

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИМ. Н.С. ЕНИКОЛОПОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИСПМ РАН)

 НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

ГОРОДОВ ВАДИМ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Москва – 2018

Оглавление

1.	ВВЕДЕНИЕ.....	6
2.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
2.1	Общая характеристика полисилоксанов.....	12
2.1	Равновесная полимеризация циклосилоксанов	15
2.2	Неравновесная полимеризация органоциклотрисилоксанов	19
2.3	Общая характеристика реакции гидросилилирования.	20
2.4	Введение полярных групп в полидиметилсилоксаны.....	23
2.4.1	Полидиметилсилоксаны, содержащие карбоксильные группы... 23	
2.4.2	Полидиметилсилоксаны, содержащие сложноэфирные группы . 35	
2.4.3	Полидиметилсилоксаны, содержащие сложные полярные группы или комбинацию нескольких групп	37
2.4.1	Полидиметилсилоксаны, содержащие аминогруппы	39
2.5	Получение структур ядро-оболочка на магнитных частицах	43
2.6	Выводы из литературного обзора	44
3.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	46
3.1	Исходные реагенты.....	46
3.2	Методы исследования.....	47
3.3	Методики получения соединений	49
3.3.1	Синтез α,ω -дигидридолигодиметилсилоксанов (гидридных «телехеликов»).....	49
3.3.2	Синтез полидиметилсилоксанов, содержащих метилгидридсилоксановые звенья распределенные по цепи	50
3.3.3	Синтез триметилсилильного эфира ундеценовой кислоты	50
3.3.4	Синтез <i>трет</i> -бутильного эфира ундеценовой кислоты	51

3.3.5	Гидросилилирование ПДМС эфирами ундеценовой кислоты.....	52
3.3.6	Снятие триметилсилильной защиты с ПДМС модифицированных фрагментом ундеценовой кислоты.....	52
3.3.7	Синтез (<i>n</i> -бромфенил)диметилвинилсилана.....	53
3.3.8	Синтез 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты	54
3.3.9	Синтез триметилсилильного эфира 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты.....	55
3.3.10	Гидросилилирование ПДМС триметилсилильным эфиром 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты.....	56
3.3.11	Снятие триметилсилильной защиты с ПДМС модифицированных фрагментами бензойной кислоты	56
3.3.12	Синтез α,ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана.....	57
3.3.13	Синтез α,ω -силоксанов содержащих диметил(N-пропил-4-карбокспирролидон)силильные группировки.....	57
3.3.14	Прививка карбоксилсилсодержащих ПДМС к частицам железа	58
3.3.15	Травление поверхности частиц железа щелочью.....	58
3.3.16	Травление поверхности частиц железа перекисью водорода	58
4.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	59
4.1	Получение ПДМС содержащих фрагменты карбоновых кислот	59
4.1.1	Получение гидрид-функциональных полидиметилсилоксанов...	59
4.1.2	Получение эфиров ундеценовой кислоты	63
4.1.3	Получение кремнийорганического аналога бензойной кислоты.	66
4.1.4	Получение ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфира	71
4.1.5	Получение ПДМС содержащих фрагменты бензойной кислоты	74

4.1.6	Получение ПДМС содержащих фрагменты N-пропил-4-карбоксихидропиридоина	77
4.2	Термические свойства синтезированных сополимеров.....	80
4.2.1	ПДМС с фрагментами ундеценовой кислоты и ее эфира.....	81
4.2.2	ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты	88
4.2.3	Термические свойства ПДМС с карбоксихидропиридоном.....	90
4.3	Реологические свойства синтезированных сополимеров.....	94
4.3.1	ПДМС с фрагментами ундеценовой кислоты и ее эфира, распределенными по цепи сополимера.....	95
4.3.2	Телехеликовые ПДМС с 10-карбоксихидропиридоновыми и <i>трет</i> -бутилдекановыми группами	98
4.3.3	Структурообразование в ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты.....	101
4.3.4	ПДМС содержащие фрагменты бензойной кислоты в различных положениях	108
4.3.5	Реологические свойства сополимеров ПДМС с концевыми фрагментами карбоксихидропиридоновых групп	112
4.4	Структурные свойства.....	117
4.5	Обработка частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими ПДМС	120
4.5.1	Седиментация.....	125
4.5.2	Реология магнитных жидкостей.....	125
4.5.3	Реология магнитных эластомеров.....	127
5.	ВЫВОДЫ.....	133
6.	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	135
7.	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

