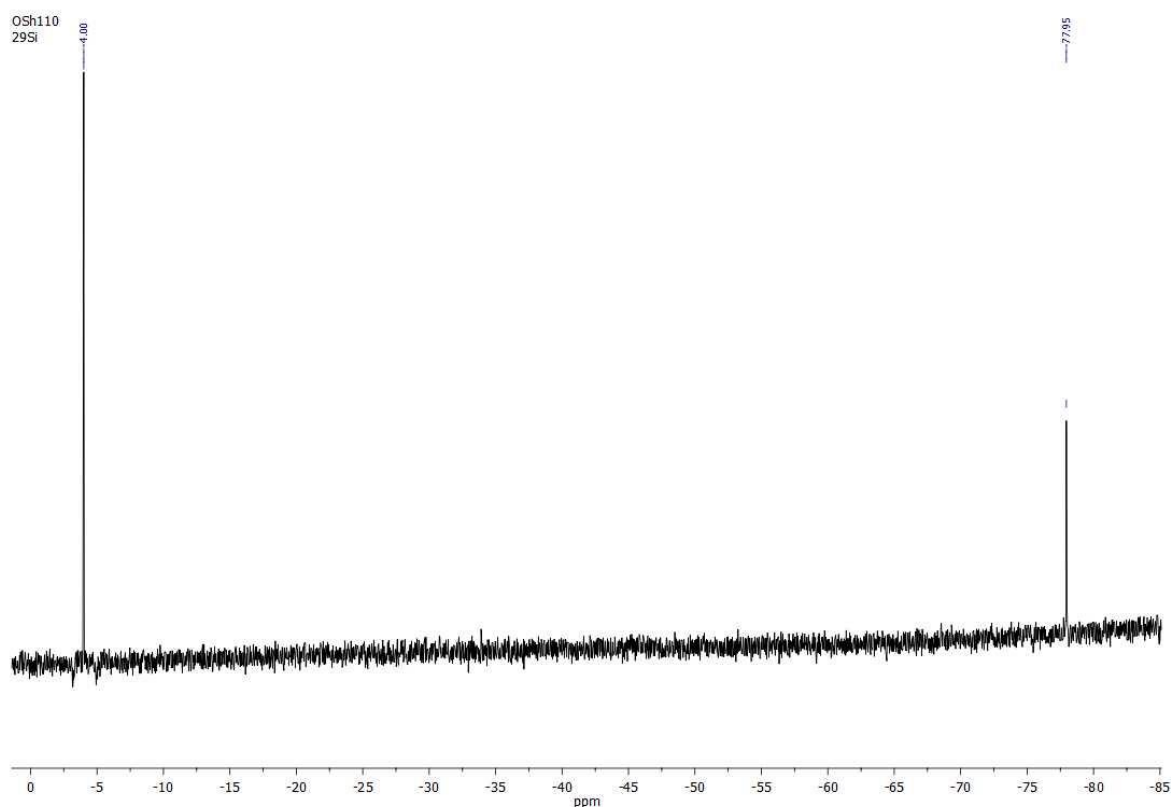


Рисунок 52 - ^{29}Si ЯМР - спектр *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана

На ^{29}Si ЯМР-спектре *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана представлен сигнал трифункционального кремния в цикле в области -77.95 ppm и сигнал монофункционального кремния диметилсилокси – группы в области -4.00 ppm.

По результатам масс-спектрометрии *цис*-тетра[толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана был определен молекулярный ион 962.31 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{44}\text{H}_{64}\text{O}_8\text{Si}_8$ [(M+NH₄)⁺]: 963.70 m/z.

Также нами был впервые синтезирован *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксан из соответствующего металлосилоксана (который был получен согласно методике [138]), путем его обработки диметилхлорсиланом в присутствии пиридина в толуоле (97%) (Таблица 1, Рисунок 53).

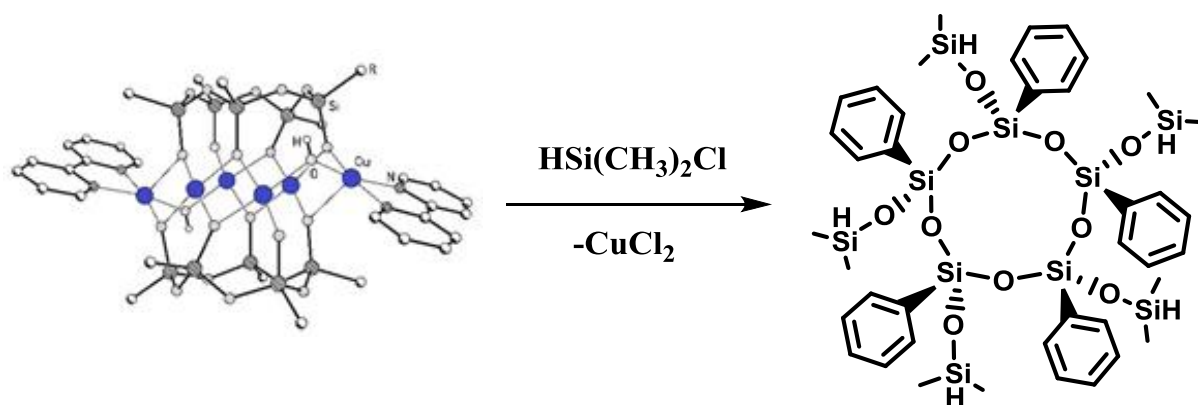


Рисунок 53 - Схема синтеза *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксана [142]

Строение *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана было установлено с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В качестве подтверждения структуры приведены ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектры, а также результаты масс-спектрометрии (Рисунок 54, Рисунок 55).

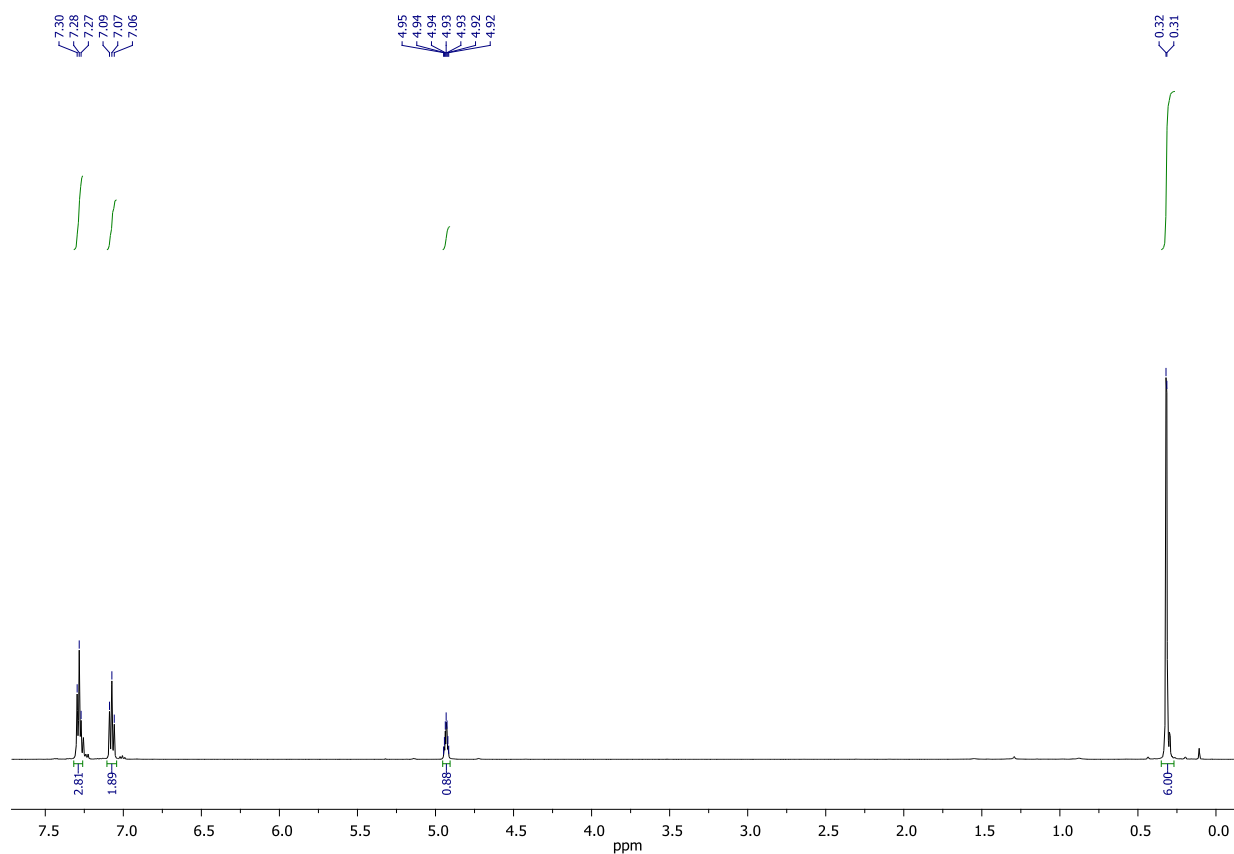


Рисунок 54 - ^1H ЯМР - спектр *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксана

На ^1H ЯМР-спектре *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксана представлены сигналы протонов фенильной группы в области 7.30-7.06 ppm, сигналы протонов диметилсилокси группы в области 4.95-4.93 ppm, и сигналы протонов диметильных фрагментов диметилсилокси группы в области 0.32-0.31 ppm.

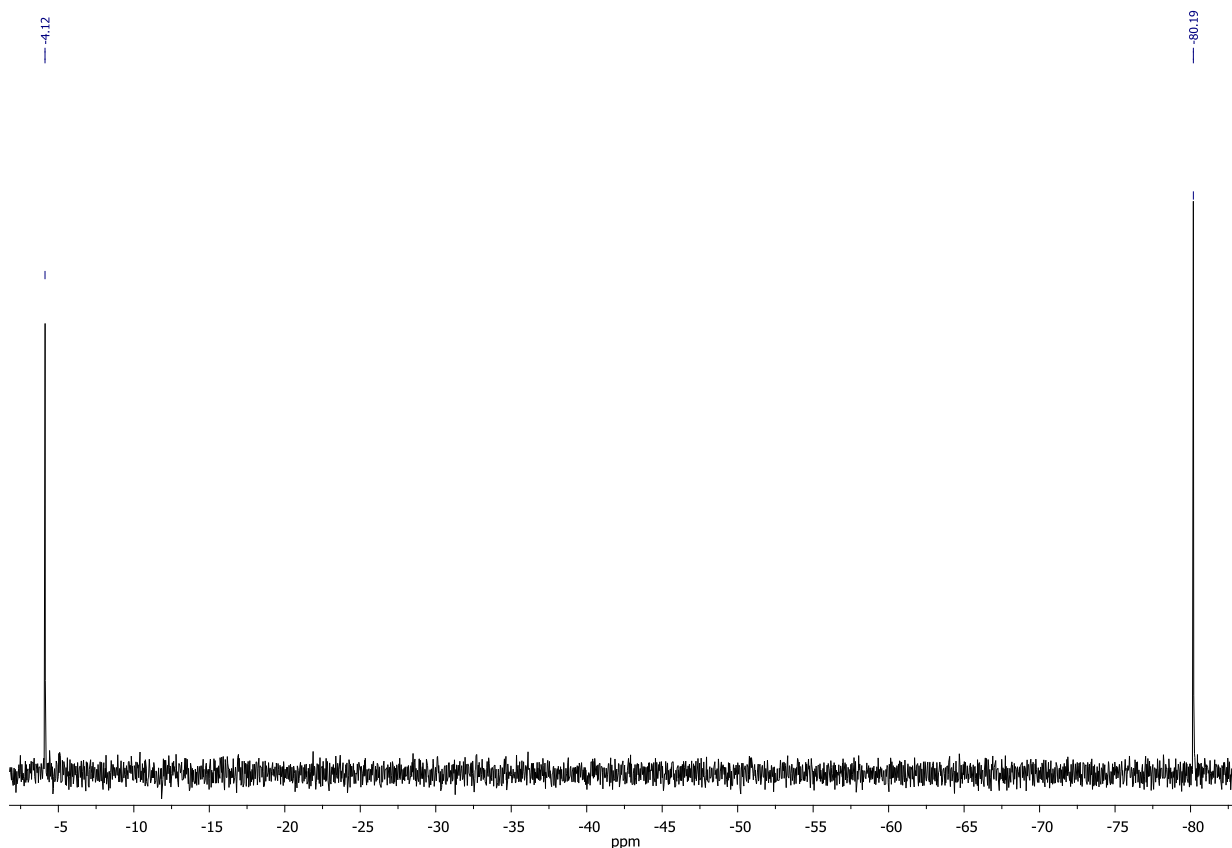


Рисунок 55 - ^{29}Si ЯМР - спектр *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксана

На ^{29}Si ЯМР-спектре *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксана представлен сигнал трифункционального кремния в цикле в области -80.19 ppm и сигнал кремния диметилсилокси – группы в области -4.12 ppm.

По результатам масс-спектрометрии *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]циклопентасилоксана был определен молекулярный ион 998.2209 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{40}\text{H}_{64}\text{NO}_{10}\text{Si}_{10}$ [(M+NH₄)⁺]: 998.2217 m/z.

Синтез *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана проводили в несколько этапов, на первом этапе был получен полиэдрический *цис*-диспрозий/натрий-фенилсилоксан по методике, описанной в [149], только вместо EtOH был использован *n*-BuOH. Синтез проводили в две стадии, на первой стадии получали фенлсилсесквиоксановую смолу, содержащую ионы

Na^+ и Dy^{3+} , а затем ее перекристаллизовывали из смеси этанол/толуол (Рисунок 56) [142, 149].

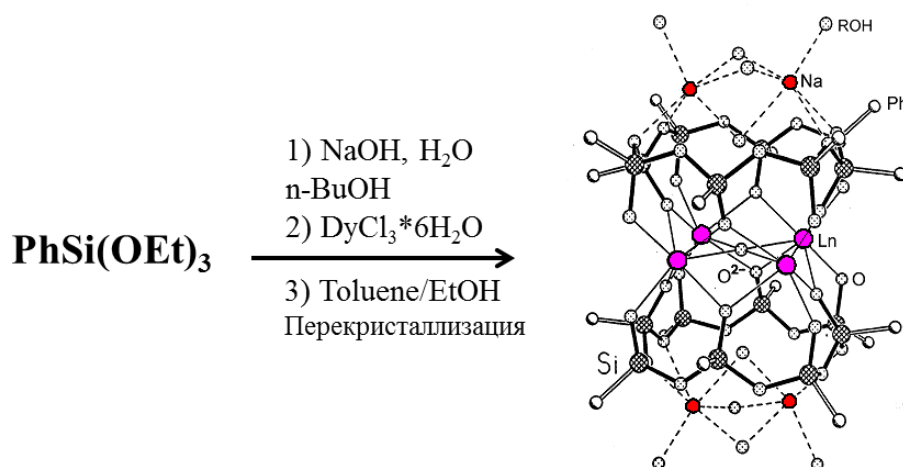


Рисунок 56 - Схема синтеза 16-членного органометаллосилоксана [142, 149]

На втором этапе при обработке *цис*-диспрозий/натрий-фенилсилоксана диметилхлорсиланом в присутствии пиридина в толуоле (аналогично методике [141]) был синтезирован *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]-циклооктасилоксан (82%) (Таблица 1, Рисунок 57).

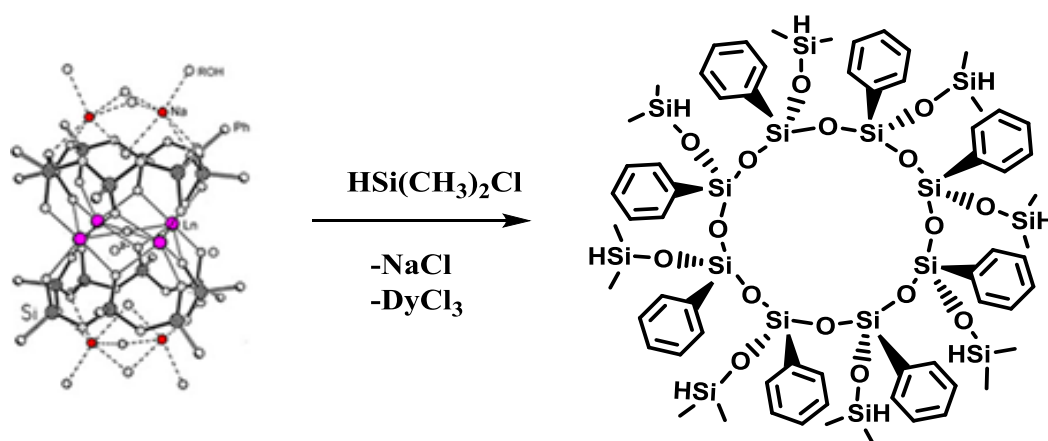


Рисунок 57 - Схема синтеза *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]-циклооктасилоксана [142]

Строение *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксана было установлено с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В качестве подтверждения структуры приведены ^1H и

^{29}Si ЯМР-спектры, а также результаты масс-спектрометрии (Рисунок 58, Рисунок 59).

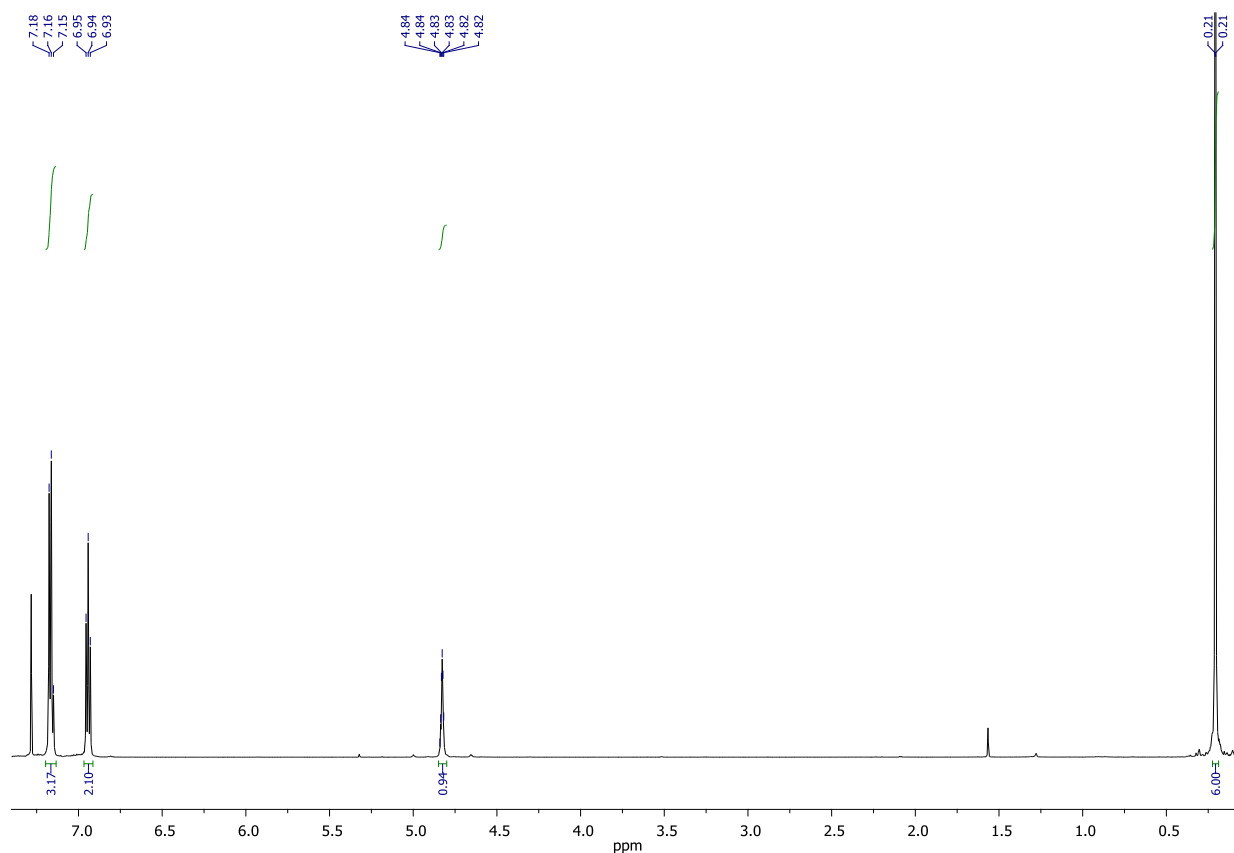


Рисунок 58 - ^1H ЯМР - спектр *цис*-окто[фенил(диметилсилокси)]-циклооктосилоксана

На ^1H ЯМР-спектре *цис*-окто[фенил(диметилсилокси)]-циклооктосилоксана представлены сигналы протонов фенильной группы в области 7.18-6.93 ppm, сигналы протонов диметилсилокси группы в области 4.84-4.82 ppm, и сигналы протонов диметильных фрагментов диметилсилокси группы в области 0.21 ppm.