8. БЛАГОДАРНОСТИ	159
------------------------	-----

1. ВВЕДЕНИЕ

Силиконы представляют широкий класс соединений, применяемых в авиации, военной технике, космосе, медицине, парфюмерии, косметике, строительстве, машиностроении, электроприборостроении, оргтехнике, микроэлектронике, автомобильной, бумажной и текстильной промышленности. Такое распространение силиконы получили благодаря уникальному комплексу свойств. Они имеют высокую термическую стойкость (до 300 °С) [1], что определяется высокой энергией полярных связей -Si-O- (≈ 450 кДж/моль) [2], морозостойкость ($T_{\text{кр}} = -54$ °С для ПДМС), высокие электроизоляционные характеристики, устойчивы к термическому, термоокислительному, ультрафиолетовому воздействию. Кроме того, они проявляют биологическую инертность, что позволяет использовать их в медицине и пищевой промышленности.

Силиконы подразделяются на жидкости (масла), каучуки, смолы и лаки. Силиконовые масла не имеют функциональных групп и используются как гидравлические жидкости, благодаря своей морозостойкости и малым изменениям вязкости в зависимости от температуры. Смолы используются в электроизоляции ввиду высокой термостойкости и удобству нанесения в виде растворов и быстрому отверждению. Лаки находят применение в качестве гидрофобизаторов для дерева, кирпича, бетона, защищая поверхности от пагубного воздействия влаги и не снижая газопроницаемость материалов.

Среди эластомеров силоксановые каучуки занимают особое место. Наиболее широко используются полидиметилсилоксаны. Однако высокая регулярность полимерных цепей, содержащих одинаковые заместители, определяет появление кристаллизации. Степень кристаллизации может достигать высоких значений, при этом наблюдается потеря эластичности каучуков. Эффективным способом подавления кристаллизации является замещение части групп другими, нарушающими регулярность строения [2-10]. Кроме того, в

зависимости от типа заместителя можно использовать различные пути вулканизации полисилоксанов. В частности, использование фенильных заместителей приводит к подавлению кристаллизации, а использование винильных позволяет использовать для вулканизации органические пероксиды, а также позволяет производить вулканизацию каучука при комнатной температуре по реакции гидросилилирования.

Благодаря модификации макромолекул силоксанов удалось подавить кристаллизацию и увеличить морозостойкость, расширив интервал эксплуатации практически до температуры стеклования (для ПДМС составляет $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$). Такая низкая температура стеклования обусловлена слабым межмолекулярным взаимодействием цепей полимера и высокой подвижностью цепей и заместителей у атома кремния. В то же время слабое межмолекулярное взаимодействие цепей ПДМС в свою очередь приводит к невысоким механическим характеристикам, по сравнению с традиционными органическими каучуками (Таблица 1) [2,5,9]. Это является причиной ограниченной области их применения, исключительно в качестве каучуков специального назначения, несмотря на уникальный комплекс свойств.

Таблица 1 Эксплуатационные характеристики силоксанового и углеводородных каучуков

Каучук	Условная прочность при растяжении (МПа)		Относительное удлинение при разрыве, 20 °С, в %	T _с , °С	Температура эксплуатации, °С	
	Наполн.	Ненаполн.			мин.	макс.
СКТ	4,9-12	до 2	200-300	-123	-62	232
СКИ-3	29-32	25-30	750-850	-72	-55	80
СКД	16-22	1-10	400-500	-50 ÷ -105	-45 ÷ -55	110
СКЭП	20-26	2-3	400-650	-58 ÷ -66	-55	125
СКУ	25	26-35	400-650	-30 ÷ -55	-29	93

Развитие химии силиконов активно продолжается и в настоящее время [11,12,13,14,15,16,17,18]. Открываются и исследуются новые катализаторы для структурирования полимеров [19,20]. Синтезируются сополимеры силиконов и

органических полимеров [21,22], которые находят широкое применение в органической электронике и фотонике [23,24], в электроизоляции, в материалах, обладающих способностью к самозалечиванию трещин и разрывов [25,26].

Учитывая все возрастающие требования современной промышленности как к экологичности производства полимеров, так и к возможностям переработки уже отслуживших изделий, материалы на основе полиорганосилоксанов, несмотря на свою сравнительно высокую стоимость, могут стать альтернативой материалам на основе органических полимеров в ряде областей применения, поскольку они в ходе утилизации могут быть переработаны снова в мономерные соединения (органоциклоксаны), которые будут использоваться в новом цикле производства полидиорганосилоксанов.

Однако чтобы максимально реализовать потенциал материалов на основе кремнийорганических полимеров необходимо улучшить их физико-механические характеристики. Это может быть достигнуто введением в состав ПДМС полярных заместителей, способных образовывать водородные связи, что должно привести к увеличению межмолекулярного взаимодействия между цепями ПДМС и улучшению механических свойств вулканизатов на их основе. В качестве таких полярных заместителей перспективным представляется использование фрагментов карбоновых кислот, которые, с одной стороны, способны к образованию сильных водородных связей, а с другой стороны, химия таких модифицированных полимеров имеет свои сложности. Ранее уже было показано, что карбоксилсодержащие силоксаны обладают рядом интересных свойств, таких как увеличенная энергия активации вязкого течения, гелеобразование при повышенных температурах, газоразделительные свойства, способность к образованию иономерных соединений [27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,47]. Силоксаны подобно органическим полимерам, содержащим карбоксильные группы, перспективно могли бы использоваться в полиэлектролитах [48,49]. Однако систематических исследований по влиянию концентрации карбоксильных групп в

модифицированном ПДМС, молекулярной массы полимера, природы спейсера между силоксановой цепью и карбоксильной группой, на свойства карбоксилсодержащих ПДМС не проводилось. Мы полагаем, что эта задача является актуальной, поскольку ее решение может позволить расширить область применения силоксановых полимеров, поэтому **целью настоящего исследования** является разработка синтетических путей получения карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов и исследование взаимосвязи строения и состава полимеров и их термических, реологических и других свойств.

В задачи работы входило:

1. Синтезировать ряд олигомерных ПДМС, содержащих кремнийгидридную группу в различных положениях в макромолекуле, для последующего введения карбоксильной группы по реакции гидросилилирования.
2. Синтезировать модификаторы различного строения, содержащие в своем составе как карбоксильные, так и непредельные группы для введения их в цепь ПДМС по реакции гидросилилирования.
3. На основе ПДМС с кремнийгидридными группами и синтезированных модификаторов получить ряд ПДМС с карбоксильными группами.
4. Синтезировать ряд ПДМС, содержащих карбоксильную группу по реакции между аminosилоксанами и итаконовой кислотой.
5. Исследовать термические и реологические свойства полученных ПДМС, изучить влияние типа и природы спейсера между карбоксильной группой и атомом кремния на свойства сополимеров.

Степень достоверности и апробация работы. Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными спектроскопии ^1H , ^{13}C , ^{29}Si ЯМР, гель-проникающей хроматографии, газовой хроматографии.