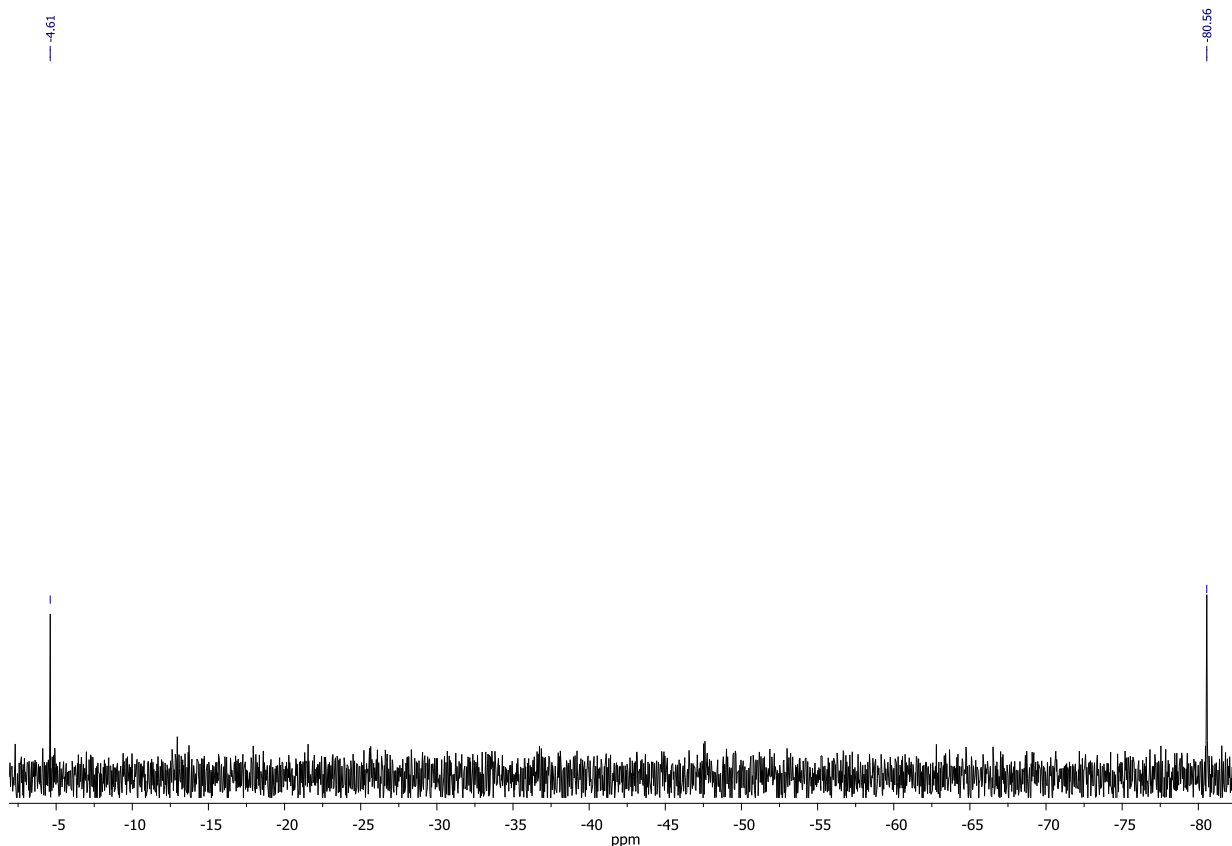


Рисунок 59 - ^{29}Si ЯМР - спектр *цис*-окто[фенил(диметилсилокси)]-циклооктосилоксана

На ^{29}Si ЯМР-спектре *цис*-окто[фенил(диметилсилокси)]-циклооктосилоксана представлен сигнал трифункционального кремния в цикле в области -80.56 ppm и сигнал монофункционального кремния от диметилсилокси – группы в области -4.61 ppm.

По результатам масс-спектрометрии *цис*-окто[фенил(диметилсилокси)]циклооктосилоксана был определен молекулярный ион 1586.3345 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{64}\text{H}_{100}\text{NO}_{16}\text{Si}_{16}$ [(M+NH₄)⁺]: 1586.3345 m/z.

Таким образом были синтезированы и полностью охарактеризованы новые циклосилсесквиоксанные разветвляющие центры, которые позволяют расширить ряд **ЗП** для более детального исследования зависимости структура - свойства.

3.1.2 Реакция изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

Для исследования влияния стереорегулярности ядра на свойства звездообразного полимера, нами была изучена реакция изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана с получением смеси изомеров. Реакцию вели в блоке в присутствии сульфокатионной смолы (Amberlyst 15) при 70°C в течение 4 часов (Рисунок 60).

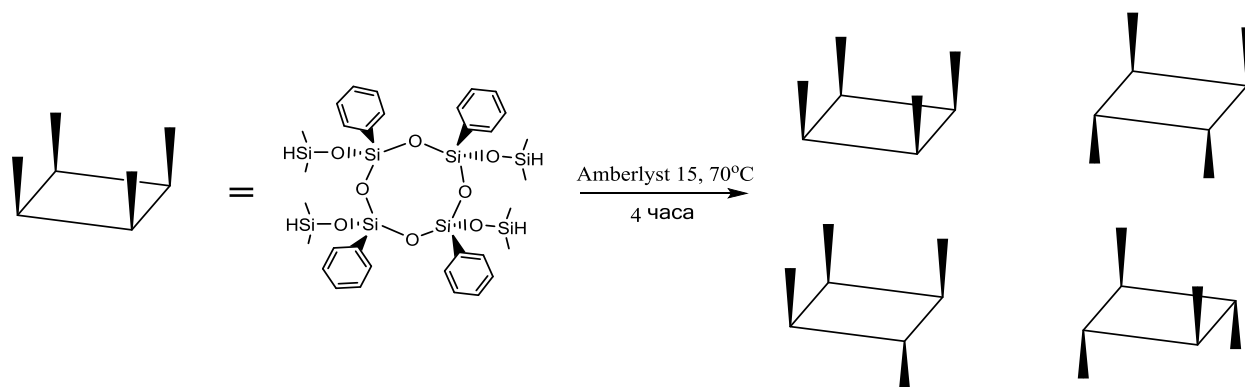


Рисунок 60 - Общая схема изомеризации *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана

Кинетику протекания реакции изомеризации отслеживали методом ^1H ЯМР-спектроскопии (Рисунок 61).

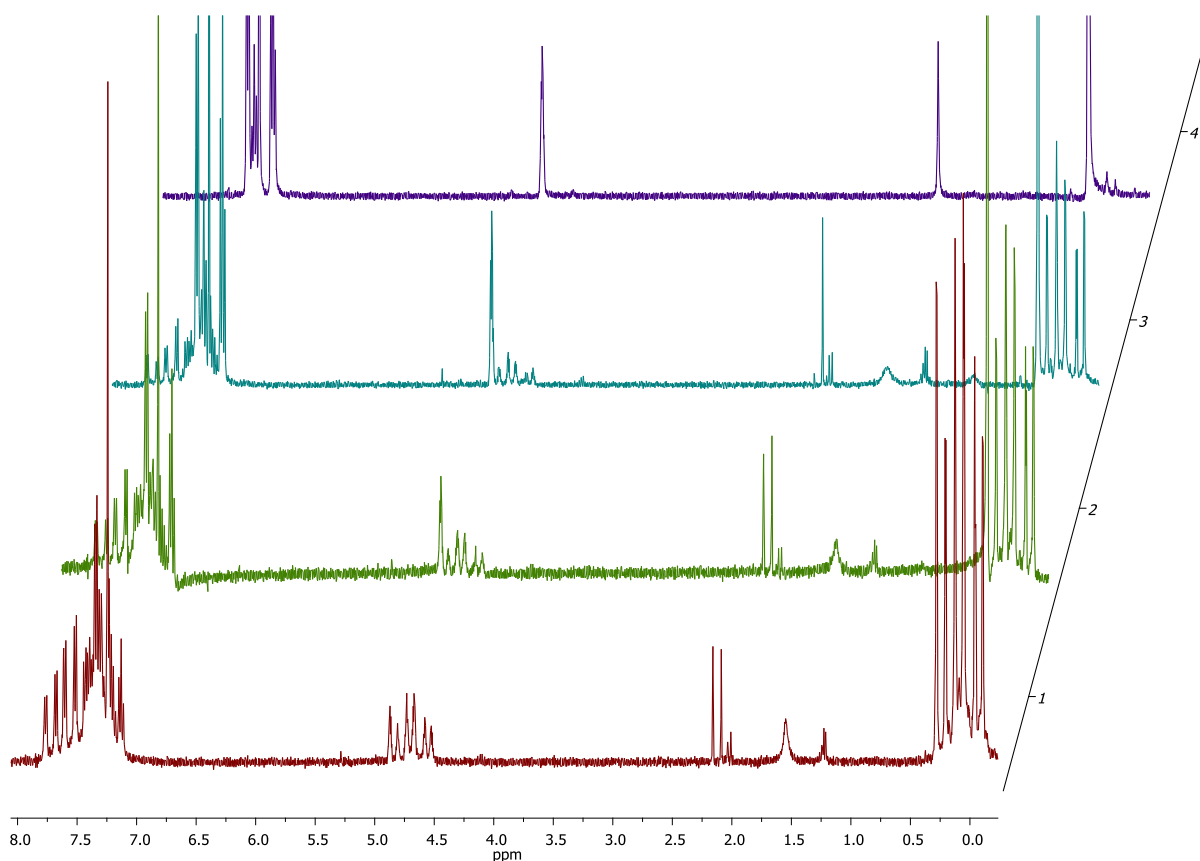


Рисунок 61 - ^1H ЯМР-спектры исходного соединения (фиолетовый), после 1 часа от начала реакции (бирюзовый), 2 часа (зеленый) и 4 часа (бордовый)

Пробы реакционной массы отбирались после 1, 2 и 4 часов от начала реакции. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии исходного соединения, *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана (фиолетовая кривая), в области 4.9 ppm мы наблюдаем один сигнал, который соответствует SiH-группе, по мере протекания изомеризации наблюдается появление новых сигналов в области 4.5-5 ppm (бирюзовая и зеленая кривые), которые соответствуют SiH- группам изомеров. Об установлении момента окончания реакции свидетельствует выравнивание интенсивности всех сигналов SiH-групп в области 4.5-5 ppm (бордовая кривая). Реакция изомеризации полностью завершилась через 4 часа после начала реакции.

Строение состава смеси изомеров были установлены с помощью ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. В качестве подтверждения структуры приведены ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектры, а также результаты масс-спектрометрии (Рисунок 62, Рисунок 63).

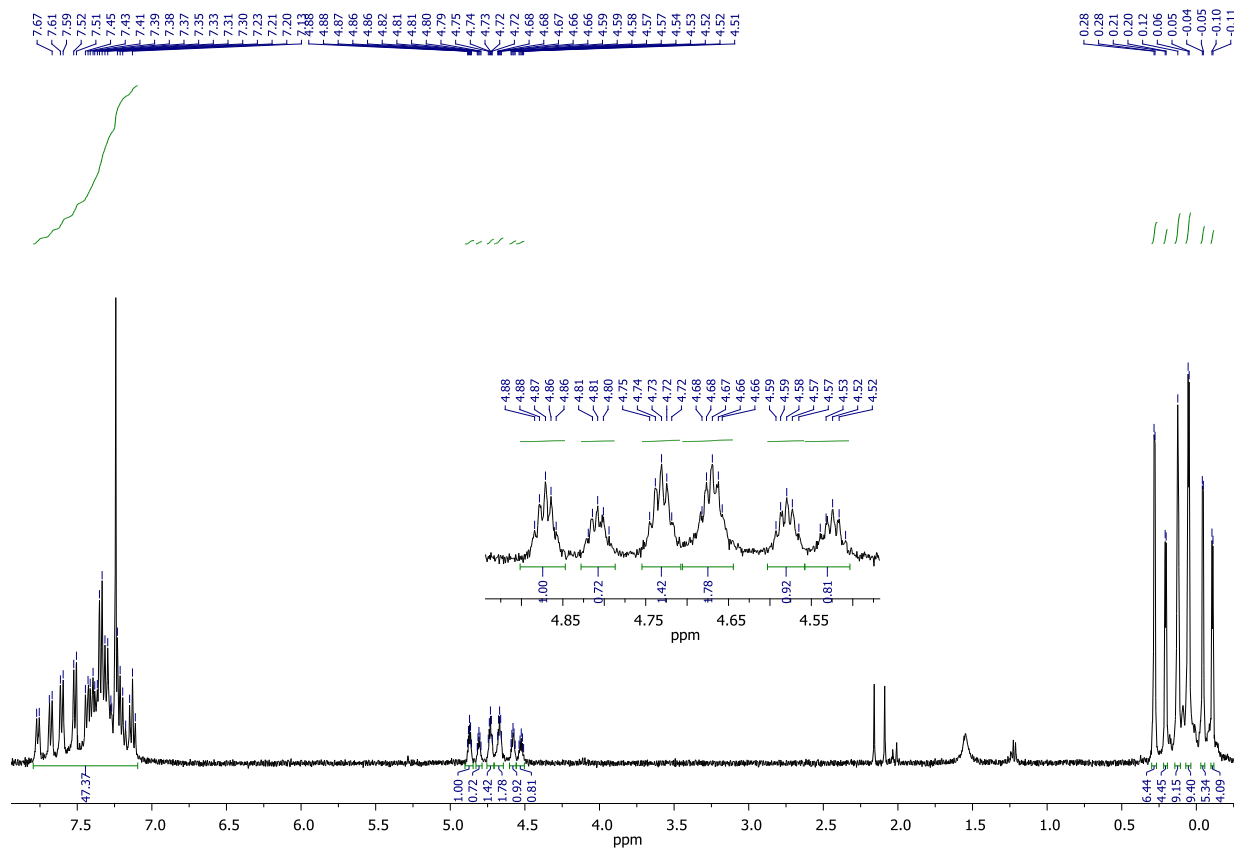


Рисунок 62 - ^1H ЯМР - спектр смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

На ^1H ЯМР-спектре смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана представлены сигналы протонов фенильной группы в области 7.67-7.13 ppm, сигналы протонов диметилсилокси группы в области 4.88-4.52 ppm, и сигналы протонов диметильных фрагментов диметилсилокси группы в области 0.28- -0.11 ppm.

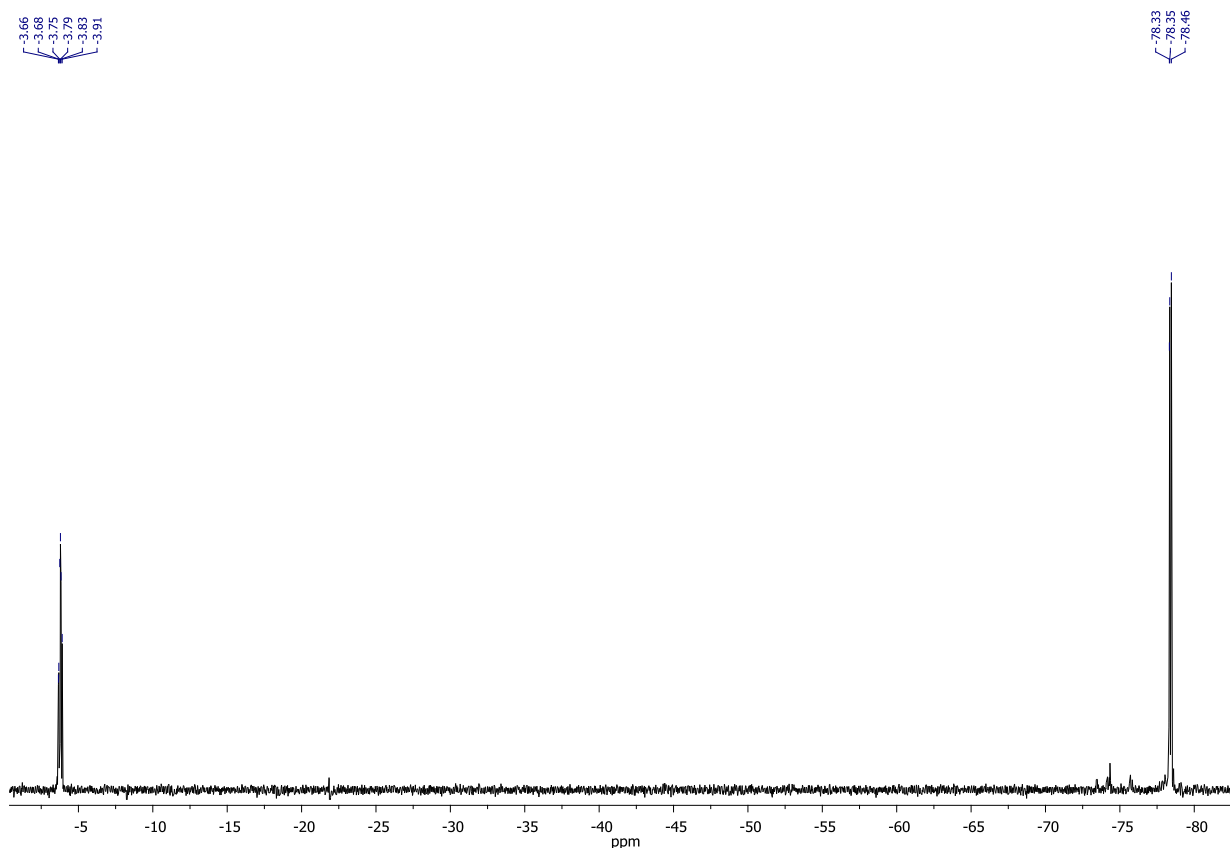


Рисунок 63 - ^{29}Si ЯМР - спектр смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана

На ^{29}Si ЯМР-спектре смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана представлены сигналы трифункционального кремния в цикле в области -78.33- -78.46 ppm и сигнал монофункционального кремния диметилсилокси – группы в области -3.66- -3.91 ppm.

По результатам масс-спектрометрии смеси изомеров тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана был определен молекулярный ион 802.1842 m/z, который соответствует расчетному значению $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{NO}_8\text{Si}_8$, $[(\text{M}+\text{NH}_4)^+]$: 802.18 m/z..

По данным метода ГПХ гидродинамический радиус смеси изомеров совпадает с гидродинамическим радиусом исходного соединения - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксана (Рисунок 64).

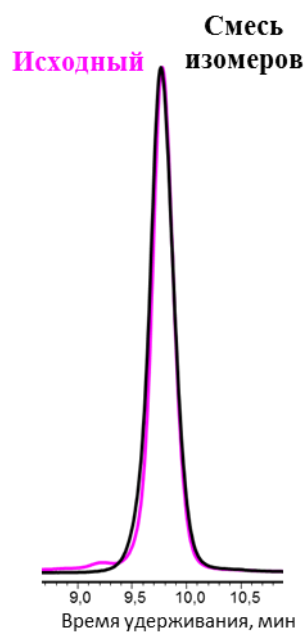


Рисунок 64 - ГПХ кривые исходного *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-тетрасилоксана и его смеси изомеров

Синтезированная модель является важной для оценки влияния стереорегулярности ядра на свойства звездообразных полимеров.

3.1.3 Синтез октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана

В качестве известного, «классического», центра ветвления для **ЗП** был использован октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксан. Синтез проводили в две стадии по известной методике [143] (Рисунок 65). Структура полученного соединения была подтверждена методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

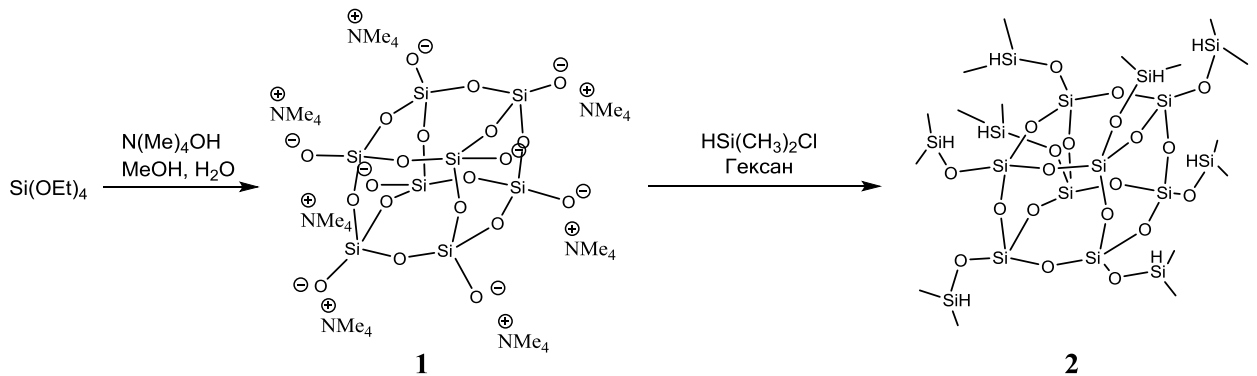


Рисунок 65 - Схема синтеза октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана

В литературе имеется большое количество публикаций, посвящённых синтезу и исследованию звездообразных полимеров с таким центром ветвления. Однако все они не были полностью силоксановой природы. Поэтому было интересно сравнить влияние архитектуры центра ветвления на свойства образующихся звездообразных силоксановых полимеров. Молекула этого соединения представляет собой жесткую 3D-структуру с четкой пространственной ориентацией функциональных групп, по которым происходят реакции присоединения ПДМС-лучей.

Таким образом нами был получен ряд различных разветвляющих центров для синтеза новых **ЗП**, а именно органоцикლოსилсесквиоксаны различного строения и полициклический кубан (Рисунок 66).

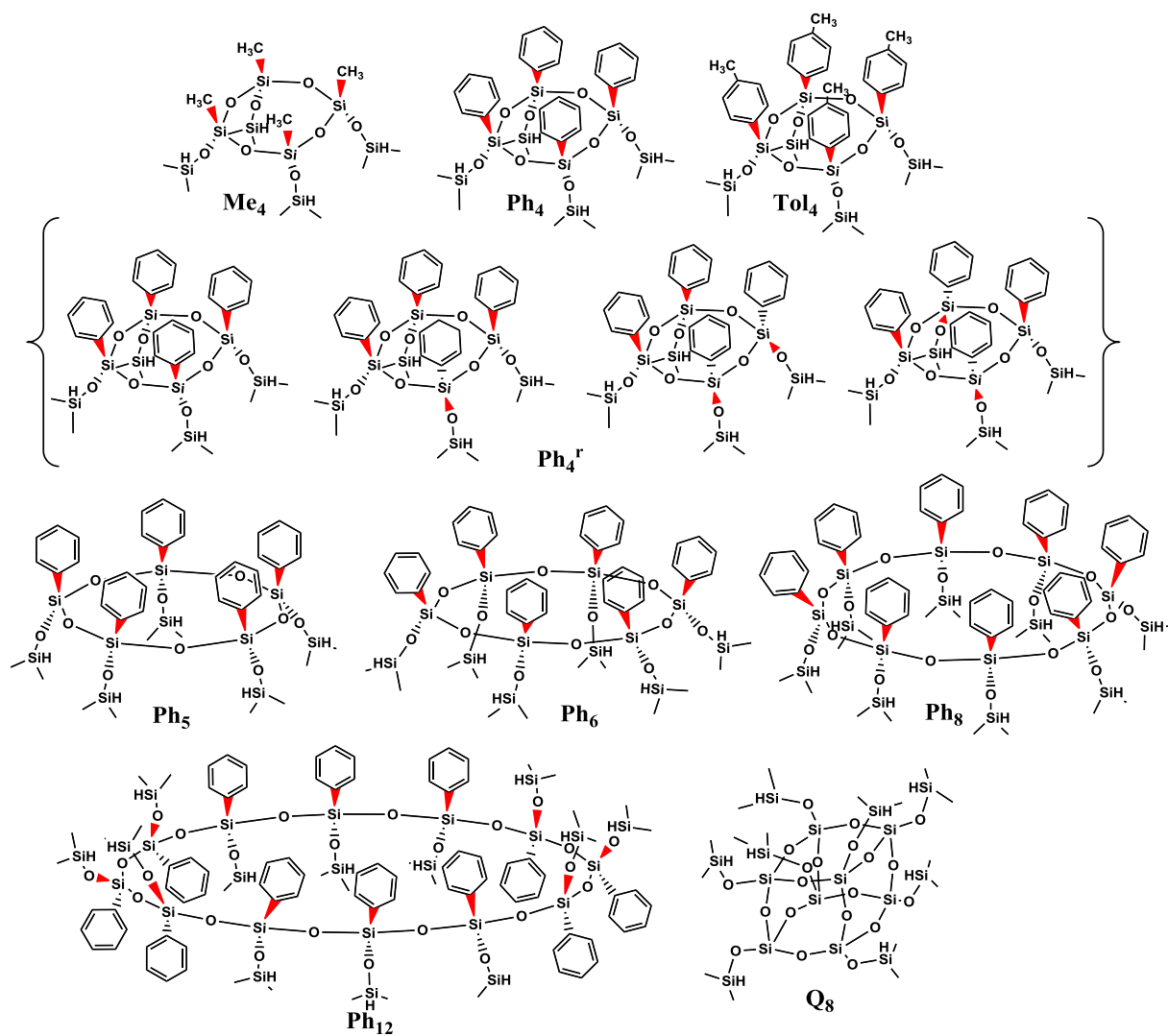


Рисунок 66 - Все виды используемых разветвляющих центров для синтеза звездообразных полимеров

3.2 Синтез монофункциональных ПДМС-лучей

Полидиметилсилоксановые лучи были синтезированы методом живой анионной полимеризации гексаметилциклотрисилоксана в присутствии *n*-BuLi, с последующим блокированием винилдиметилхлорсиланом (Рисунок 67).

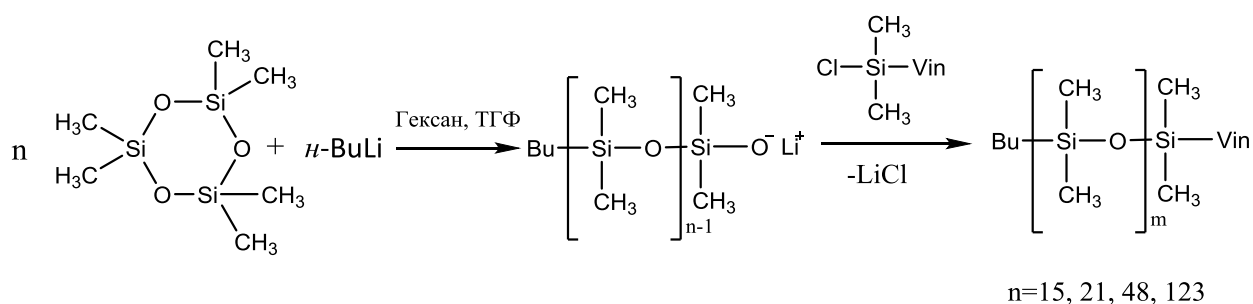


Рисунок 67 - Общая схема синтеза ПДМС-лучей методом живой анионной полимеризацией

Так были получены с высоким выходом (80-95%) монофункциональные ПДМС-лучи с $n = 15, 21, 48$ и 123 с узким ММР (Таблица 2, Рисунок 68).

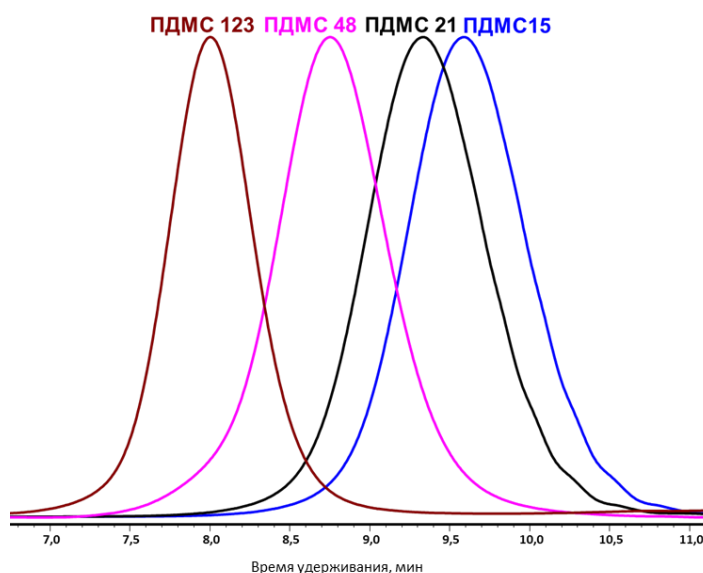
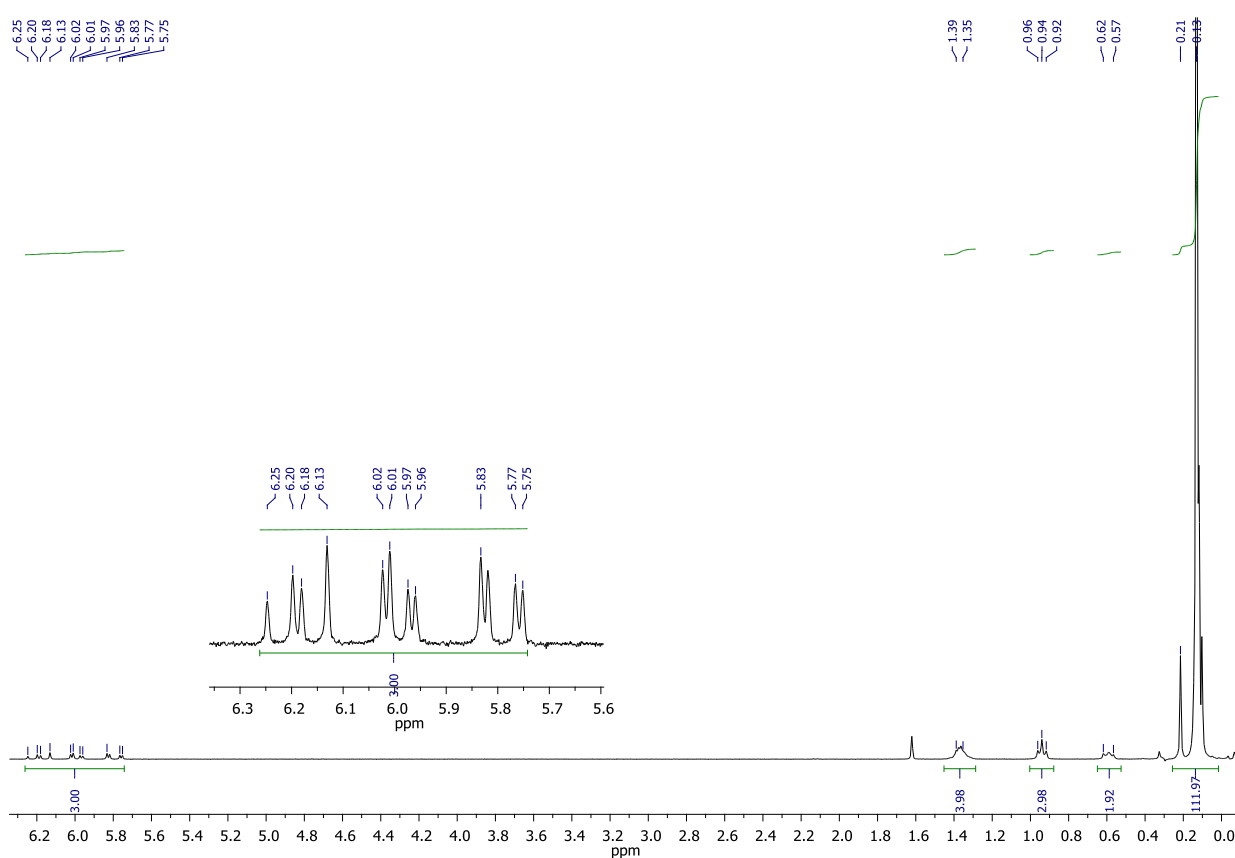


Рисунок 68 - ГПХ кривые ПДМС-лучей

Таблица 2 - Молекулярно-массовые характеристики ПДМС-лучей

Образец	$M_n^{ЯМР}$, кДа	$M_n^{ГПХ}$, кДа	$M_w^{ГПХ}$, кДа	PDI	Выход, %
ПДМС-15	1.3	2.4	2.7	1.13	95
ПДМС-21	1.7	3	3.4	1.13	80
ПДМС-48	3.7	4.9	5.6	1.16	90
ПДМС-123	9.3	11	12	1.08	92

Структуру и среднечисловую ММ ($M_n^{ЯМР}$) линейных ПДМС-лучей определяли методом ЯМР-спектроскопии (Рисунок 69).

Рисунок 69 - ^1H ЯМР-спектр линейного ПДМС-15

Так на ^1H ЯМР-спектре (на примере полимера ПДМС-15) представлены сигналы протонов винильной группы в области 6.25-5.57 ppm, сигналы протонов концевого фрагмента - бутильной группы в области 1.39-0.57 ppm и сигналы протонов диметилсилильных групп основной цепи в области 0.21-0.13 ppm. По данным ^1H ЯМР-спектроскопии величину среднечисловой молекулярной массы ($M_n^{ЯМР}$) линейных ПДМС-лучей

определяли по соотношению интеграла протонов винильной группы к интегралу протонов диметилсилильной группы (Рисунок 69).

Таким образом для исследования влияния длины луча был синтезирован ряд монофункциональных линейных ПДМС с узким ММР и высоким выходом.

3.3 Синтез звездообразных ПДМС полимеров

Как было уже ранее описано в литературном обзоре, существуют три основных метода синтеза ЗП: «core-first», «arm-first» и «grafting-onto». Для получения новых звездообразных ПДМС нами был выбран метод «grafting-onto» (Рисунок 70).

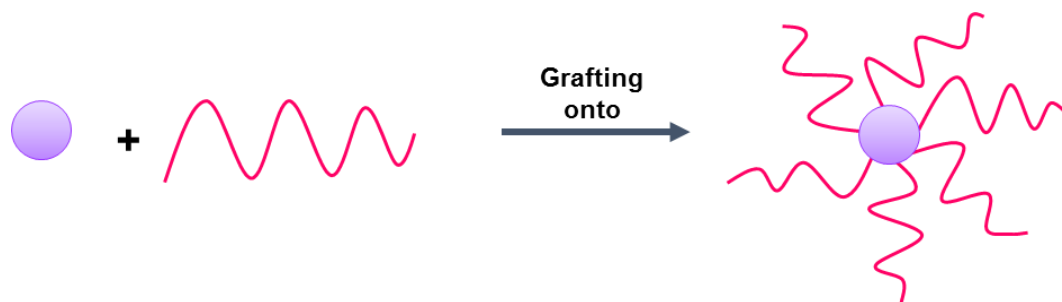


Рисунок 70 - Общая схема синтеза звездообразных полимеров методом "grafting-onto"

Данный подход позволяет получать высокомолекулярные соединения, которые обладают самым высоким уровнем структурного контроля, поскольку ядро и лучи ЗП могут быть синтезированы и охарактеризованы отдельно, еще до получения целевого продукта. В данном подходе была использована реакция гидросилилирования в присутствии катализатора Карстеда в толуоле (Рисунок 71) [168].

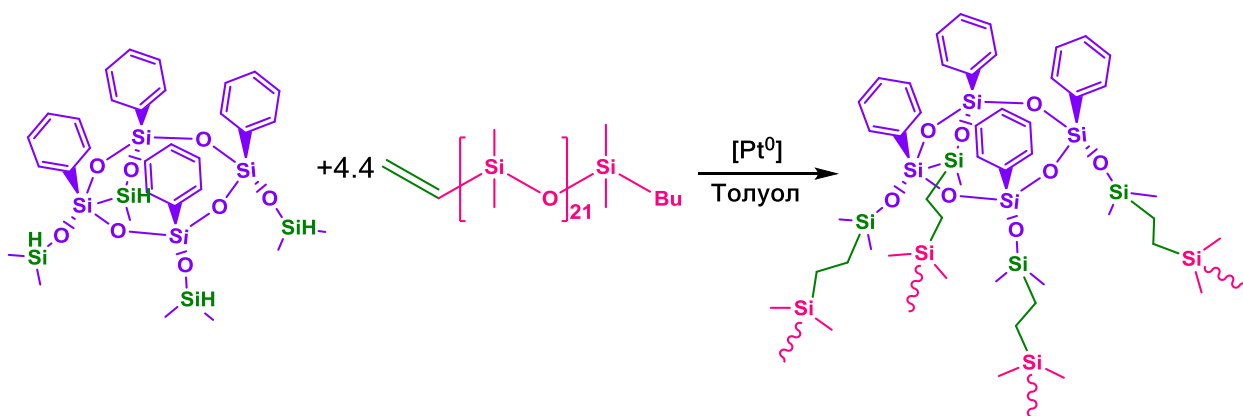


Рисунок 71 - Схема синтеза звездообразного полимера **Ph₄-21**

Процесс полноты протекания реакции присоединения контролировали методом ^1H ЯМР-спектроскопии по исчезновению сигналов гидридной функциональной группы в исходном *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксане в области 4.90-4.92 ppm (Рисунок 72).

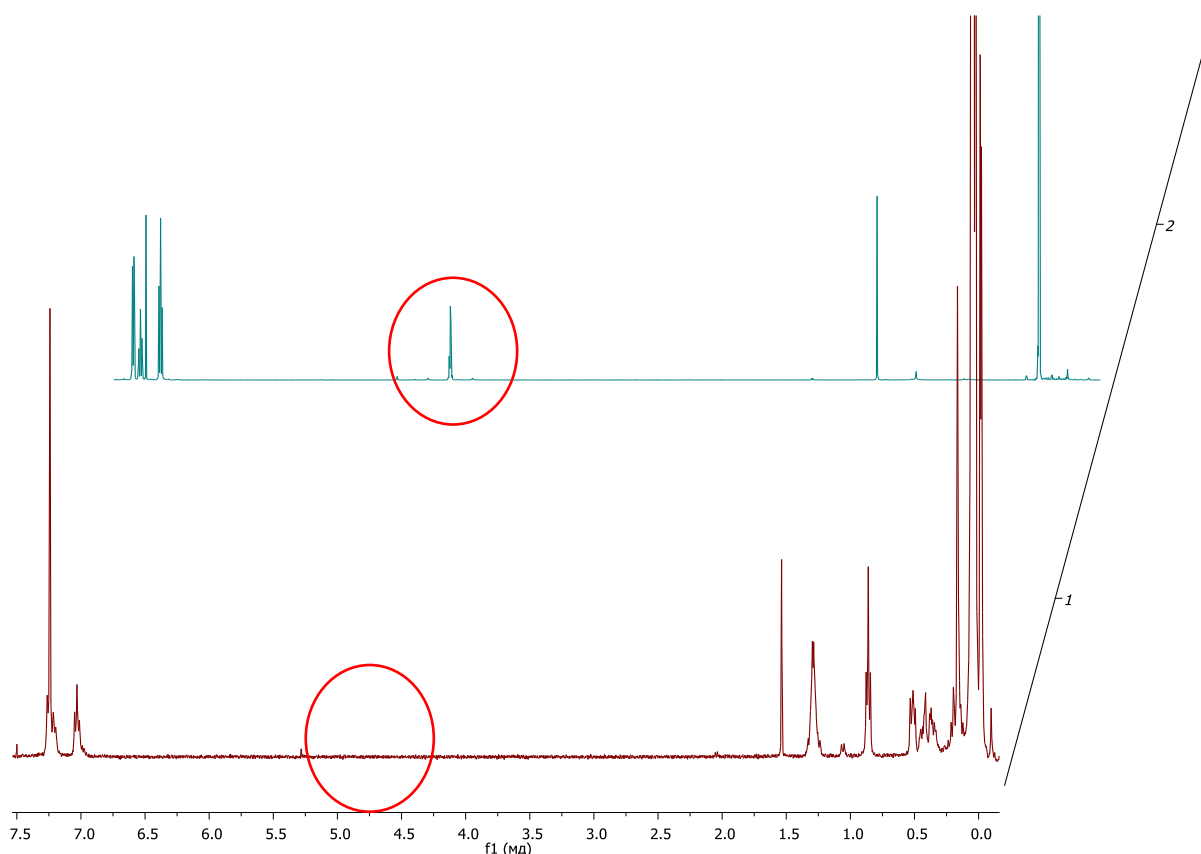


Рисунок 72 - ^1H ЯМР-спектры *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксана и звездообразного полимера **Ph4-15**

Основное преимущество данной реакции заключается в том, что при этом не протекают побочные реакции. Процесс очистки полимера заключается только в удалении избытка исходного ПДМС-луча (Рисунок 73).

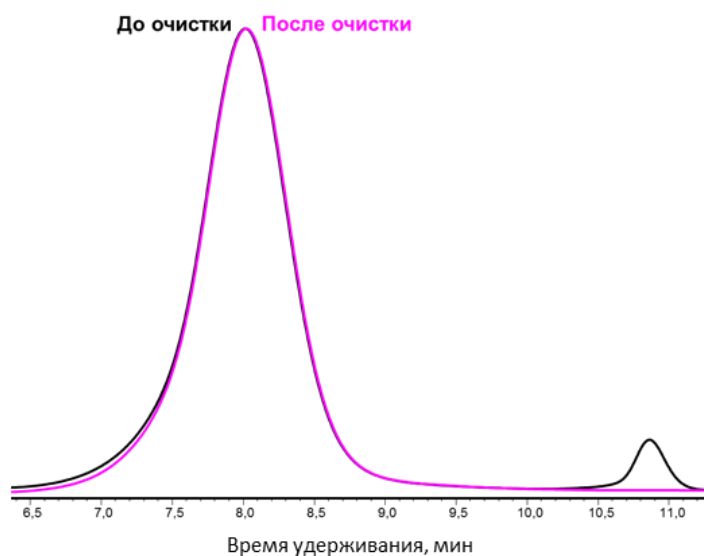


Рисунок 73 - ГПХ кривые звездообразного полимера до и после препаративного хроматографа

Выделение **ЗП** проводили методом гель-проникающей препаративной хроматографии, в качестве элюента был использован толуол.

По данным ГПХ было установлено, что все полученные **ЗП** имеют узкое ММР (Таблица 3).