Отдельные материалы работы представлены на: 17-ом Международном симпозиуме по кремнийорганической химии совместно с 7-ми Европейскими днями кремния (ISOS XVII The 17th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7th European Silicon Days) (Берлин, 3-8 августа 2014 г.), V Всероссийской с международным участием конференции и школе для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», (Московская область, HELIOPARK Lesnoy 4—9 октября 2015), XIII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва 28 июня – 1 июля, 2015), VI Бакеевской всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (09-14 октября 2016 г. Москва), 11-й Международный семинар по кремниевым полимерам (ISPO 2017 11th International workshop on Silicon-based Polymers) (2-6 июля 2017 года, Снеккерстен, Дания).

По результатам работы опубликованы статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

Городов, В.В. Синтез, термические и реологические свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов / В.В. Городов, Н.В. Демченко, М.И. Бузин, В.Г. Васильев, Д.И. Шрагин, В.С. Папков, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим. – 2017. – № 7. – С. 1290-1299.

Городов, В.В. Синтез, термические и реологические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных фрагментами бензойной кислот / В.В. Городов, П.А. Тихонов, М.И. Бузин, В.Г., Васильев, С.А. Миленин, Д.И. Шрагин, В.С. Папков, А.М. Музафаров // Высокомолекуляр. Соед. Сер. Б. – 2018. – т. 60. – №3. – С. 201-210.

Городов, В.В. Модификация частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими полидиметилсилоксанами / В.В. Городов, С.А. Костров, Р.А. Камышинский, Е.Ю. Крамаренко, А.М. Музафаров // Изв. АН. Сер. Хим.— 2018. —№ 9. — С. 1639-1647.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 159 страницах, состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, благодарностей и списка литературы. Библиография насчитывает 182 литературных источника.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящем обзоре рассмотрены основные методы синтеза, свойства и потенциальные области применения полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы.

2.1 Общая характеристика полисилоксанов

Полидиорганосилоксаны – кремнийорганические полимеры, основой которых является цепь из чередующихся атомов кремния и кислорода, и где к каждому атому кремния присоединены два органических радикала. Наибольшее распространение получили полисилоксаны, содержащие в качестве органического заместителя при атоме кремния метильные группы. Мировое производство силоксановых полимеров составляет более 500 тыс. тонн в год [50]. Коммерчески доступны также полисилоксаны содержащие кроме метильного заместителя ($-\text{CH}_3$) винильный ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), фенильный ($-\text{C}_6\text{H}_5$), гидридный ($-\text{H}$) и 3,3,3-трифторпропильный ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$) и некоторые другие.

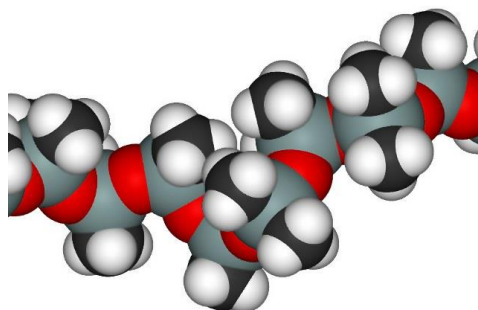


Рисунок 1 Структура молекулы полидиметилсилоксана

На рисунке 1 представлена модель ПДМС, построенная в соответствии с действительным расстоянием между отдельными атомами с учетом валентных углов. Для первичной структуры ПДМС характерен спиралевидный вид макромолекул, где метильные группы не могут располагаться на одной плоскости с цепью, и силоксановые звенья поэтому развернуты под определенным углом, шаг спирали составляет 6 силоксановых звеньев ($7,75 \text{ \AA}$) [51].

Метильные группы способны свободно вращаться вокруг оси связи Si-C и располагаются на большем расстоянии и занимают больший объем, чем если бы они были в неподвижном состоянии, что увеличивает расстояние между макромолекулами. Межмолекулярная когезия у ПДМС значительно ниже, чем у органических полимеров аналогичной структуры (например, полиизобутилена) (Таблица 2) [52].