Таблица 3 - Молекулярно-массовые характеристики звездообразных полимеров

Образец	$M_n^{\text{ЯМР}}$, кДа	$M_n^{\text{ГПХ}}$, кДа	$M_w^{\text{ГПХ}}$, кДа	PDI	Выход, %
Tol₄-15	5.9	7.9	8.9	1.13	98
Ph₄-15	5.9	6.7	7.6	1.14	96
Me₄-15	5.5	6.6	7.1	1.08	91
Ph₄^r-15	5.9	6	6.7	1.11	91
Ph₄-21	7.6	11.3	12.7	1.12	72
Ph₅-21	9.5	11.5	13.3	1.16	73
Ph₆-21	11.4	15.8	17.5	1.11	96
Ph₈-21	15.2	15.9	17.1	1.09	67
Q₈-21	14.6	17	19.2	1.13	86
Ph₁₂-21	22.8	21.3	22.9	1.07	81
Ph₄-48	15.6	16.8	18	1.07	83
Ph₄-123	37.8	33.2	35.4	1.07	98

В рамках диссертационной работы нами были поставлены задачи по исследованию влияния размера силсесквиоксанового ядра, длины ПДМС луча, органического заместителя при атоме кремния в циклической составляющей, а также влияния стереорегулярности ядра на свойства **ЗП**.

Для установления влияния размера ядра нами был получен ряд полимеров с различным центром ветвления и одинаковой длиной луча $n = 21$ (Таблица 3, Рисунок 74).

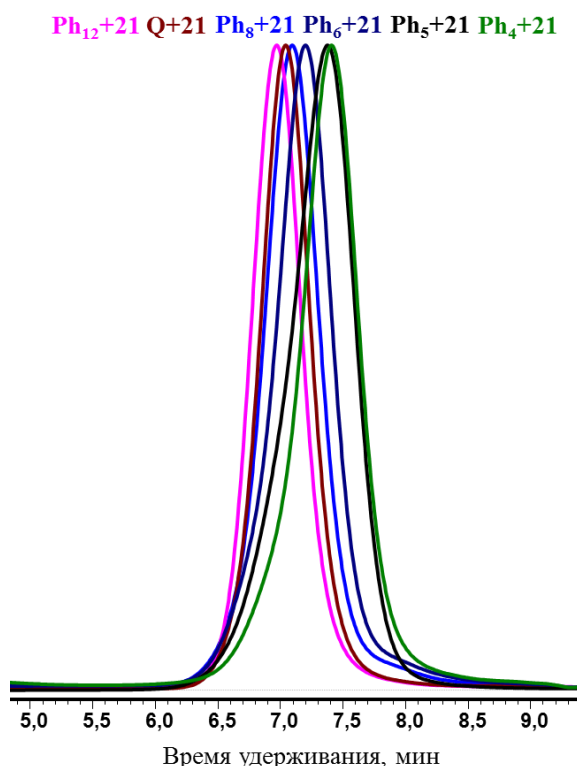


Рисунок 74 - ГПХ кривые звездообразных полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21**, **Ph₁₂-21**

Влияние длины ПДМС-луча изучалось нами на ряде полимеров, имеющих одинаковый центр ветвления - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан, но различную длину луча ($n = 15, 21, 48$ и 123) (Таблица 3, Рисунок 75).

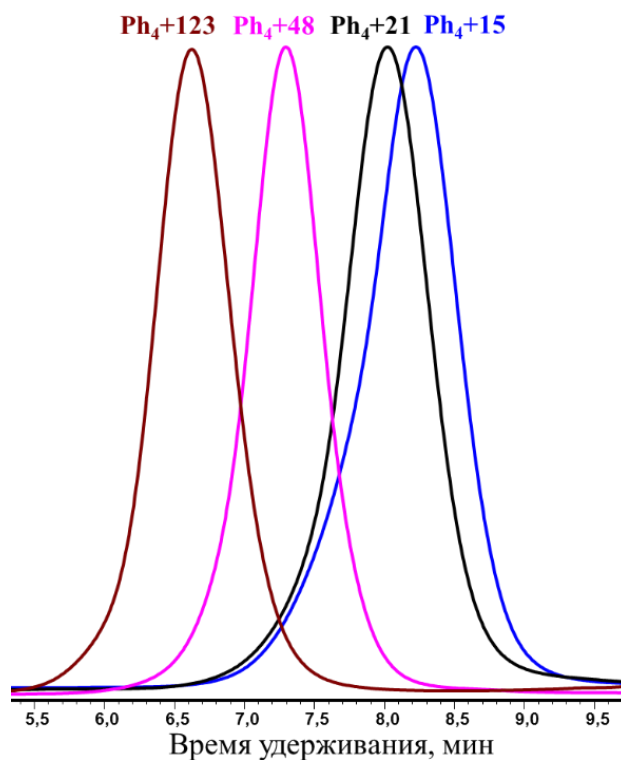


Рисунок 75 - ГПХ кривые звездообразных полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48**,
Ph₄-123

Для изучения влияния стереорегулярности и органического заместителя у атома кремния в цикле был получен ряд полимеров с различным органоциклотетрасилсесквиоксановым центром ветвления (Ph, Tol, Me) и одинаковой длиной луча ($n = 15$) (Таблица 3, Рисунок 76).

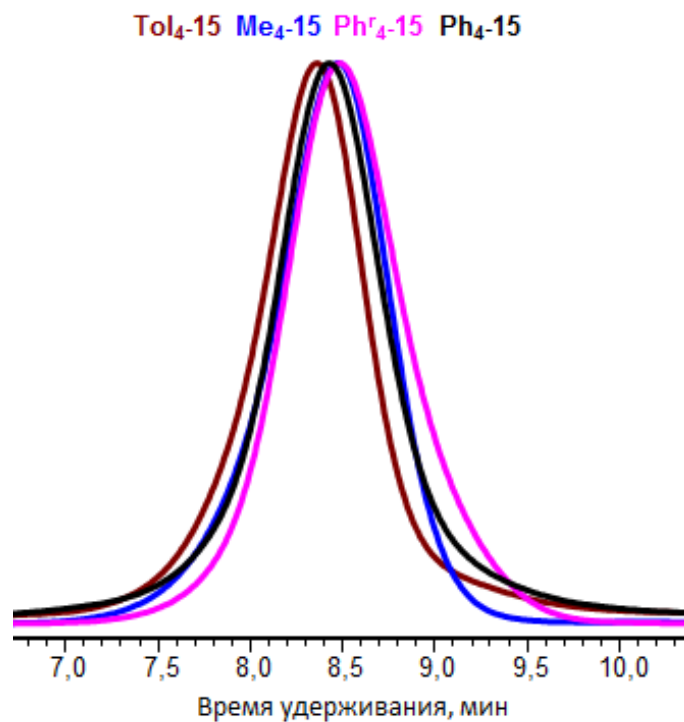


Рисунок 76 - ГПХ кривые звездообразных полимеров **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15**, **Tol₄-15**

В результате нами был синтезирован и полностью охарактеризован большой ряд новых **ЗП** с узким ММР и высокими выходами (67-98%) для установления взаимосвязи структура-свойства.

3.4 Термические свойства звездообразных полимеров

Синтезированный ряд модельных ЗП, позволяет провести сравнение различных структурных факторов на термические свойства полимера, а именно

- размер ядра при одинаковой длине луча $n = 21$ (звездообразные полимеры **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**),

- длина луча при одинаковом центре ветвления (звездообразные полимеры **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**),

- органический заместитель при атоме кремния в органоциклотетрасилсесквиоксановом ядре и стереорегулярность ядра при одинаковой длине луча (звездообразные полимеры **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15**).

Основные результаты исследования ДСК и ТГА представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Термические свойства линейных и звездообразных полимеров

Образец	T _{ст} , °C	T _{хк} , °C	T _{пл} , °C	T _д ^{5%} , °C		M, мас. %	
				воздух	аргон	воздух	аргон
1	2	3	-4	5	6	7	8
ПДМС-15	-133	-83	-60	234	281	43	4
ПДМС-21	-132	-88	-55	281	280	49	4
ПДМС-48	-129	-91	-51(-39)*	353	353	38	7
ПДМС-123	-127	-87	-45(-33)*	410	491	24	28
Tol₄-15	-124	-	-	357	439	20	16
Ph₄-15	-123	-	-	331	410	43	11
Me₄-15	-123	-	-	322	413	46	9
Ph^r₄-15	-122	-	-	337	420	50	13
Ph₄-21	-123	-	-	328	391	36	27
Ph₅-21	-124	-	-	349	327	40	23
Ph₆-21	-124	-	-	335	413	32	10
Ph₈-21	-124	-	-	328	424	10	9
Q₈-21	-125	-	-	342	394	45	23

1	2	3	-4	5	6	7	8
Ph₁₂-21	-124	-	-	364	410	29	52
Ph₄-48	-125	-	-	348	401	43	9
Ph₄-123	-125	-85	-48(-40)*	366	433	53	11

*Бимодальный пик плавления.

На рисунке 77 представлены кривые ДСК для ряда звездообразных полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, отличающихся, как размером ядра (циклической составляющей), так и количеством лучей (при одинаковой длине луча). Полимеры **Ph₈-21** и **Q₈-21** содержат в своей молекуле одинаковое количество лучей, но отличаются структурой ядра - в случае **Ph₈-21** в качестве центра ветвления был использован *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан, а в случае **Q₈-21** октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксан).

Согласно полученным данным ДСК во всех **ЗП** наблюдается полное подавление процесса кристаллизации луча **ПДМС-21** (Таблица 4, Рисунок 77).

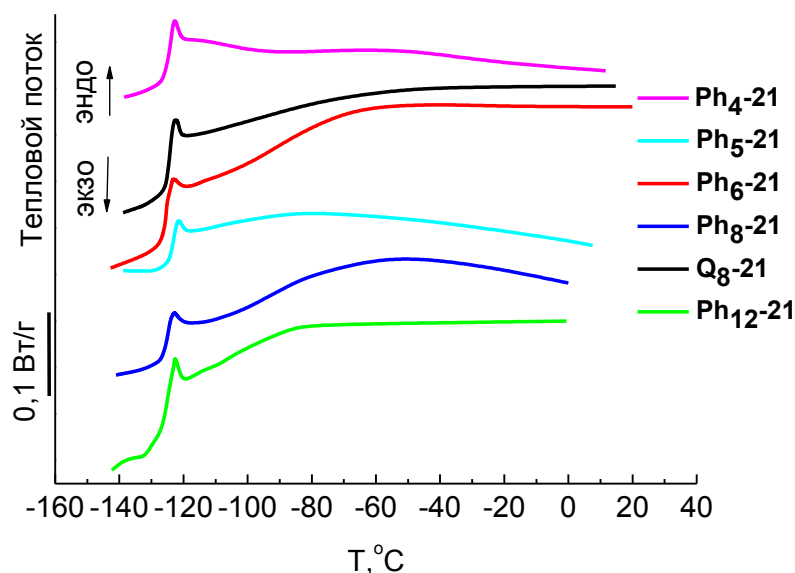


Рисунок 77 - ДСК кривые для полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** при скорости нагревания 10 °С/мин.

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123°C , что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 77) [169].

Данные ТГА, полученные для этих ЗП представлены в таблице 4 и на рисунке 78, говорят о повышении термической и термоокислительной стабильности ЗП по сравнению с исходными лучами, температуры начала деструкции в аргоне и на воздухе лежат в температурных пределах характерных для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы [169].

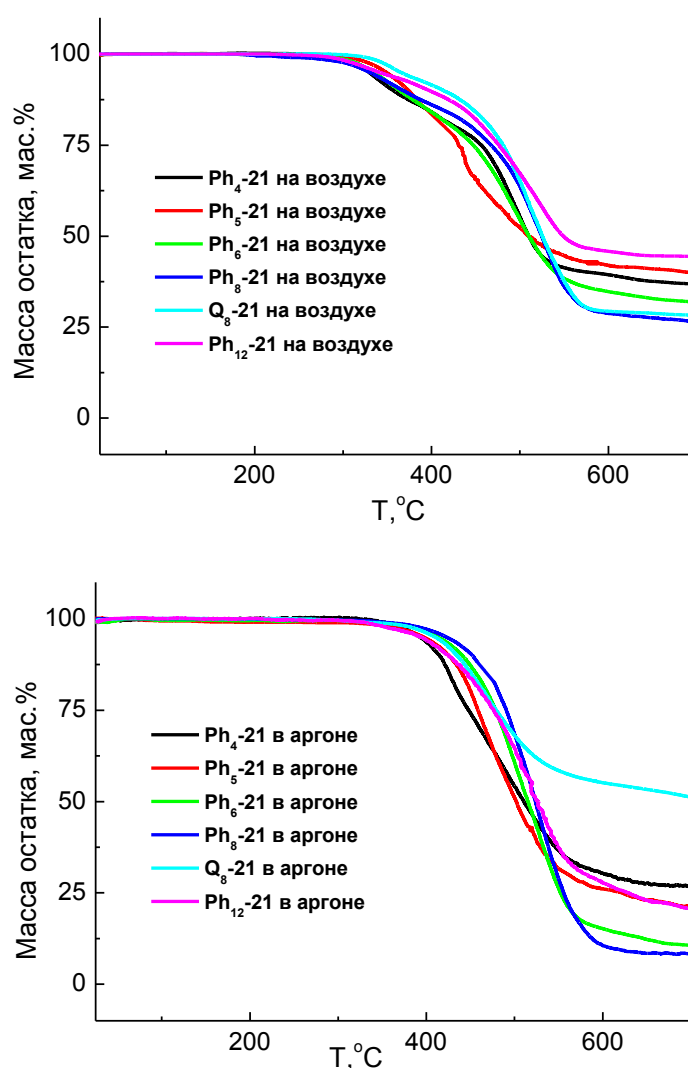


Рисунок 78 - Кривые ТГА для звездообразных полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** на воздухе и в аргоне при скорости нагревания $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

На рисунке 79 представлены кривые ДСК для ряда звездообразных полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**, молекулы которых имеют один и тот же разветвляющийся центр - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]-циклотетрасилоксан, но отличаются по длине ПДМС-луча (n = 15, 21, 48 и 123).

Согласно полученным данным ДСК в полимерах **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** наблюдается полное подавление процесса кристаллизации лучей ПДМС-15, ПДМС-21 и ПДМС-48. И лишь в полимере **Ph₄-123** кристаллизация ПДМС-луча с n = 123 сохраняется. Так на кривой ДСК полимера **Ph₄-123** (Рисунок 79) присутствует скачок теплоемкости при температуре стеклования (-125°C), экзотермический пик холодной кристаллизации (-85°C) и бимодальный эндотермический пик плавления (-48/-40°C).

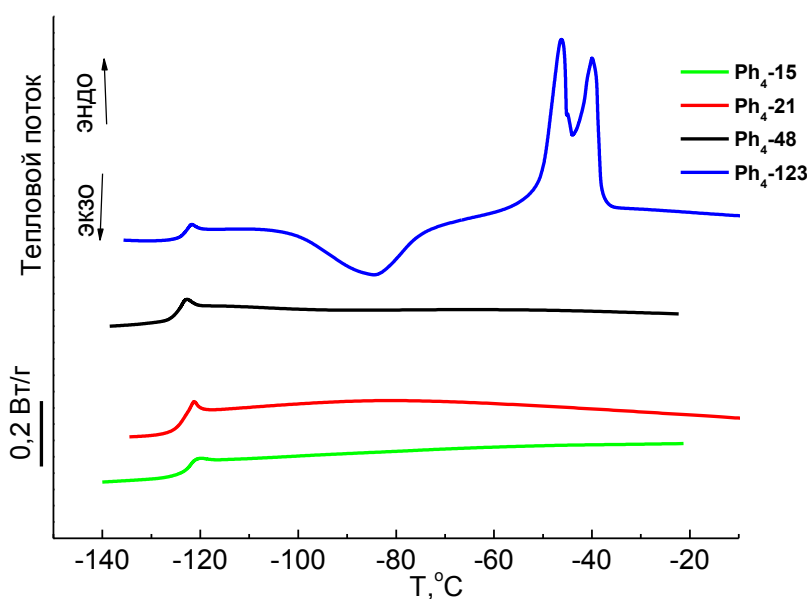


Рисунок 79 - Кривые ДСК для полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48**, **Ph₄-123** при скорости нагревания 10 °C/мин.

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -125 до -123°C, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 79) [169].

Данные ТГА, полученные для этих **ЗП** представлены в таблице 4 и на рисунке 80, говорят о повышении термической и термоокислительной стабильности **ЗП** по сравнению с исходными лучами, температуры начала деструкции в аргоне и на воздухе лежат в температурных пределах характерных для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы [169].

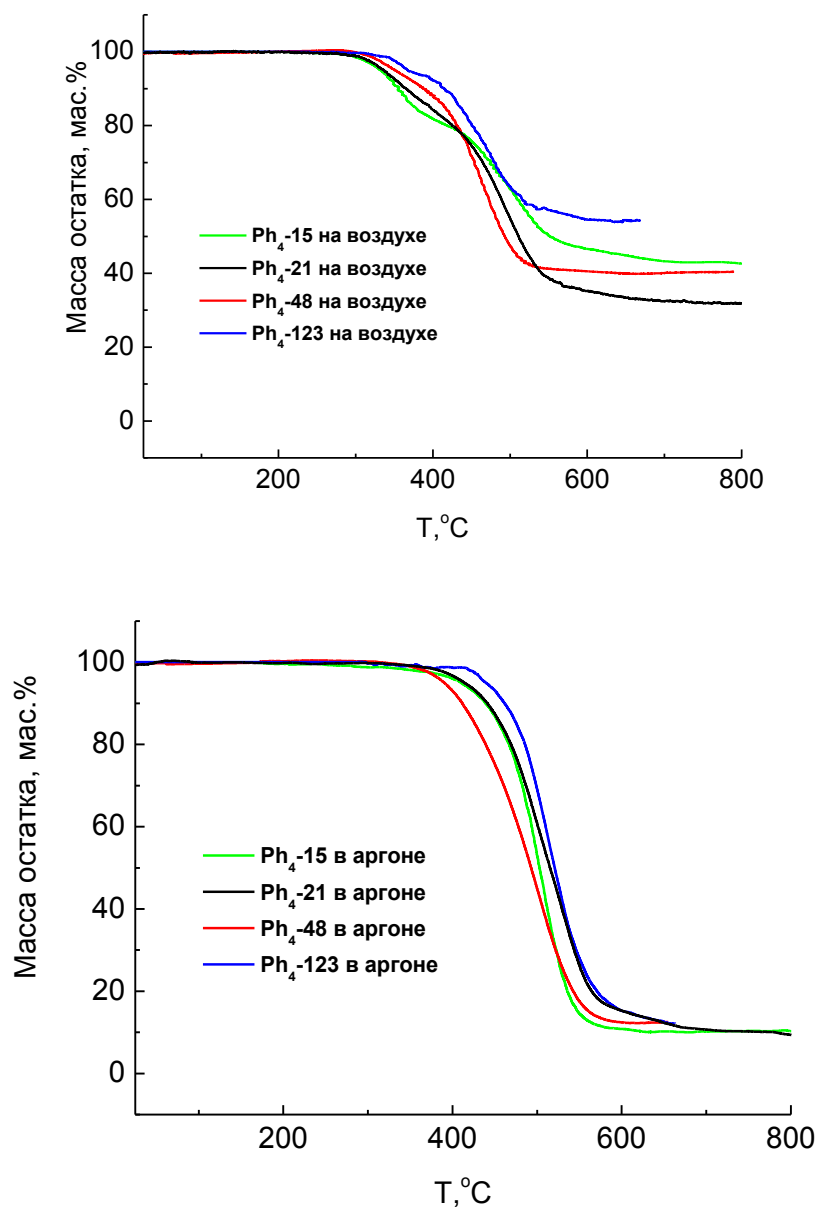


Рисунок 80 - Кривые ТГА для **Ph₄-15, Ph₄-21, Ph₄-48, Ph₄-123** на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 10 °C/мин.

На рисунке 81 представлены кривые ДСК для ряда звездообразных полимеров **Me₄-15, Ph₄-15, Tol₄-15** и **Ph^r₄-15**, отличающиеся органическим

заместителем при атоме кремния и стереорегулярностью циклического составляющего, ядра (полимеры **Ph^r₄-15** и **Ph₄-15**).

Согласно полученным данным ДСК во всех **ЗП** наблюдается полное подавление процесса кристаллизации луча **ПДМС-15** (Таблица 4, Рисунок 81).

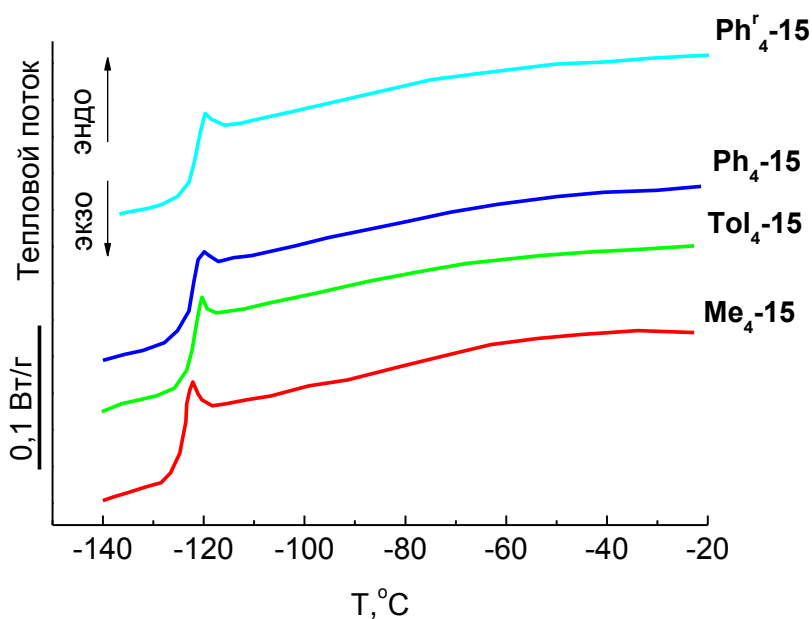


Рисунок 81 - Кривые ДСК для звездообразных полимеров **Me₄-15**, **Tol₄-15**, **Ph₄-15**, **Ph^r₄-15** при скорости нагрева 10 °С/мин.