Таблица 2 Сравнение плотностей энергии когезии полимеров

Полимер	Плотность энергии когезии, кал./см³
Полидиметилсилоксан	54
Полиизобутилен	60
Полиэтилен	62
Натуральный каучук	64
Полистирол	80
Поливинилхлорид	90

Вязкость ПДМС, которая является мерой внутреннего взаимного движения молекул, ниже, чем, например, у полиизобутилена с той же длиной полимерной цепи. Большая подвижность цепей и заместителей у атомов кремния обуславливает устойчивость ПДМС к действию низких температур, например, его температура стеклования T_c составляет $-123\text{ }^\circ\text{C}$, при этом движение метильных групп наблюдается вплоть до $-196\text{ }^\circ\text{C}$ [53]. Замена метильных групп на другие органические заместители существенно влияет на подвижность цепей силоксановых каучуков (Таблица 3) [3,4,5,6,7].

Таблица 3 Свойства полиоргансилоксанов с различными заместителями при атоме кремния

Полимер	T _с , °С	T _{кр} , °С	T _{пл} , °С
Полидиметилсилоксан (СКТ)	-123	-78	-38
Полидиэтилсилоксан (СКТЭМ)	-139	-78	46
Поли(ди-н-пропилсилоксан)	-109		206
Поли(винилметилфенил)силоксан (СКТФВ-803)	-110	-78	-40
Полиметилфенилсилоксан	-25		
Поли(метил(3,3,3-трифторпропил)силоксан) (СКТФТ-50)	-105	–	–
Поли(метил(3,3,3-трифторпропил)силоксан) (СКТФТ-100)	-78	–	**

**наблюдается микрокристаллизация

В случае этильных заместителей температура стеклования понижается, фенильные и 3,3,3-трифторпропильные повышают температуру стеклования.

Высокая регулярность цепей полиорганосилоксанов обуславливает их склонность к кристаллизации. Поэтому несмотря на низкие температуры стеклования эксплуатация ПОС как морозостойких полимеров ограничена. Для подавления кристаллизации получают сополимеры, содержащие от 0,5 до 8 % (мол.) звеньев, отличающихся от основных, которые нарушают регулярность, как правило это метилфенильные или дифенильные.

Силоксановая связь (Si-O) по своей природе является частично ионной (40-50 %) [54] и разрушается сильными кислотами и щелочами [51,55]. Ионный характер силоксановой связи приводит к тому, что дипольный момент связи C-H в органическом заместителе уменьшается и такие группы становятся термо- и окислительно стабильными и противостоят действию озона и ультрафиолета.

Природа заместителя у атома кремния также сказывается и на термостойкости полидиорганосилоксанов. Так, с увеличением длины алкильного заместителя устойчивость ПОС к термоокислению падает, в то время как введение фенильных заместителей в состав ПДМС, наоборот, улучшает эту характеристику [9]. Промышленно выпускаются марки силоксановых каучуков,

которые могут длительное время эксплуатироваться при повышенных температурах (до 300 °С).

2.1 Равновесная полимеризация циклосилоксанов

Основным способом синтеза линейных полидиорганосилоксанов является полимеризация диорганоциклосилоксанов (Рисунок 2).