Температуры стеклования этих полимеров близки и лежат в пределах от -124 до -122°C, что характерно для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы (Таблица 4, Рисунок 81) [169].

Данные ТГА, полученные для этих **ЗП** представлены в таблице 4 и на рисунке 82, говорят о повышении термической и термоокислительной стабильности **ЗП** по сравнению с исходными лучами, температуры начала деструкции в аргоне и на воздухе лежат в температурных пределах характерных для линейных ПДМС аналогичной молекулярной массы [169].

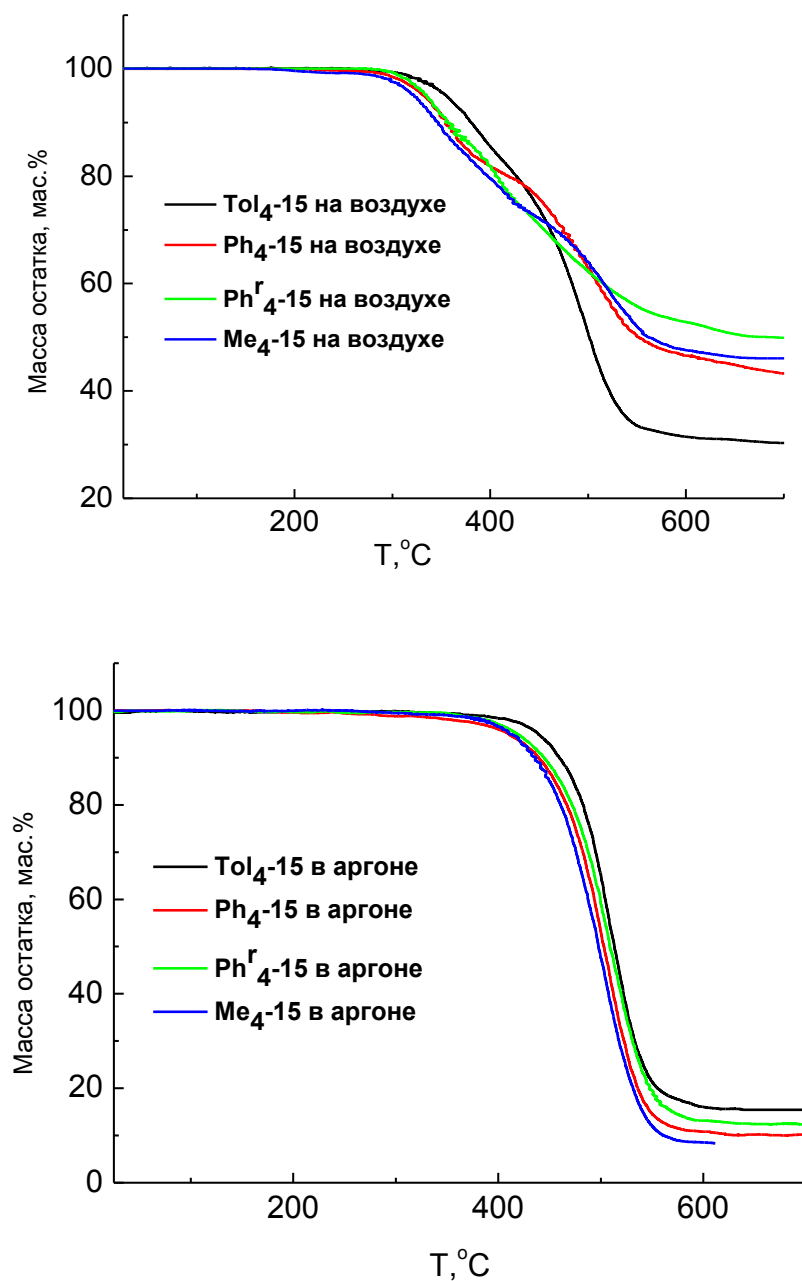


Рисунок 82 - Кривые ТГА для звездообразных полимеров **Ph₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15** на воздухе и в аргоне при скорости нагревания 10 °C/мин.

Таким образом, термическая и термоокислительная стабильность **ЗП** сопоставима с линейными аналогами той же молекулярной массы. По данным ДСК, для всех полученных **ЗП** наблюдается подавление процесса кристаллизации вплоть до образца **Ph₄-123** с длиной луча $n=123$ (диметилсилоксановых звеньев) для которого явление кристаллизации наблюдалось в полном соответствии с линейным аналогом. Учитывая тот

факт, что для подавления кристаллизации в линейных ПДМС вводится 8-15 мол. % сополимерных звеньев [170], подавление кристаллизации за счет введения циклических фрагментов эффективнее более чем в четыре раза.

3.5 Реологические свойства звездообразных полимеров

Синтезированный ряд модельных **ЗП**, позволяет провести сравнение различных структурных факторов на реологическое поведение полимера как в растворе, так и в расплаве, а именно

- размер ядра при одинаковой длине луча $n = 21$ (звездообразные полимеры **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**),
- длина луча при одинаковом центре ветвления (звездообразные полимеры **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**),
- органический заместитель при атоме кремния в органоциклотетрасилсесквиоксановом ядре и стереорегулярность ядра при одинаковой длине луча (звездообразные полимеры **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15**).

В растворе

Характеристическая вязкость $[\eta]$ зависит от качества растворителя, т.е. от его термодинамического сродства к полимеру. Макромолекулярный клубок в различных растворителях набухает по-разному. Чем «лучше» растворитель, тем больше набухает клубок, тем больше его размеры, что, в свою очередь, приводит к большему гидродинамическому сопротивлению потоку и увеличению $[\eta]$. Гептан является «хорошим» растворителем для ПДМС, что подтверждается определенным в [171] значением $\chi = 0.409$. В работе [172] были найдены константы уравнения Марка-Куна-Хаувинка для линейного ПДМС в гептане при 25°C $[\eta] = 1.207 \cdot 10^{-4} M^{0.741}$.

Полученные значения характеристической вязкости **ЗП** и их линейных аналогов, а также рассчитанные величины степени ветвления представлены в таблице 5.

Таблица 5 - Реологические свойства звездообразных полимеров в растворе.

Образец	$[\eta]$ звезда/лин.полимер	Степень ветвления, g
Tol₄-15	0.047 / 0.1	0.47
Ph₄-15	0.049 / 0.091	0.54
Me₄-15	0.054 / 0.086	0.63
Ph₄^r-15	0.044 / 0.083	0.53
Ph₄-21	0.054 / 0.091	0.6
Ph₅-21	0.057 / 0.107	0.53
Ph₆-21	0.067 / 0.122	0.55
Ph₈-21	0.063 / 0.16	0.42
Q₈-21	0.064 / 0.17	0.44
Ph₁₂-21	0.066 / 0.2	0.32
Ph₄-48	0.095 / 0.163	0.58
Ph₄-123	0.255 / 0.27	0.94

На рисунке 83 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, отличающихся, как размером ядра (циклической составляющей), так и количеством лучей (при одинаковой длине луча). Полимеры **Ph₈-21** и **Q₈-21** содержат в своей молекуле одинаковое количество лучей, но отличаются структурой ядра - в случае **Ph₈-21** в качестве центра ветвления был использован *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]-циклооктасилоксан, а в случае **Q₈-21** октакис(диметилсилокси)-октасилсесквиоксан), в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

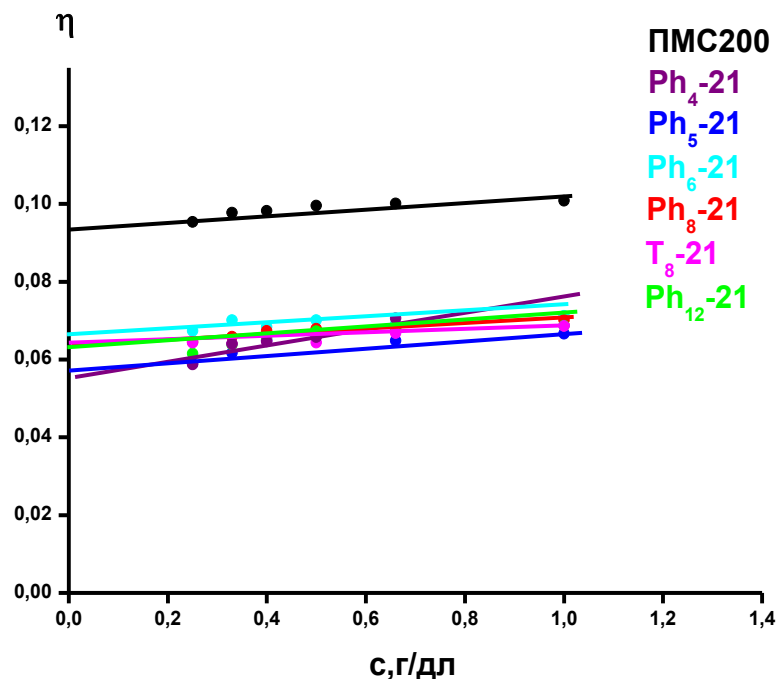


Рисунок 83 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** в гептане.

Для количественного описания влияния структуры ЗП на его поведение в растворе используется «коэффициент ветвления» $g' = [\eta]_{зв} / [\eta]_{лин}$ [173]. Известно, что величина коэффициента g' зависит как от числа ветвей, так и от их молекулярной массы. Мы оценили влияние размера ядра (ММ звездообразного полимера) на характеристическую вязкость и коэффициент ветвления g' для полимеров **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** (Рисунок 84).

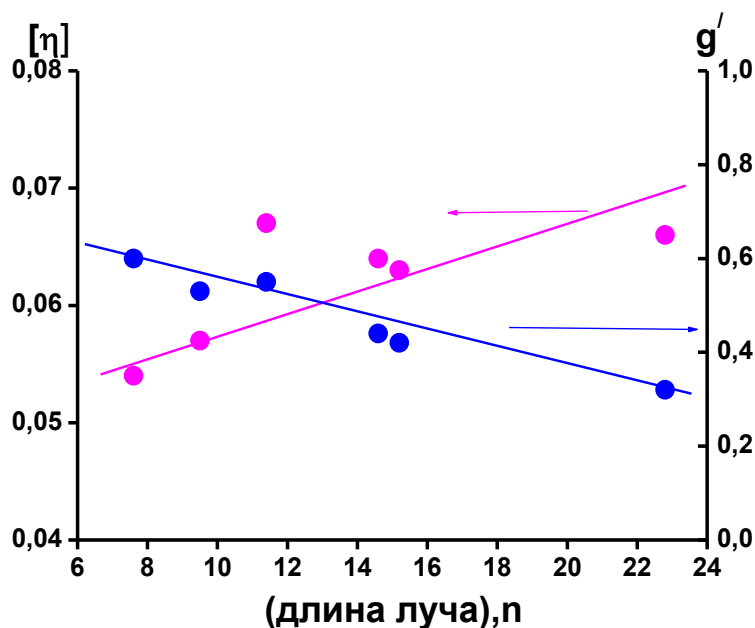


Рисунок 84 - Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и степени ветвления g' от длины луча

Из рисунка 84 видно, что с увеличением ММ ЗП наблюдается возрастание характеристической вязкости (с 0.054 до 0.067), и уменьшение коэффициента ветвления (с 0.6 до 0.32).

Как видно из представленных данных (Таблица 5, Рисунок 83), полимеры **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21** имеют небольшие значения характеристической вязкости (лежат в интервале 0.054-0.067) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что может свидетельствовать о достаточно плотной упаковке макромолекулы ЗП в растворе.

На рисунке 85 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**, молекулы которых имеют один и тот же разветвляющий центр - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан, но отличаются по длине ПДМС-луча ($n = 15, 21, 48$ и 123), в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

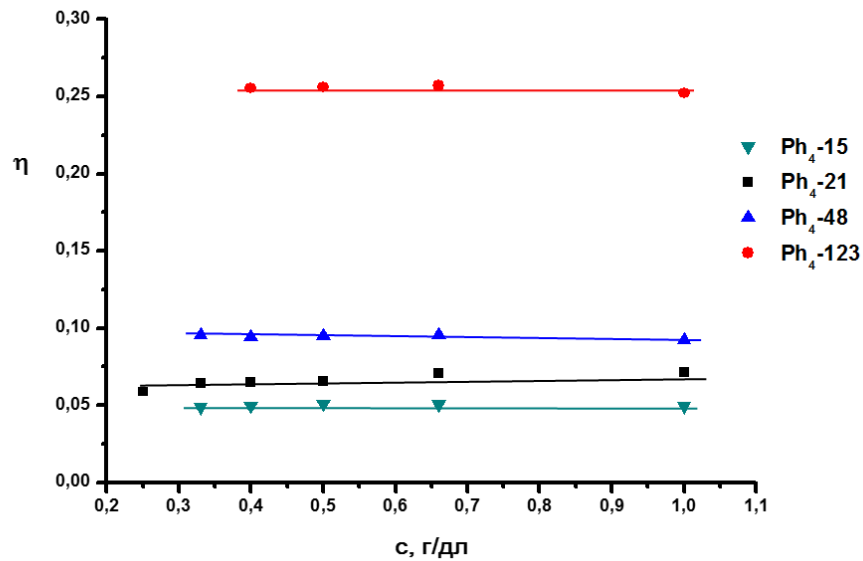


Рисунок 85 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123** в гептане.

Для количественного описания влияния структуры ЗП на его поведение в растворе используется «коэффициент ветвления» $g' = [\eta]_{\text{зв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ [173]. Известно, что величина коэффициента g' зависит как от числа ветвей, так и от их молекулярной массы. Мы оценили влияние длины ПДМС-луча на характеристическую вязкость и коэффициент ветвления g' для полимеров **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123** (Рисунок 86).

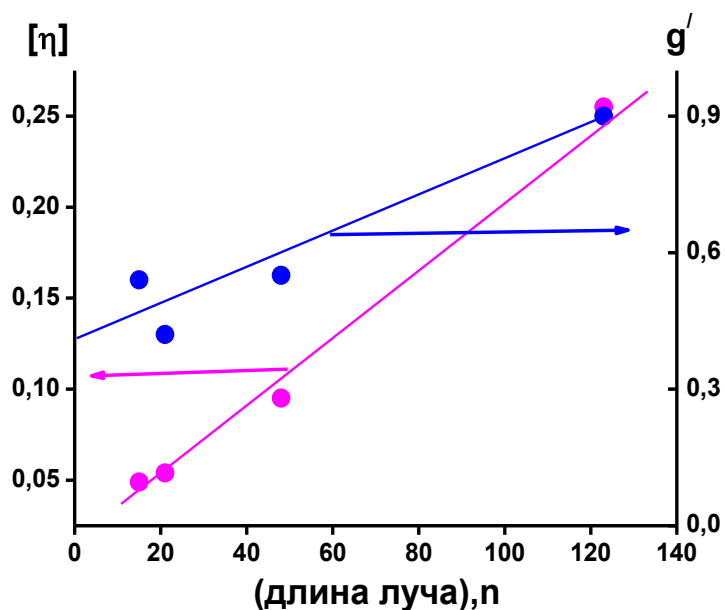


Рисунок 86 - Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и степени ветвления g' от длины луча

Из рисунка 86 видно, что с увеличением длины ПДМС-луча **ЗП** наблюдается возрастание как характеристической вязкости (с 0.044 до 0.255), так и коэффициента ветвления (с 0.42 до 0.49), т.е. наблюдается приближение к свойствам линейных аналогов.

На рисунке 87 представлены концентрационные зависимости приведенной вязкости разбавленных растворов полимеров **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15**, отличающиеся органическим заместителем при атоме кремния и стереорегулярностью циклического составляющего, ядра, (полимеры **Ph^r₄-15** и **Ph₄-15**), в гептане. Значения характеристической вязкости $[\eta]$, определенные при $C \rightarrow 0$, приведены в таблице 5.

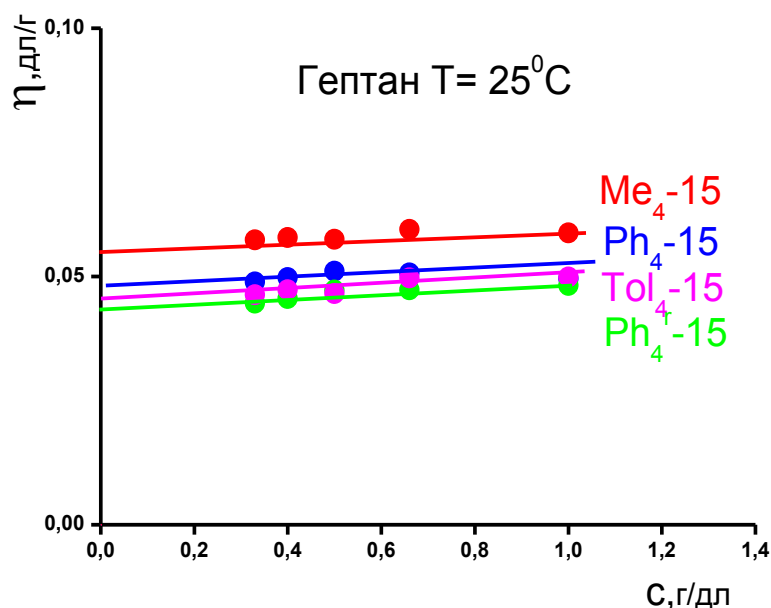


Рисунок 87 - Концентрационная зависимость приведённой вязкости разбавленных растворов звездообразных **Ph₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15** в гептане.

Как видно из представленных данных (Таблица 5, Рисунок 87), полимеры **Ph₄-15**, **Me₄-15**, **Ph₄-15** и **Tol₄-15** имеют небольшие значения характеристической вязкости (лежат в интервале 0.044-0.054) независимо от структуры разветвляющего центра макромолекулы, что может свидетельствовать о достаточно плотной упаковке макромолекулы **ЗП** в растворе.

В расплаве

Результаты реологического исследования **ЗП** в расплаве представлены в таблице 6. Низкие значения вязкости как в растворе, так и в блоке характерны практически для всех исследованных образцов. И все же значения энергии активации вязкого течения «чувствуют» циклический разветвляющий центр и для всех исследованных образцов вязкое течение происходит с большими энергетическими затратами.

Таблица 6 - Реологические свойства звездообразных полимеров в расплаве

Образец	η , Па*с	Степень ветвления, g
Tol₄-15	0.080	16
Ph₄-15	0.081*	16
Me₄-15	0.073	16
Ph^r₄-15	0.080	17
Ph₄-21	0.14	17
Ph₅-21	0.11	16
Ph₆-21	0.15	16
Ph₈-21	0.2	17
Q₈-21	0.14	16
Ph₁₂-21	0.22	19
Ph₄-48	0.18	16
Ph₄-123	2.5**	15

*Для линейного аналога $\eta = 0.78$ Па*с **Для линейного аналога $\eta = 4.57$ Па*

На примере полимера **Ph₄-15** приведены кривые течения, полученные при различных температурах, аналогичные зависимости получены и для других **ЗП** (Рисунок 88).

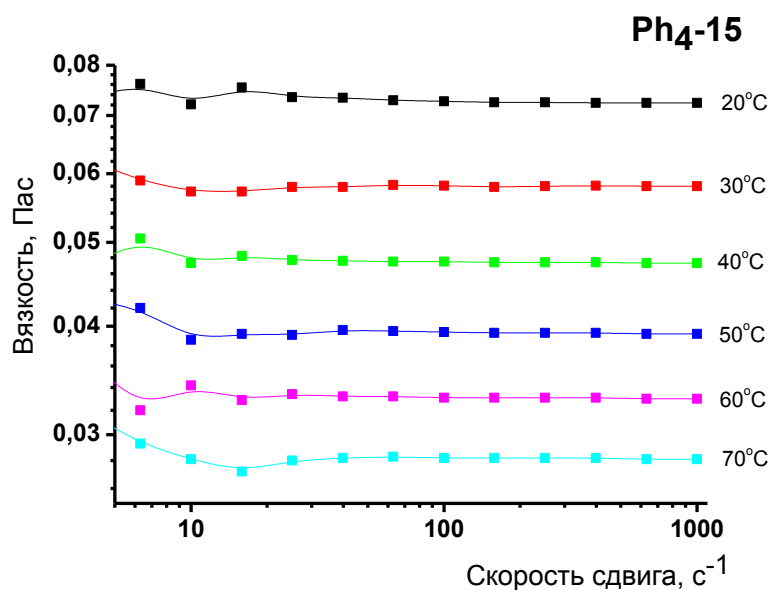


Рисунок 88 - Кривые течения звездообразного полимера **Ph₄-15** при 20, 30, 40, 50, 60 и 70 °C

На основе полученных зависимостей были построены температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса (Рисунок 89).