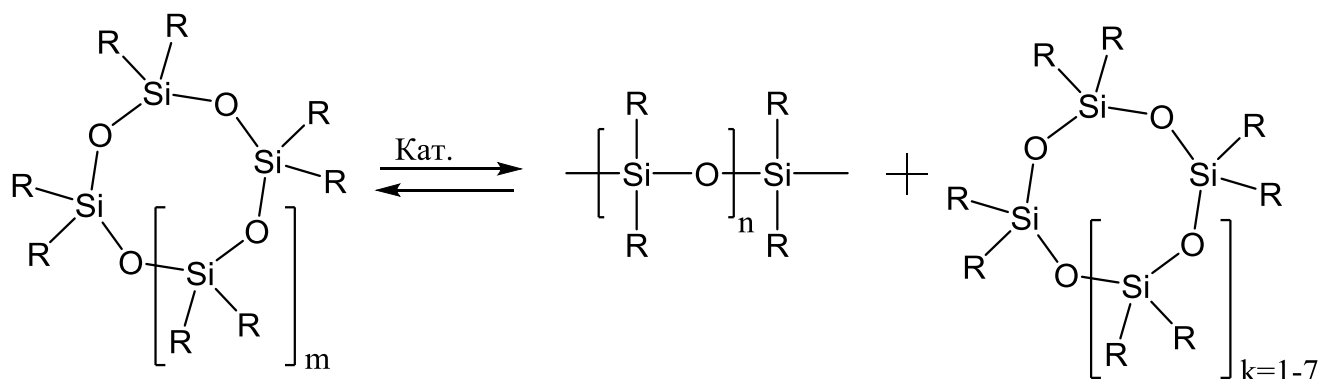


Рисунок 2 Схема равновесной полимеризации циклосилоксанов

Силоксановая связь устойчива к гомолитическому расщеплению, поэтому полимеризация под действием радикальных инициаторов проблематична. Полимеризация диорганоциклосилоксанов возможна по ионному механизму, причем концевые группы растущих цепей могут быть как положительно, так и отрицательно заряжены. В качестве катализаторов используют органические и неорганические кислоты и основания, ангидриды неорганических кислот, щелочные металлы и их оксиды, силаноляты металлов, алкоголяты, металлоорганические соединения, четвертичные аммониевые основания, алюмосиликаты и ионообменные смолы. В общем виде полимеризация включает следующие стадии:

1. Иницирование. Катализатор атакует циклосилоксан, образуется линейный олигомер с числом звеньев таким же, как и в исходном циклосилоксане (Рисунок 3 (1)).
2. Рост цепи. Образовавшийся при иницировании олигомер с активным центром атакует следующий цикл, на который переходит активный центр и

далее происходит последовательное присоединение циклосилоксанов (Рисунок 3 (2)).

3. Обрыв цепи. Гибель активных центров в результате побочных реакций или со специально введенными в систему монофункциональными блокирующими агентами для контроля молекулярной массы [55, 56].
4. Передача цепи. В случае, когда активный центр отрывается от молекулы или образуется другая заряженная частица, способная инициировать полимеризацию.

Энергия связей в ненапряженных ($k > 1$) и линейных силоксановых полимерах практически одинакова, поэтому активные центры растущих цепей расщепляют связи Si-O как в исходных реагентах, так и в линейных продуктах реакции. Расщепление силоксановой связи в линейных продуктах реакции включает в себя два типа реакций: а) реакции межцепного обмена, когда растущая цепь расщепляет другую линейную молекулу ПОС (Рисунок 3 (I)), б) реакции деполимеризации, когда активный центр расщепляет молекулу в которой находится сам (Рисунок 3 (II)). Первая реакция приводит к перераспределению силоксановых звеньев между линейными продуктами, вторая – к образованию циклосилоксанов. Со временем в реакционной смеси устанавливается термодинамическое равновесие между реакцией образования линейных полимеров и их деполимеризации с образованием низкомолекулярных циклических соединений, поэтому реакцию называют равновесной полимеризацией или полимеризационной каталитической перегруппировкой.