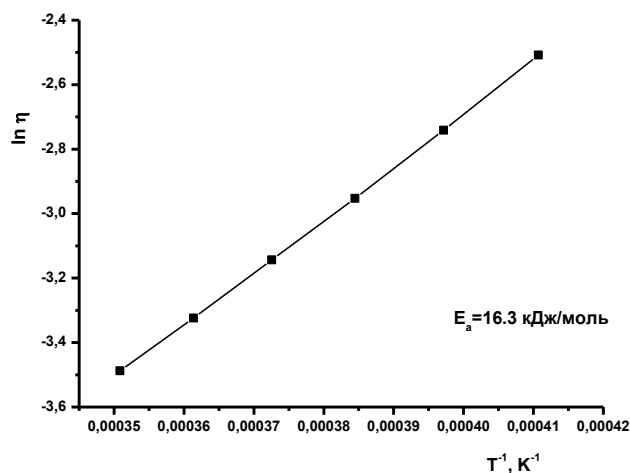


Рисунок 89 - Определение E_a для полимера **Ph₄-15**

Полученные зависимости являются прямолинейными, что позволяет рассчитать из них энергию активации вязкого течения (E_a) для всех ЗП.

На рисунке 90 показаны кривые течения для **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**, отличающихся, как размером ядра (циклической

составляющей), так и количеством лучей (при одинаковой длине луча). Полимеры **Ph₈-21** и **Q₈-21** содержат в своей молекуле одинаковое количество лучей, но отличаются структурой ядра - в случае **Ph₈-21** в качестве центра ветвления был использован *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]-циклооктасилоксан, а в случае **Q₈-21** октакис(диметилсилокси)-октасилсесквиоксан).

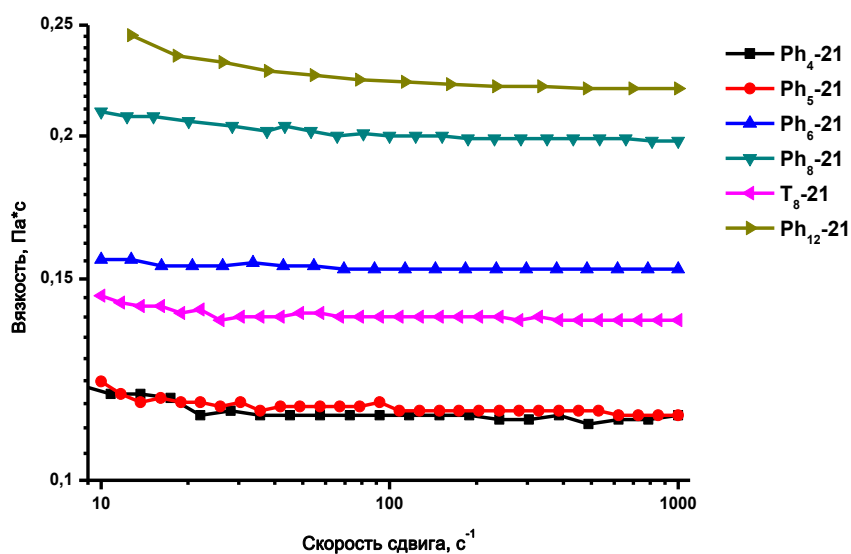


Рисунок 90 - Кривые течения для **Ph₄-21**, **Ph₅-21**, **Ph₆-21**, **Ph₈-21**, **Q₈-21** и **Ph₁₂-21**.

Как видно из рисунка 90, вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом размера ядра, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП. Однако для полимера **Q₈-21** мы видим уменьшение вязкости по сравнению с полимером **Ph₈-21**. По-видимому, это связано с отсутствием в своей структуре полимера **Q₈-21** фенильных групп, которые способны к π - π стэкингу, увеличивающему межмолекулярное взаимодействие ЗП при использовании стереорегулярного циклического разветвляющего центра *цис*-структуры.

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль, и лишь для полимера **Ph₁₂-21** поднимается до значения в 19 кДж/моль, это можно объяснить тем, что ядро имеет пространственную *трис-трис-транс*-изомерию и большое число фенильных заместителей у атомов кремния.

На рисунке 91 показаны кривые течения для **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**, молекулы которых имеют один и тот же разветвляющийся центр - *цис*-тетра[фенил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан, но отличаются по длине ПДМС-луча (n = 15, 21, 48 и 123).

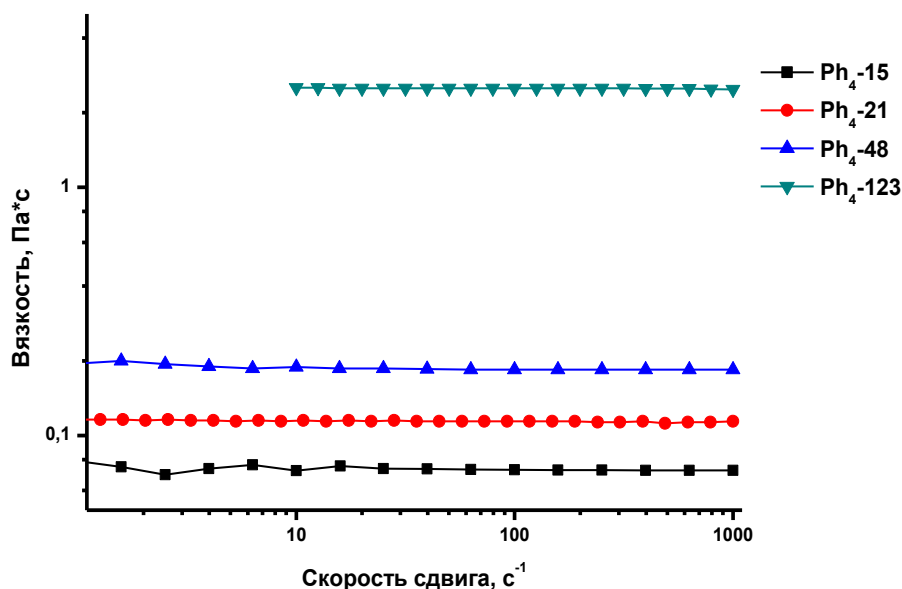


Рисунок 91 - Кривые течения для **Ph₄-15**, **Ph₄-21**, **Ph₄-48** и **Ph₄-123**.

Как видно из рисунка 91, вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютоновский характер течения. Также наблюдается общая тенденция увеличения вязкости с ростом длины ПДМС-луча, что обуславливается общим увеличением ММ ЗП.

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль.

На рисунке 92 показаны кривые течения для **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄-15**, отличающиеся органическим заместителем при атоме кремния и стереорегулярностью циклического составляющего, ядра, (полимеры **Ph^r₄-15** и **Ph₄-15**).

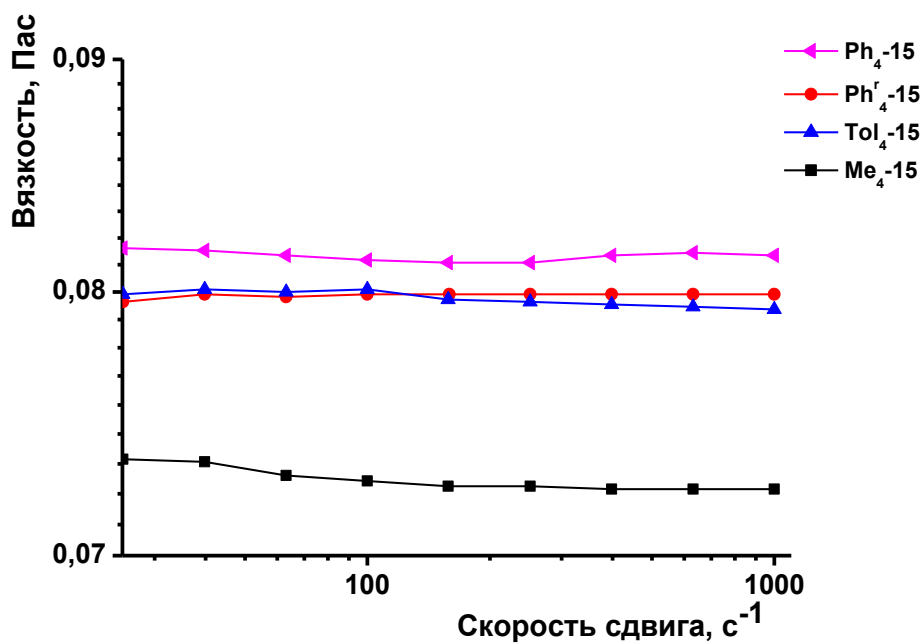


Рисунок 92 - Кривые течения **Ph^r₄-15**, **Me₄-15**, **Tol₄-15** и **Ph₄-15**

Как видно из рисунка 92, вязкость практически не зависит от скорости сдвига, что указывает на Ньютонский характер течения. Для полимеров **Tol₄-15**, **Ph₄-15** и **Ph^r₄-15** наблюдается близкие значения вязкости независимо от как стереорегулярности ядра (**Ph₄-15** и **Ph^r₄-15**), так и от органического заместителя при атоме Si в ядре (**Tol₄-15** и **Ph₄-15**), однако для полимера **Me₄-15** наблюдается меньшее значение вязкости, что по-видимому связано с уменьшением гидродинамического радиуса ядра при замене фенильных заместителей на существенно меньшие по объему метильные заместители.

Значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-17 кДж/моль.

Таким образом, значения величин вязкости **ЗП** в растворе указывает на более плотную упаковку макромолекулы по сравнению с линейным аналогом,

при этом влияние заместителей у атомов кремния в составе разветвляющего центра не проявляется. В блоке все обстоит несколько по-другому. Сравнение величин вязкости у **ЗП** отличающихся только типом заместителя в разветвляющем центре показывает, что **ЗП** «чувствует» ароматический заместитель.

3.6 Перспективы практического применения звездообразных ПДМС

В результате проведенного комплексного исследования свойств полученных полимеров, были определены, два основных фактора, которые предполагают возможные области их практического применения.

Первый фактор – это направленная, строго заданная архитектура макромолекулы полимера, которая контролируется (задается) центром ветвления. В результате такого контроля (в случае *цис*-структуры ядра) строение **ЗП** напоминает «Янус» - структуру, где по одну сторону цикла располагаются ПДМС-лучи (кремнийорганическая составляющая), по другую Me, Ph или Tol – заместители (органическая составляющая). Такая особенность макромолекулы может быть удобной для использования их в качестве модифицирующей добавки в покрытиях для придания гидрофобности и уменьшению коэффициента трения для эпоксидных покрытий, как было показано в статье [174].

Для исследования сегрегации звездообразного ПДМС на поверхности эпоксидного покрытия была получена серия пленок методом спинингования на кремниевые пластины, как без, так и с модификатором. Затем проводили холодное отверждение с последующей выдержкой в течение 5 суток. Для установления процесса сегрегации ПДМС на поверхности пленки, был проведен анализ методом РФЭС (Таблица 7).

Таблица 7 - Результаты количественного анализа методом РФЭС по спектрам высокого разрешения

Образец	Угол регистрации	Толщина покр., нм	C, ат.%	O, ат.%	N, ат.%	Si, ат.%
Эпоксидная смола (ЭС)	90°	10	58.6	23.4	6.8	11.1
ЭС + H ₂ O	90°	10	59.8	22.8	6.5	11.0
ЭС + силоксан	90°	10	71.5	19.6	0.2	8.7
ЭС + силоксан	60°	5	70.9	18.4	0.2	10.6
ЭС + силоксан + H ₂ O	90°	10	73.2	19.4	0.7	6.8
ЭС + силоксан + H ₂ O	60°	5	72.6	18.2	0.7	8.5

В результате исследования было подтверждено, что внешний слой покрытия “эпоксидная смола-силоксан” в основном состоит из модификатора (ПДМС), доля эпоксидной смолы при этом крайне мала (об этом говорит существенное уменьшение концентрации азота (в ~ 34 раза) в системе эпоксидная смола-силоксан по сравнению с чистой эпоксидной смолой).

Второй фактор – подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении значения $T_{ст}$ характерной для линейного аналога (Таблица 4). Таким образом, разветвленная структура и введение фенильных – фрагментов приводит к существенному увеличению температурного режима эксплуатации ПДМС жидкостей. Обычно для подавления процесса кристаллизации ПДМС в состав полимера вводится >8 мол. % сополимерных звеньев. Именно такая концентрация (инородных) звеньев получается при длине ПДМС-луча с $n = 15$. Но, благодаря звездообразной структуре макромолекулы, влияние циклического фрагмента распространяется и на ПДМС-лучи с $n = 21, 48$ и только в случае ПДМС-луча, содержащем 123 диметилсилоксановых звена, кристаллизация «возвращается». Таким образом, благодаря звездообразному строению полимерной макромолекулы происходит более чем четырехкратное снижение концентрации «модифицирующего звена». Следует также отметить и другой важный аспект, в случае полученных нами **ЗП** введение модифицирующего звена не приводит к изменению температуры стеклования (-123°C), в то время как в линейных сополимерах ПДМС наблюдается аддитивное увеличение этого важнейшего показателя.

В виду установленных особенностей свойств звездообразных ПДМС, направлениями их практического применения могут быть демпфирующие жидкости и смазочные материалы с широким температурным интервалом эксплуатации, намного превосходящие существующие композиции, особенно в низкотемпературном диапазоне. Эти применения особенно важны для развития аэрокосмической техники и освоения арктической зоны.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы ранее не описанные *цис*-тетра-*п*-толилциклотетрасилоксантетраол и три гидрид-содержащих арилсилсесквиоксановых макроцикла: *цис*-пента[фенил(диметилсилокси)]-циклопентасилоксан, *цис*-окта[фенил(диметилсилокси)]циклооктасилоксан и *цис*-тетра[*п*-толил(диметилсилокси)]циклотетрасилоксан.
2. Разработана единая схема синтеза новых звездообразных полидиметилсилоксановых полимеров со стереорегулярными циклическими силсесквиоксановыми ядрами. По этой схеме синтезировано и полностью охарактеризовано 12 звездообразных ПДМС с выходами 67-98%.
3. Изучено влияние размера фенилциклосилсесквиоксанового цикла на свойства образующихся **ЗП**. Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** с ростом числа лучей увеличивается, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 16-19 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что во всех случаях наблюдается полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей, значения температур стеклования во всех случаях составляет $\sim -124^{\circ}\text{C}$. Циклический разветвляющий центр подавляет процесс кристаллизации ПДМС-лучей при концентрациях в четыре раза более низких, по сравнению с известными модификаторами и не влияет на температуру стеклования.
4. Изучено влияние длины ПДМС-луча на свойства образующихся **ЗП** на примере *цис*-тетрафенилциклотетрасилсесквиоксанового разветвляющего ядра и ПДСМ-лучей, где $n = 15, 21, 48$ и 123 . Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** увеличивается пропорционально молекулярной массе, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне 15-17 кДж/моль. По данным ДСК установлено, что при длине луча $n = 15, 21$ и 48 происходит полное подавление процесса

кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении температуры стеклования на уровне $\sim -124^{\circ}\text{C}$ и только при выходе за эти границы звездообразные ПДМС проявляют склонность к кристаллизации ($n=123$).

5. Изучено влияние органического заместителя в циклической составляющей на свойства образующихся **ЗП** на основе *цис*-тетрасилсесквиоксанового ядра с различными органическими заместителями (Tol, Ph, Me) у атома кремния в цикле, имеющих ПДМС-лучи одинаковой длины ($n = 15$). Установлено, что полученные полимеры представляют собой Ньютоновские жидкости с плотной упаковкой макромолекулы. По данным реометрии в расплаве вязкость **ЗП** в случае ароматического заместителя выше, чем для полимера с метильным заместителем у атома кремния в цикле $0.81 \text{ Па}\cdot\text{с}$ и $0.73 \text{ Па}\cdot\text{с}$ соответственно, а значения энергии активации вязкого течения лежат в диапазоне $16-17 \text{ кДж/моль}$. По данным ДСК установлено, что происходит полное подавление процесса кристаллизации ПДМС-лучей при сохранении температуры стеклования на уровне $\sim -123^{\circ}\text{C}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Patil, R.A.** Star polymers: an overview / R.A. Patil, N.H. Aloorkar, A.S. Kulkarni, D.J. Ingale // *Int. J. Pharm. Sci. Nanotech.* –2012. –V. 5 –№ 2. –P. 1675 – 1684.
2. **Polymeropoulos, G.** 50th Anniversary perspective: polymers with complex architectures / G. Polymeropoulos, G. Zapsas, K. Ntetsikas, et al. // *Macromolecules.* –2017. –V. 50 –№ 4. –P. 1253 – 1290.
3. **Ren, J.M.** Star Polymers /J.M. Ren, T.G. McKenzie, Q. Fu, et al. // *Chemical Reviews.* –2016. –V. 116. –№ 12. – P. 6743 – 6836.
4. **Ye, C.** Precise synthesis of ABCDE star quintopolymers by combination of controlled polymerization and azide-alkyne cycloaddition reaction / C. Ye, G. Zhao, M. Zhang, J. Du, Y. Zhao // *Macromolecules.* –2012. –V. 45. –P. 7429 – 7439.
5. **Jesberger, M.** Hyperbranched polymers as scaffolds for multifunctional reversible addition-fragmentation chain-transfer agents: a route to polystyrene-core-polyesters and polystyrene-block-poly(butylacrylate)-core-polyesters / M. Jesberger, L. Barner, M.H. Stenzel et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2003. –V. 41. –№ 23. –P. 3847 – 3861.
6. **Hao, X.** Dendrimers as scaffolds for multifunctional reversible addition-fragmentation chain transfer agents: syntheses and polymerization / X. Hao et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2004. –V. 42. –№ 23. –P. 5877 – 5890.
7. **Hedrick, J.L.** Dendrimer-like star block and amphiphilic copolymers by combination of ring opening and atom transfer radical polymerization / J.L. Hedrick и др. // *Macromolecules.* –1998. –V.31. –№ 25. –P. 8691 – 8705.
8. **Haddleton, D.M.** Well-defined oligosaccharide-terminated polymers from living radical polymerization / D.M. Haddleton, K. Ohno // *Biomacromolecules.* –2000. – V. 1. –№ 2. –P. 152 – 156.

9. **Stenzel-Rosenbaum, M.H.** Synthesis of poly(styrene) star polymers grown from sucrose, glucose, and cyclodextrin cores via living radical polymerization mediated by a half-metallocene iron carbonyl complex / M.H. Stenzel-Rosenbaum, T.P. Davis, V. Chen, A.G. Fane // *Macromolecules*. –2001. –V. 34. –№ 16. –P. 5433 – 5438.
10. **Angot, S.** Living radical polymerization immobilized on wang resins: synthesis and harvest of narrow polydispersity poly(methacrylate)s / S. Angot, N. Ayres, S.A.F. Bon, D.M. Haddleton // *Macromolecules*. –2001. –V. 34. –№ 4. –P. 768 – 774.
11. **Barner, L.** Synthesis of core-shell poly(divinylbenzene) microspheres via reversible addition fragmentation chain transfer graft polymerization of styrene / L. Barner, C.E. Li, X. Hao et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2004. –V. 42. –№ 20. –P. 5067 – 5076.
12. **Muthukrishnan, S.** Synthesis and characterization of glycomethacrylate hybrid stars from silsesquioxane nanoparticles / S. Muthukrishnan, F. Plamper, H. Mori, A.H.E. Müller // *Macromolecules*. –2005. –V. 38. –№ 26. –P. 10631 – 10642.
13. **Gao, H.** Synthesis of star polymers by a new “core-first” method: sequential polymerization of cross-linker and monomer / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. –2008. –V. 41. –№ 4. –P. 1118 – 1125.
14. **Blencowe, A.** Core cross- linked star polymers via controlled radical polymerization / A. Blencowe, J.F. Tan, T.K. Goh, G.G. Qiao // *Polymer*. –2009. – V. 50. –№ 1. –P. 5 – 32.
15. **Ohno, K.** Synthesis of Well-defined cyclodextrin-core star polymers / K. Ohno, B. Wong, D.M. Haddleton // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2001. –V. 39. – № 13. –P. 2206 – 2214.
16. **Tunca, U.** Novel miktofunctional initiator for the preparation of an ABC-type miktoarm star polymer via a combination of controlled polymerization techniques /

U. Tunca, Z. Ozyurek, T. Erdogan, G. Hizal // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2004. –V. 42. –№ 17. –P. 4228 – 4236.

17. **Quirk, R.P.** Trifunctional organolithium initiator based on 1, 3, 5-tris(1-phenylethenyl)benzene. Synthesis of functionalized, three-armed star-branched polystyrenes / R.P. Quirk, Y. Tsai // *Macromolecules.* –1998. –V. 31. –P. 8016 – 8025.

18. **Theodosopoulos, G.V.** Trifunctional organolithium initiator for living anionic polymerization in hydrocarbon solvents in the absence of polar additives / G.V. Theodosopoulos, C.M. Hurley, J.W. Mays, G. Sakellariou, D. Baskaran // *Polym. Chem.* –2016. –V. 7. –P. 4090 – 4099.

19. **Knischka, R.** Functional poly(ethylene oxide) multiarm star polymers: core-first synthesis using hyperbranched polyglycerol initiators / R. Knischka, P.J. Lutz, A. Sunder, R. Mulhaupt, H. Frey // *Macromolecules.* –2000. –V. 33. –P. 315 – 320.

20. **Ueda, J.** Multifunctional initiators for the ruthenium-mediated living radical polymerization of methyl methacrylate: di- and trifunctional dichloroacetates for synthesis of multiarmed polymers / J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito, M. Sawamoto // *Macromolecules.* –1998. –V. 31. –P. 557 – 562.

21. **Matyjaszewski, K.** Synthesis and characterization of star polymers with varying arm number, length, and composition from organic and hybrid inorganic/organic multifunctional initiators / K. Matyjaszewski, P. Miller, J. Pyun, J. Kickelbick, S. Diamanti // *Macromolecules.* –1999. –V. 32. –P. 6526 – 6535.

22. **Moschogianni, P.** Multifunctional ATRP initiators: synthesis of four-arm star homopolymers of methyl methacrylate and graft copolymers of polystyrene and poly(*t*-butylmethacrylate) / P. Moschogianni, S. Pispas, N. Hadjichristidis // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2001. –V. 39. –P. 650 – 655.

23. **Hao, X.** Dendrimers as scaffolds for multifunctional reversible addition-fragmentation chain transfer agents: syntheses and polymerization / X. Hao // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2004. –V. 42. –P. 5877 – 5890.
24. **Zhao, J.** One-pot synthesis of linear- and three-arm star-tetrablock quarterpolymers via sequential metal-free ring-opening polymerization using a “catalyst switch” strategy / J. Zhao, D. Pahovnik, Y. Gnanou, N. Hadjichristidis // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2015. –V. 53. –P. 304 – 312.
25. **Costa, R.O.R.** Organic/inorganic nanocomposite star polymers via atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate using octafunctional silsesquioxane cores / R.O.R. Costa, W.L. Vasconcelos, R. Tamaki, R.M. Laine // *Macromolecules.* –2001. –V. 34. –№ 16. –P. 5398 – 5407.
26. **Pan, Q.** Star mesogen-jacketed liquid crystalline polymers with silsesquioxane core: synthesis and characterization / Q. Pan, L. Gao, X. Chen, X. Fan, Q. Zhou // *Macromolecules.* –2007. –V. 40. –№ 14. –P. 4887 – 4894.
27. **He, Z.** Synthesis of POSS-based star-shaped poly(ionicliquid)s and its application in supercritical CO₂ microcellular foaming of polystyrene / Z. He, M. Zhong, Y. Yang, C. Wu, J. Yang // *J. Polym. Res.* –2016. –V. 23. –№ 12. –P. 243.
28. **Asadul Hoque, M.** Amphiphilic liquid-crystalline 4-miktoarm star copolymers with a siloxane junction leading to cylindrically nanostructured templates for a siloxane-based nanodot array / M. Asadul Hoque, H. Komiyama, H. Nishiyama et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2015. –V. 54. –№ 9. –P. 1175 – 1188.
29. **Hurduc, N.** Synthesis and characterization of star and brush grafted polysiloxanes, obtained by atom transfer radical polymerization / N. Hurduc, V. Sandu, C. Ibanescu, I. Nor // *e-Polymers.* –2008. –V. 8. –№ 1.
30. **Cheesman, B.T.** Linear and star architecture methacrylate-functionalised PDMS / B.T. Cheesman, P.J. Gates, T.C. Castle, T. Cosgrove, S.W. Prescott // *Mater. Today Commun.* –2015. –V. 3. –P. 122 – 129.

31. **Grunlan, M.A.** Minimally adhesive polymer surfaces prepared from star oligosiloxanes and star oligofluorosiloxanes / M.A. Grunlan, N.S. Lee, F. Mansfeld et al. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2006. –V. 44. –№ 8. –P. 2551 – 2566.
32. **Cai, G.** Synthesis of terminal Si–H irregular tetra-branched star polysiloxanes. Pt-catalyzed hydrosilylation with unsaturated epoxides. Polysiloxane films by photo-acid catalyzed crosslinking / G. Cai, W. P. Weber // *Polymer.* –2004. –V. 45. –№ 9. –P. 2941 – 2948.
33. **Василенко, Н.Г.** Синтез полилитиевых производных карбосилановых полимеров / Н.Г. Василенко, Е.В. Гетманова, В.Д. Мякушев и др.// *Высокомолекулярные соединения серия А.* –1997. –Т. 39. –№ 9. –С. 1449 – 1455.
34. **Vasilenko, N.G.** Preparation of multi-arm star polymers with polyolithiated carbosilane dendrimers / N.G. Vasilenko, E.A. Rebrov, A.M. Muzafarov et al. // *Macromol. Chem. Phys.* –1998. –V. 199 –№ 5 –P. 889 – 895.
35. **Novozhilov, O.V.** Structuring of star-like multiarm polydimethylsiloxanes / O.V. Novozhilov, N.G. Vasilenko, M. I. Buzin et al. // *Russ. Chem. Bull.* -2011. -V. 60. -№ 5. –P. 1019 – 1021.
36. **Mukherjee, S.** Oximes as reversible links in polymer chemistry: dynamic macromolecular stars / S. Mukherjee, A.P. Bapat, M.R. Hill, B.S. Sumerlin // *Polym. Chem.* –2014. –V. 5. –№ 24. –P. 6923 – 6931.
37. **Zhang, Z.H.** Redox-responsive, core cross-linked polyester micelles / Z.H. Zhang // *ACS Macro. Lett.* –2013. –V. 2. –№ 1. –P. 40 – 44.
38. **Bapat, A.P.** Dynamic-covalent nanostructures prepared by Diels-Alder reactions of styrene-maleic anhydride-derived copolymers obtained by one-step cascade block copolymerization / A.P. Bapat, J.G. Ray, D.A. Savin et al. // *Polym. Chem.* –2012. –V. 3. –№ 11. –P. 3112 – 3120.

39. **Bapat, A.P.** Redox-responsive dynamic-covalent assemblies: stars and miktoarm stars / A.P. Bapat, J.G. Ray, D.A. Savin, B.S. Sumerlin // *Macromolecules*. –2013. –V. 46. –№ 6. –P. 2188 – 2198.
40. **Jackson, A.W.** Ph triggered self-assembly of core cross-linked star polymers possessing thermoresponsive cores / A.W. Jackson, D.A. Fulton // *Chem. Commun.* –2011. –V. 47 –№ 24. –P. 6807 – 6809.
41. **Li, W.** Star polymers via cross-linking amphiphilic macroinitiators by ARGET ATRP in aqueous media / W. Li, K. Matyjaszewski // *J. Am. Chem. Soc.* –2009. –V. 131. –№ 30. –P. 10378 – 10379.
42. **Spiniello, M.** Synthesis and characterization of fluorescently labeled core cross-linked star polymers / M. Spiniello, A. Blencowe, G.G. Qiao // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* –2008. –V. 46. –№ 7. –P. 2422 – 2432.
43. **Sulistio, A.** Star polymers composed entirely of amino acid building blocks: a route towards stereospecific, biodegradable and hierarchically functionalized stars / A. Sulistio, A. Widjaya, A. Blencowe, X. Zhang, G. Qiao // *Chem. Commun.* – 2011. –V. 47. –№ 4. –P. 1151 – 1153.
44. **Terashima, T.** Star-polymer-catalyzed living radical polymerization: microgel-core reaction vessel by tandem catalyst interchange / T. Terashima, A. Nomura, M. Ito, M. Ouchi, M. Sawamoto // *Angew. Chem.* –2011. –V. 123. –№ 34. –P. 8038 – 8041.
45. **Helms, B.** One-pot reaction cascades using star polymers with core-confined catalysts / B. Helms, S.J. Guillaudeu, Y. Xie et al. // *Angew. Chem.* –2005. –V. 117. –№ 39. –P. 6542 – 6545.
46. **Gao, H.** Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: from stars to gels / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* –2009. –V. 34. –№ 4. –P. 317 – 350.

47. **Shibata, T.** Quantitative synthesis of star-shaped poly(vinylether)s with a narrow molecular weight distribution by living cationic polymerization / T. Shibata, S. Kanaoka, S. Aoshima // *J. Am. Chem. Soc.* –2006. –V. 128. –№ 23. –P. 7497 – 7504.
48. **Eschwey, H.** Star polymers from styrene and divinylbenzene / H. Eschwey, W. Burchard // *Polymer.* –1975. –V. 16 –P. 180 – 184.
49. **Tsitsilianis, C.** Synthesis and characterization of hetero-arm star copolymers / C. Tsitsilianis, P. Chaumont, P. Rempp // *Makromol. Chem.* –1990. –V. 191. –P. 2319 – 2328.
50. **Tsitsilianis, C.** Hetero-arm star copolymers with potentially ionogenic branches / C. Tsitsilianis, S. Graff, P. Rempp // *Eur. Polym. J.* –1991. –V. 27. –P. 243 – 246.
51. **Tsitsilianis, C.** Core-first synthesis of star polymers with potentially ionogenic branches / C. Tsitsilianis, P.J. Lutz, S. Graff, J.P. Lamps, P. Rempp // *Macromolecules* –1991. –V. 24. –P. 5897 – 5902.
52. **Rein, D.** Recent developments in the field of star-shaped polymers / D. Rein, P. Rempp, P.J. Lutz // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* –1993. –V. 67. –P. 237 – 249.
53. **Tsitsilianis, C.** Amphiphilic heteroarm star copolymers of polystyrene and poly(ethyleneoxide) / C. Tsitsilianis, D. Papanagopoulos, P.J. Lutz // *Polymer.* – 1995. –V. 36 –P. 3745 – 3752.
54. **Tsitsilianis, C.** Poly(2-vinylpyridine)-based star- shaped polymers. Synthesis of heteroarm star (A_nB_n) and star-block $(AB)_n$ copolymers / C. Tsitsilianis, D. Voulgaris // *Macromol. Chem. Phys.* –1997. –V. 198. –P. 997 – 1007.
55. **Tezuka, Y.** Tailored synthesis of star and network poly(dimethylsiloxane)s through electrostatic self-assembly and subsequent covalent fixation of telechelics having cyclic onium salt groups / Y. Tezuka, T. Iwase, T. Shiomi // *Macromolecules.* –1997. –№ 18. –P. 5220 – 5226.

56. **Василенко, Н.Г.** Синтез полидиметилсилоксановых макромономеров / Н.Г. Василенко, Е.А. Черникова, В.Д. Мякушев, М. Moeller, А.М. Музафаров // Доклады академии наук. –2003. –Т. 388. –№ 5. –С. 1 – 5.
57. **Черникова, Е.А.** Синтез функциональных полимакрономеров с силоксановой основной цепью / Е.А. Черникова, Н.Г. Василенко, В.Д. Мякушев, А.М. Музафаров // Высокомолекулярные соединения серия А. – 2004. –Т. 46. –№ 3. –С. 1 – 10.
58. **Schmidt, B.V.K. J.** Supramolecular three-armed star polymers via cyclodextrin host-guest self-assembly / B.V.K. J. Schmidt, T. Rudolph, M. Hetzer et al. // Polym. Chem. –2012. –V. 3. –№ 11. –P. 3139 – 3145.
59. **Dürr, C.J.** Mild and efficient modular synthesis of poly(acrylonitrile-co-butadiene) block and mikroarm star copolymer architectures / C.J. Dürr, L. Hlalele, A. Kaiser, S. Brandau, C. Barner-Kowollik // Macromolecules. –2013. –V. 46. –№ 1. –P. 49 – 62.
60. **Georgopoulos, P.** Synthesis, molecular characterization and self-assembly of $(PS-b-PDMS)_n$ type linear ($n = 1, 2$) and star ($n = 3, 4$) block copolymers / P. Georgopoulos, T.-Y. Lo, R.-M. Ho, A. Avgeropoulos // Polymer Chemistry. –2017. –V. 8. –№ 5. –P. 843 – 850.
61. **Hadjichristidis, N.** Synthesis and solution properties of linear, four-branched, and six-branched star polyisoprenes / N. Hadjichristidis, J. Roovers // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. –1974. –V. 12. –P. 2521 – 2533.
62. **Hadjichristidis, N.** Star-branched polymers. 1. The synthesis of star polyisoprenes using octa-and dodecachlorosilanes as linking agents / N. Hadjichristidis, A. Guyot, L.J. Fetters // Macromolecules. –1978. –V. 11. –P. 668 – 672.

63. **Hadjichristidis, N.** Star-branched polymers. 4. Synthesis of 18-arm polyisoprenes / N. Hadjichristidis, L.J. Fetters // *Macromolecules*. –1980. –V. 13. –P. 191 – 193.
64. **Bauer, B.J.** Star-branched polymers. 5. The theta temperature depression for 8- and 12-arm polyisoprenes in dioxane / B.J. Bauer, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters, J. Roovers // *J. Am. Chem. Soc.* –1980. –V. 102. –P. 2410 – 2413.
65. **Roovers, J.** Analysis and dilute solution properties of 12- and 18-arm-star polystyrenes / J. Roovers, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters // *Macromolecules*. –1983. –V. 16. –P. 214 – 220.
66. **Roovers, J.** Regular star polymers with 64 and 128 arms. Models for polymeric micelles / J. Roovers, L.L. Zhou, P.M. Toporowski et al. // *Macromolecules*. –1993. –V. 26. –P. 4324 – 4331.
67. **Roovers, J.** Synthesis and characterization of multiarm star polybutadienes / J. Roovers, P.M. Toporowski, J. Martin // *Macromolecules*. –1989. –V. 22. –P. 1897 – 1903.
68. **Pennisi, R.W.** Preparation of asymmetric three-arm polybutadiene and polystyrene stars / R.W. Pennisi, L.J. Fetters // *Macromolecules*. –1988. –V. 21. –P. 1094 – 1099.
69. **Tselikas, Y.** Architecturally-induced tricontinuous cubic morphology in compositionally symmetric miktoarm star-block copolymers / Y. Tselikas, N. Hadjichristidis, R.L. Lescanec et al. // *Macromolecules*. –1996. –V. 29. –P. 3390 – 3396.
70. **Bates, F.S.** Block Copolymers—Designer Soft Materials / F.S. Bates, G.H. Fredrickson // *Phys. Today*. –1999. –V. 52 –P. 32 – 38.
71. **Riess, G.** New morphologies in rubber-modified polymers / G. Riess, M. Schlienger, S. Marti // *J. Macromol. Sci., Polym. Phys. Ed.* –1980 –V. 17. –P. 355 – 374.

72. **Arai, K.** Poly(styrene-b-butadiene-b-4-vinylpyridine) three-block polymers. Synthesis, characterization, morphology, and mechanical properties / K. Arai, T. Kotaka, Y. Kitano, K. Yoshimura // *Macromolecules*. –1980. –V. 13. –P. 1670 – 1678.
73. **Kudose, I.** Morphological and viscoelastic properties of poly(styrene-b-butadiene-b-4-vinylpyridine) three-block polymers of the ABC type / I. Kudose, T. Kotaka // *Macromolecules*. –1984. –V. 17. –P. 2325 – 2332.
74. **Matsushita, Y.** Preparation and morphological properties of a triblock copolymer of the ABC type // Y. Matsushita, H. Choshi, T. Fujimoto, M. Nagasawa // *Macromolecules*. –1980. –V. 13. –P. 1053 – 1058.
75. **Shibayama, M.** Microdomain structure of an ABC-type triblock polymer of polystyrene-poly[(4-vinylbenzyl)dimethylamine]-polyisoprene cast from solutions / M. Shibayama, H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai // *Macromolecules*. –1982. –V. 15. –P. 274 – 280.
76. **Mogi, Y.** Superlattice structures in morphologies of the ABC triblock copolymers / Y. Mogi, M. Nomura, H. Kotsuji et al. // *Macromolecules*. –1994. –V. 27. –P. 6755 – 6760.
77. **Gido, S.P.** Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer / S.P. Gido, D.W. Schwark, E.L. Thomas, M.C. Goncalves // *Macromolecules*. –1993. –V. 26. –P. 2636 – 2640.
78. **Stadler, R.** Morphology and thermodynamics of symmetric poly(a-block-b-block-c) triblock copolymers / R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann et al. // *Macromolecules*. –1995. –V. 28. –P. 3080 – 3097.
79. **Breiner, U.** Cylindrical morphologies in asymmetric ABC triblock copolymers / U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler // *Macromol. Chem. Phys.* –1997. –V. 198. –P. 1051 – 1083.

80. **Breiner, U.** Spheres on spheres - A novel spherical multiphase morphology in polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(methylmethacrylate) triblock copolymers / U. Breiner, U. Krappe, T. Jakob, V. Abetz, R. Stadler // *Polym. Bull.* –1998. –V. 40. –P. 219 – 226.
81. **Breiner, U.** Evolution of the “knitting pattern” morphology in ABC triblock copolymers / U. Breiner, U. Krappe, R. Stadler // *Macromol. Rapid Commun.* – 1996. –V. 17. –P. 567 – 575.
82. **Breiner, U.** Structural characterization of the “Knitting Pattern” in polystyrene-block-poly(ethylene-co-butylene)-block-poly(methyl methacrylate) triblock copolymers / U. Breiner, U. Krappe, E.L. Thomas, R. Stadler // *Macromolecules.* – 1998. –V. 31. –P. 135 – 141.
83. **Neumann, C.** Morphology, dynamic mechanical properties, and phase behavior of abc-triblock copolymers with two semicompatible elastomer blocks / C. Neumann, D.R. Loveday, V. Abetz, R. Stadler // *Macromolecules.* –1998. –V. 31. – P. 2493 – 2500.
84. **Goldacker, T.** Non-centrosymmetric superlattices in block copolymer blends / T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Ya. Erukhimovich, L. Leibler // *Nature.* –1999. –V. 398. –P. 137 – 139.
85. **Goldacker, T.** A new way to the “knitting pattern” via blending of ABC triblock copolymers / T. Goldacker, V. Abetz // *Macromol. Rapid Commun.* –1999. –V. 20. –P. 415 – 418.
86. **Goldacker, T.** Core-shell cylinders and core-shell gyroid morphologies via blending of lamellar ABC triblock and BC diblock copolymers / T. Goldacker, V. Abetz // *Macromolecules.* –1999. –V. 32. –P. 5165 – 5167.
87. **Huckstadt, H.** Synthesis and morphology of ABC heteroarm star terpolymers of polystyrene, polybutadiene and poly(2- vinylpyridine) / H. Huckstadt, A. Gopfert, V. Abetz // *Macromol. Chem. Phys.* –2000. –V. 201. –P. 296 – 307.

88. **Chojnowski, J.** Synthesis of branched polysiloxanes with controlled branching and functionalization by anionic ring-opening polymerization / J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak, M. Ścibiorek, K. Różga-Wijas // *Macromolecules*. –2003. – V. 36. –№ 11. –P. 3890 – 3897.
89. **Cypryk, M.** Soluble polysiloxane-supported palladium catalysts for the Mizoroki–Heck reaction / M. Cypryk, P. Pospiech, K. Strzelec, K. Wąsikowska, J.W. Sobczak // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. –2010. –V. 319. –№ 1 – 2. –P. 30 – 38.
90. **Dickstein, W.H.** Telechelic star poly(dimethylsiloxane)s of highly defined structure / W.H. Dickstein, C.P. Lillya // *Macromolecules*. –1989. –V. 22. –№ 10. – P. 3886 – 3888.
91. **Dickstein, W.H.** Blocked-amine functional initiator for anionic polymerization / W.H. Dickstein, C.P. Lillya // *Macromolecules*. –1989. –V. 22. –№ 10. –P. 3882 – 3885.
92. **Oulad Hammouch, S.** Contribution to a better knowledge of the crosslinking reaction of polydimethylsiloxane (PDMS) by end-linking: the formation of star-branched PDMS by the hydrosilylation reaction / S. Oulad Hammouch, G.J. Beinert, J. Herz // *Polymer*. –1996. –V. 37. –№ 15. –P. 3353 – 3360.
93. **Kang, Y.** Ionic conductivity and electrochemical properties of cross-linked solid polymer electrolyte using star-shaped siloxane acrylate / Y. Kang, J. Lee, J. Lee, C. Lee // *J. Power Sources*. –2007. –V. 165. –№ 1. –P. 92 – 96.
94. **Uner, A.** Synthesis, characterization and surface properties of star-shaped polymeric surfactants with polyhedral oligomeric silsesquioxane core / A. Uner, E. Doganci, M.A. Tasdelen, F. Yilmaz, A.G. Gürek // *Polym. Int.* –2017. –V. 66. –№ 11. –P. 1610 – 1616.

95. **Zhang, Q.** Cyclodextrin-centred star polymers synthesized via a combination of thiol-ene click and ring opening polymerization / Q. Zhang, G.-Z. Li, C.R. Becer, D.M. Haddleton // *Chem. Commun.* –2012. –V. 48. –№ 65. –P. 8063 – 8065.
96. **Bender, J.L.** Site-isolated luminescent europium complexes with polyester macroligands: metal-centered heteroarm stars and nanoscale assemblies with labile block junctions / J.L. Bender, P.S. Corbin, C.L. Fraser et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. –V. 124. –№ 29. –P. 8526 – 8527.
97. **Altintas, O.** Constructing star polymers via modular ligation strategies / O. Altintas, A.P. Vogt, C. Barner-Kowollik, U. Tunca // *Polym. Chem.* –2012. –V. 3. –№ 1. –P. 34 – 45.
98. **Khanna, K.** Designing miktoarm polymers using a combination of "click" reactions in sequence with ring-opening polymerization / K. Khanna, S. Varshney, A. Kakkar // *Macromolecules.* –2010. –V. 43 –№ 13. –P. 5688 – 5698.
99. **Inglis, A.J.** Well-defined star shaped polymer-fullerene hybrids via click chemistry / A.J. Inglis, P. Pierrat, T. Muller, S. Brase, C. Barner-Kowollik // *Soft Matter.* –2010. –V. 6. –№ 1. –P. 82 – 84.
100. **Quirk, R.P.** Anionic synthesis of polystyrene and polybutadiene heteroarm star polymers / R.P. Quirk, B. Lee // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* –1992. –V. 53. –P. 201 – 210.
101. **Quirk, R.P.** Anionic synthesis of ω -1,1-diphenylethylene- terminated polystyrene macromonomers. Rational synthesis of ABC hetero three-armed-star-branched polymers / R.P. Quirk, T. Yoo // *Polym. Bull.* 1993. –V. 31. –P. 29 – 36.
102. **Zhao, Y.** Synthesis of functionalized asymmetric star polymers containing conductive polyacetylene segments by living anionic polymerization / Y. Zhao, T. Higashihara, K. Sugiyama, A. Hirao // *J. Am. Chem. Soc.* –2005. –V. 127. –P. 14158 – 14159.

103. **Sioula, S.** Novel 2-dimensionally periodic non-constant mean curvature morphologies of 3-miktoarm star terpolymers of styrene, isoprene, and methylmethacrylate / S. Sioula, N. Hadjichristidis, E.L. Thomas // *Macromolecules*. –1998. –V. 31. –P. 5272 – 5277.
104. **Hirao, A.** Precise syntheses of chain-multi-functionalized polymers, star-branched polymers, star-linear block polymers, densely branched polymers, and dendritic branched polymers based on iterative approach using functionalized 1,1-diphenylethylene derivatives / A. Hirao, M. Hayashi, S. Loykulnat et al. // *Prog. Polym. Sci.* –2005. –V. 30. –P. 111 – 182.
105. **Ito, S.** Successive synthesis of well-defined multiarmed miktoarm star polymers by iterative methodology using living anionic polymerization / S. Ito, R. Goseki, T. Ishizone, A. Hirao // *Eur. Polym. J.* –2013. –V. 49. –P. 2545 – 2566.
106. **Higashihara, T.** Combining living anionic polymerization with branching reactions in an iterative fashion to design branched polymers / T. Higashihara, H.S. Yoo, M. Hayashi, A. Hirao // *Macromol. Rapid Commun.* –2010. –V. 31. –P. 1031 – 1059.
107. **Hirao, A.** Advances in living anionic polymerization: from functional monomers, polymerization systems, to macromolecular architectures / A. Hirao, R. Goseki, T. Ishizone // *Macromolecules*. –2014. –V. 47. –P. 1883 – 1905.
108. **Omura, N.** Synthesis, characterization, and properties of stars consisting of many polyisobutylene arms radiating from a core of condensed cyclosiloxanes / N. Omura, J.P. Kennedy // *Macromolecules*. –1997. –V. 30. –№ 11. –P. 3204 – 3214.
109. **Gao, H.** Modular approaches to star and miktoarm star polymers by ATRP of cross-linkers / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Macromol. Symp.* –2010. –V. 291 – 292 –№ 1. –P. 12 – 16.

110. **Ren, J.M.** Synthetic strategies towards well-defined complex polymeric architectures through covalent chemistry / J.M. Ren, G.G. Qiao // *Chem. Ing. Tech.* –2014. –V. 86 –№ 12. –P. 2195 – 2214.
111. **Shi, W.** Toward strong thermoplastic elastomers with asymmetric miktoarm block copolymer architecture / W. Shi // *Macromolecules.* –2014. –V. 47. –P. 2037 – 2043.
112. **Mark, J.E.** Some interesting things about polysiloxanes / J.E. Mark // *Acc. Chem. Res.* –2004. –V. 37. –№ 12. –P. 946 – 953.
113. **Yoda, R.** Elastomers for biomedical applications / R. Yoda // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* –1998. –V. 9. –P. 561 – 626.
114. **Hron, P.** Hydrophilisation of silicone rubber for medical applications / P. Hron // *Polym. Int.* –2003. –V. 52. –P. 1531 – 1539.
115. **Chernyy, S.** Bulk and surface morphologies of ABC Miktoarm star terpolymers composed of PDMS, PI, and PMMA arms / S. Chernyy, J. Judas, K. Kirkensgaard et al. // *Macromolecules.* –2018. –V. 51. –№ 3. –P. 1041 – 1051.
116. **Minehara, H.** Branched block copolymers for tuning of morphology and feature size in thin film nanolithography / H. Minehara, L.M. Pitet, S. Kim et al. // *Macromolecules.* –2016. –V. 49. –№ 6. –P. 2318 –2326.
117. **Fragouli, P.G.** Synthesis and characterization of model 3-miktoarm star copolymers of poly(dimethylsiloxane) and poly(2-vinylpyridine) / P.G. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, T. Sakurai, A. Hirao // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* – 2005. –V. 44. –№ 1. –P. 614 – 619.
118. **Ganicz, T.** Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes / T. Ganicz, T. Pakula, W. Fortuniak, E. Białecka-Florjańczyk // *Polymer.* –2005. –V. 46. –№ 25. –P. 11380 – 11388.

119. **Gnanasekaran, D.** Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS), POSS nanocomposites and their applications: a review / D. Gnanasekaran, K. Madhavan, B.S.R. Reddy // *J. Sci. Ind. Res.* –2009. –V. 68. –P. 437 – 464.
120. **Loy, D.A.** Nanostructure in polysilsesquioxanes / D.A. Loy, J.H. Small, K.J. Shea // *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*. –2005. –V. 46. –P. 61.
121. **Zhang, W.A.** Architecture, self-assembly and properties of well-defined hybrid polymers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / W.A. Zhang, A.H.E. Muller // *Prog. Polym. Sci.* –2013. –V. 38. –P. 1121 – 1162.
122. **Tanaka, K.** Advanced functional materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) / K. Tanaka, Y. Chujo // *J. Mater. Chem.* –2013. –V. 22. –P. 1733 – 1746.
123. **Tanaka, K.** Structure–property relationship of octa-substituted POSS in thermal and mechanical reinforcements of conventional polymers / K. Tanaka, S. Adachi, Y. Chujo // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* –2009. –V. 47. –P. 5690 – 5697.
124. **Wu, J.** POSS polymers: physical properties and biomaterials applications / J. Wu, P.T. Mather // *Polym. Rev.* –2009. –V. 49. –P. 25 – 63.
125. **Yu, Z.-W.** Synthesis and characterization of silsesquioxane-cored star-shaped hybrid polymer via “grafting from” RAFT polymerization / Z.-W. Yu, S.-X. Gao, K. Xu et al. // *Chin. Chem. Lett.* –2016. –V. 27. – № 11. –P. 1696 – 1700.
126. **Sheiko, S.S.** Cylindrical molecular brushes: synthesis, characterization, and properties / S.S. Sheiko, B.S. Sumerlin, K. Matyjaszewski // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. –V. 33. –P. 759 – 785.
127. **Jin, P.-F.** Janus [3:5] Polystyrene–polydimethylsiloxane star polymers with a cubic core / P.-F. Jin, Y. Shao, G.-Z. Yin et al. // *Macromolecules.* –2018. –V. 51. – № 2. –P. 419 – 427.

128. **Hadjichristidis, N.** Polymers with complex architecture by living anionic polymerization / N. Hadjichristidis, M.Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou // Chem. Rev. -2001. –V. 101. –P. 3747 – 3792.
129. **Tikhonov, P.A.** Multiarm star polymers. Fundamental aspects. A review / P.A. Tikhonov, N.G. Vasilenko, A.M. Muzafarov // Doklady Chemistry. –2021. –V. 496. –P. 1 – 17.
130. **Voronina, N.V.** Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle / N.V. Voronina, I.B. Meshkov, V.D. Myakushev et al. // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. –2010. –V. 48. –P. 4310 – 4322.
131. **Muzafarov, A.M.** From the discovery of sodiumoxyorganoalkoxysilanes to the organosilicon dendrimers and back / A.M. Muzafarov, E.A. Rebrov // J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. –2008. –V. 46. –P. 4935 – 4948.
132. **Tikhonov, P.A.** Multiarm star-shaped polydimethylsiloxanes with a dendritic branching center / P.A. Tikhonov, N.G. Vasilenko, M.O. Gallyamov et al. // Molecules. –2021. –V. 26. –P. 3280.
133. **Tikhonov, P.A.** Synthesis and rheological properties of star-shaped polydimethylsiloxanes based on carbosilane dendrimers / P.A. Tikhonov, N.G. Vasilenko, G.V. Cherkaev et al. // Mendeleev Commun. –2019. –V. 29. –P. 625 – 627.
134. **Gordon, A.J.** The Chemist's Companion Wiley and Sons / A.J. Gordon, R.A. Ford // New York. –1972. –C. 429 – 436.
135. **Shchegolikhina, O.I.** *cis*-Tetra[(organo)(trimethylsiloxy)]cyclotetrasiloxanes: synthesis and mesomorphic properties / O.I. Shchegolikhina, Yu.A. Pozdnyakova, A.A. Chetverikov et al. Matukhina // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. –2007. – V. 56. – P. 83 – 90.

136. **Pozdniakova, Yu.A.** Synthesis and structure of sodium phenylsiloxanolate / Yu.A. Pozdniakova, O.I. Shchegolikhina, B. Herrshaft, N. Auner, D. Katsoulis // *Organometallics*. –2000. –V. 19. –P. 1077 – 1082.
137. **Anisimov, A.A.** Sodium *cis*-tetratolylcyclotetrasiloxanolate and *cis*-tritolylcyclotrisiloxanolate: synthesis, structure and their mutual transformations / A.A. Anisimov, P.V. Zhemchugova, S.A. Milenin et al. // *J. Organomet. Chem.* – 2016. –V. 823. –P. 103 – 111.
138. **Pashchenko, V.** Synthesis, structure and magnetic properties of a novel linear Cu^{II}-trimer complex / V. Pashchenko, B. Brendel, B. Wolf // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. –V. 22. –P. 4617 – 1625.
139. **Shchegolikhina, O.I.** Synthesis and properties of stereoregular cyclic polysilanol: *cis*-[PhSi(O)OH]₄, *cis*-[PhSi(O)OH]₆ and *tris-cis-tris-trans*-[PhSi(O)OH]₁₂ / O.I. Shchegolikhina, Y.A. Pozdnyakova, Y.A. Molodtsova et al. // *Inorg. Chem.* –2002. –V. 41. –P. 6892 – 6904.
140. **Vysochinskaya (Dyuzhikova), Y.S.** New all-*cis*-tetra(*p*-tolyl)cyclotetrasiloxanetetraol and its functionalization / Y.S. Vysochinskaya, A.A. Anisimov, S.A. Milenin et al. // *Mendeleev Commun.* –2018. –V. 28. –P. 418 – 420.
141. **Anisimov, A.A.** Convenient synthesis of new Si-H and Si-Vinyl functionalized stereospecific 8-, 12- and 24-membered cyclosiloxanes / A.A. Anisimov, Y.N. Kononevich, M.I. Buzin et al. Muzafarov // *Macroheterocycles*. –2016. – V. 9. – № 4. –P. 442 – 452.
142. **Vysochinskaya (Dyuzhikova), Y.S.** Star-shaped siloxane polymers with various cyclic cores: synthesis and properties / Y.S. Vysochinskaya, A.A. Anisimov, A.S. Peregudov et al. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* –2019. –V. 57. –P. 1233 – 1246.

143. **Zhang, C.** Hydrosilylation of allyl alcohol with $[\text{HSiMe}_2\text{OSiO}_{1.5}]_8$: octa(3-hydroxypropyldimethylsiloxy)octasilsesquioxane and its octamethacrylate derivative as potential precursors to hybrid nanocomposites / C. Zhang, R.M. Laine // J. Am. Chem. Soc. –2000. –V. 122. –P. 6979 – 6988.
144. **Щеголихина, О.И.** Необычные каркасные цилиндрические циклогексасилоксаноляты никеля. Синтез и структура / О.И. Щеголихина, А.А. Жданов, В.А. Игонин и др. // Металлоорганическая химия. –1991. – № 4. –С. 74 – 84.
145. **Игонин, В.А.** Структура сэндвичевых комплексов никеля с макроциклическими 12-членными *цис*-гексафенилциклогексасилоксанолятными лигандами / В.А. Игонин, С.В. Линдеман, К.А. Потехин и др. // Металлоорганическая химия. –1991. – Т. 4. – С. 790 – 798.
146. **Игонин, В.И.** Структура комплексов меди с макроциклическими органосилоксанолятными лигандами / В.И. Игонин, С.В. Линдеман, Ю.Т. Стручков и др. // Металлоорганическая химия. –1991. – Т. 4. – С. 1355 – 1362.
147. **Igonin, V.A.** Novel class of transition metal coordination compounds with macrocyclic organosiloxanolate ligands, their synthesis and crystals structure / V.A. Igonin, O.I. Shchegolikhina, S.V. Lindeman et al.// J. Organomet. Chem. –1992. – V. 423. – P. 351 – 360.
148. **Игонин, В.А.** Кристаллическая структура сэндвичевого комплекса Ln^{3+} на основе 8-звенных макроциклических силоксанолятных лигандов / В.А. Игонин, С.В. Линдеман, Ю.Т. Стручков и др. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. – 1993. – № 1. – С. 184 – 189.
149. **Игонин, В.А.** Кристаллическая структура сэндвичевых комплексов Nd, Gd и Dy на основе 8-звенных макроциклических фенилсилоксанолятных лигандов / В.А. Игонин, С.В. Линдеман, Ю.Т. Стручков и др. // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. –1993. –№ 1. –С. 193 – 198.

150. **Kuznetsov, V.L.** Polyhedral silsesquioxanes as precursors of tailor-made heterogeneous catalyst centers / V.L. Kuznetsov, G.L. Elizarova, L.G. Matvienko et al. // *J. Organomet. Chem.* –1994. –V. 475. –P. 65 – 72.
151. **Gavioli, G.** Bimetallic siloxane cluster of higher valent transition metals: $\text{Na}\{[\mu_6\text{-cyclo}(\text{PhSiO}_2)_6]_2\text{Co}_2\text{Ni}_4(\mu_6\text{-Cl})\}$ / G. Gavioli, R. Battistuzzi, P. Santi et al. // *J. Organomet. Chem.* –1995. –V. 485. –P. 257 – 266.
152. **Cornia, A.** Molecular-based magnets: ferro- and antiferromagnetic interaction in nickel (II) cyclohexasiloxanolate sandwich complexes / A. Cornia, A. Fabretti, D. Gatteschi et al. // *Inorg. Chem.* –1995. –V. 34. –P. 5383 – 5387.
153. **Rentschler, E.** Molecule-based magnets: ferro- and antiferro-magnetic interactions in copper (II) - polyorganosiloxanolate clusters / E. Rentschler, D. Gatteschi, A. Cornia et al. *Zhdanov // Inorg. Chem.* –1996. –V. 35. –P. 4427 – 4431.
154. **Shchegolikhina, O.I.** Cyclosiloxane sandwich complexes of lanthanide metal: $\text{Na}_6\{[(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_2)_8]_2\text{Nd}_4(\mu_4\text{-O})\}$ / O.I. Shchegolikhina, Yu.A. Pozdniakova, S.V. Lindeman et al. // *J. Organomet. Chem.* –1996. –V. 514. –P. 29 – 36.
155. **Lindeman, S.V.** Hexakis(dimethylformamide)bis(hexaphenylcyclosiloxanolato)hexacopper (II) dimethylformamide solvate / S.V. Lindeman, O.I. Shchegolikhina, Y.A. Molodtsova, A.A. Zhdanov // *Acta Cryst.* –1997. –V. 53. –P. 305 – 309.
156. **Zucchi, C.** Bimetallic cyclooligosiloxanolate complexes of copper and nickel / C. Zucchi, M. Mattioli, A. Cornia et al. // *Inorg. Chim. Acta.* –1998. –V. 280. –P. 282 – 287.
157. **Cornia, A.** Heterobimetallic cyclosiloxanolate sandwich cluster: $\text{Na}\{[\eta_6\text{-cyclo}(\text{PhSiO}_2)_6]_2[\text{Fe}(\text{OR})_2\text{Ni}_4(\mu_6\text{-Cl})]\}$ (R= H, Me) / A. Cornia, A.C. Fabretti, G. Gavioli et al. // *J. Clust. Sci.* –1998. –V. 9. –№. 3. –P. 295 – 319.

158. **Molodtsova, Yu.A.** A new approach to the synthesis of cage-like metallasiloxanes / Yu.A. Molodtsova, Yu.A. Pozdniakova, K.A. Lyssenko et al. // *J. Organomet.Chem.* –1998. –V. 571. –P. 31 – 36.
159. **Abbati, G.L.** Toward stepwise cluster assembly: a decacopper (II) complex obtained by controlled expansion of a metallasiloxane cage / G.L. Abbati, A. Caneschi, A. Cornia et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2002. –V. 41. –№ 23. –P. 4517 – 4520.
160. **Молодцова, Ю.А.** Гидролитическая конденсация триалкоксисиланов в присутствии ионов щелочных металлов и меди (II). Влияние условий реакции на структуру Cu/M-органосилоксанов / Ю.А. Молодцова, Ю.А. Позднякова, И.В. Благодатских, А.С. Перегудов, О.И. Щеголихина // *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* –2003. –№ 12. –С. 2577 – 2586.
161. **Pozdniakova, Yu.A.** Alkali-metal-directed hydrolytic condensation of trifunctional phenylalkoxysilanes / Yu.A. Pozdniakova, K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* –2004. –P. 1253 – 1261.
162. **Pashchenko, V.** Structural and magnetic investigations on new molecular quantum rings / V. Pashchenko, M. Lang, B. Wolf et al. // *C. R. Chimie.* –2007. –V. 10. –P. 89 – 95.
163. **Zherlitsyna, L.** Synthesis, structure and magnetic properties of a novel hexanuclear copper methylsiloxane complex / L. Zherlitsyna, N. Auner, M. Bolte et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* –2007. –P. 4827 – 4838.
164. **Molodtsova, Yu.A.** Copper/sodium-directed hydrolytic condensation of methyltrialkoxysilane: self-assembly of polyhedral Cu/Na-methylsiloxane. Synthesis and properties of new stereoregular macrocyclosiloxane / Yu.A. Molodtsova, K.A. Lyssenko, I.V. Blagodatskikh et al. // *J. Organomet. Chem.* –2008. –V. 693. –P. 1797 – 1807.

165. **Pozdnyakova, Yu.A.** Alkali metal organocyclotrisiloxanates $[\text{RSi}(\text{O})\text{OM}]_3$ with vinyl and alkyl substituents at the silicon center / Yu.A. Pozdnyakova, A.A. Korlyukov, K.A. Lyssenko et al. // *J. Organomet. Chem.* –2013. –V. 729. –P. 86 – 94.
166. **Korlyukov, A.A.** Heteroligand nickel siloxane with 4-vinylbenzyl substituents / A.A. Korlyukov, M.A. Eskova, I.M. Tkachenko et al. // *Mend. Comm.* –2015. –V. 25. –P. 226 – 228.
167. **Anisimov, A.A.** Synthesis and structure of new polyhedral Ni, Na and Cu, Na-metallasiloxanes with tolyl substituent at the silicon atom / A.A. Anisimov, Y.N. Kononevicha, P.V. Zhemchugov et al. // *RSC Adv.* –2016. –V. 6. –P. 22052 – 22060.
168. **Vysochinskaya (Dyuzhikova), Y.S.** New star-like polydimethylsiloxanes: synthesis, properties, and application / Y.S. Vysochinskaya, V.V. Gorodov, A.A. Anisimov et al. // *Russ. Chem. Bull.* –2017. –V. 66. –№ 6. –P. 1094 – 1098.
169. **Mark J.E.** Polymer data handbook. NY. : Oxford University Press, 1999. 1.
170. **Соболевский, М.В.** Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневич и др. // Москва. –Химия. –1985. –С. 100 – 124.
171. **Herz, J.** xperimental investigation of the role of trapped entanglements in swollen polydimethylsiloxane networks / J. Herz, J.P. Munch, S. Candau // *J. of Macromolec. Sci. Part B. Physics.* –1980. –V. 18. –№ 2. –P. 267 – 279.
172. **Перцова, Н.В.** Характер изменения молекулярно-массового распределения при полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на инициаторах различной структуры / Н.В. Перцова. К.А. Андрианов, И.И. Твердохлебова, С.А. Павлова // *Высокомолек. соед. А.* –1970. –Т. 12. –№ 5. –С. 1001 – 1006.

173. **Roovers J.** Analysis and dilute solution properties of 12- and 18-arm-star polystyrenes / J. Roovers, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters // *Macromolecules*. –1983. –V. 16. –№ 2. –P. 214 – 220.

174. **Высочинская (Дюжикова), Ю.С.** Влияние воды на трение сегрегированных эпокси-силоксановых ультратонких покрытий / Ю.С. Высочинская, А.П. Краснов, А.В. Наумкин и др. // *Трение и износ*. –2017. –V. 38. –№6. –P. 532 – 539.