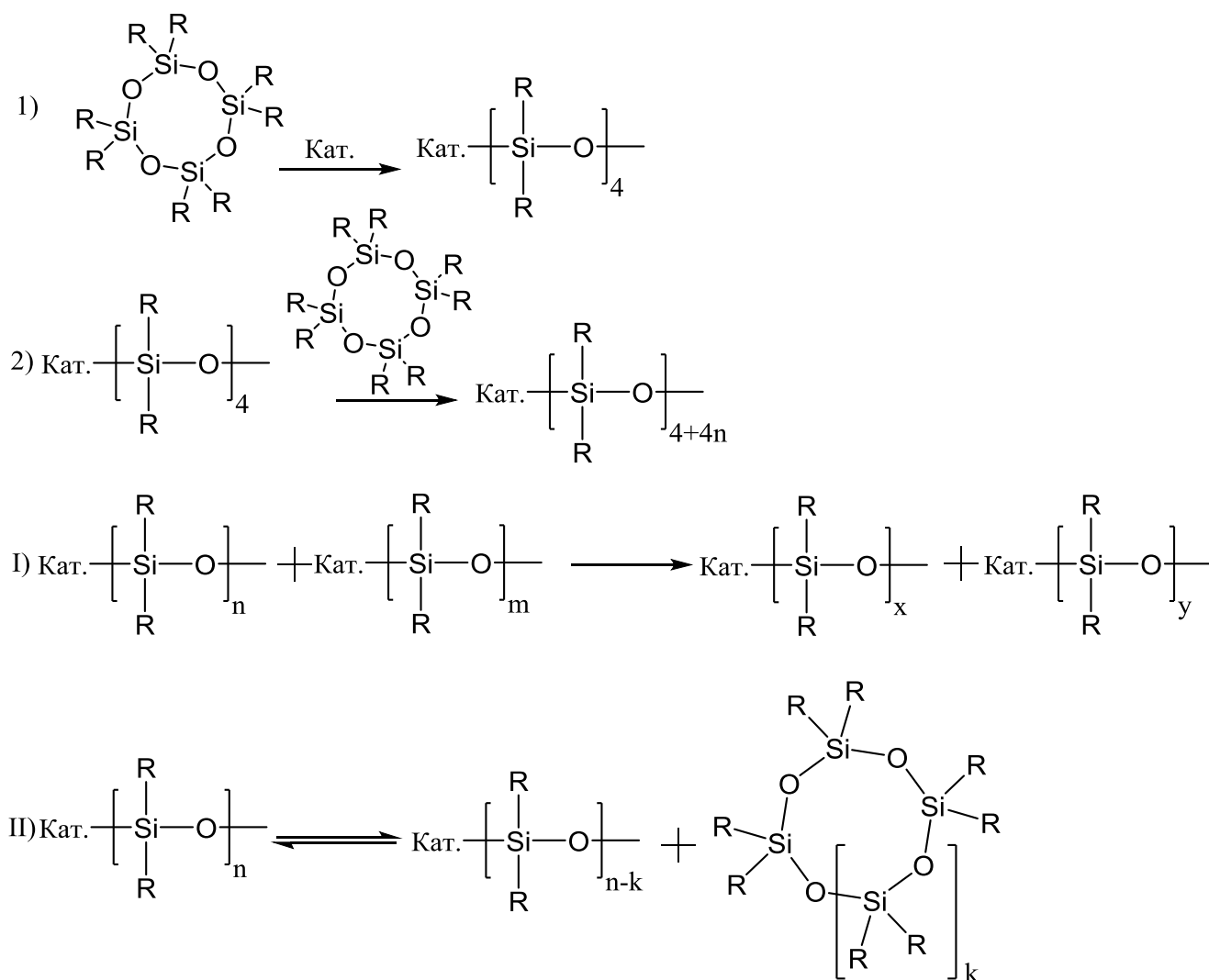


Рисунок 3 Стадии равновесной полимеризации

Положение равновесия определяет длину линейных молекул. Молекулярно-массовое распределение образующихся линейных продуктов описывается Гауссовой кривой [57].

При полимеризации 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана при достижении равновесия в реакционной смеси присутствует 10-15 % циклических продуктов [58]. На количество циклических продуктов практически не влияет температура [59,60,61]. На содержание циклосилоксанов при проведении растворной полимеризации влияет и концентрация растворителя, с увеличением разбавления равновесие смещается в сторону циклов и выше определенной критической концентрации растворителя линейных продуктов вообще не образуется [62,63]. Хороший растворитель (в термодинамическом смысле), такой как, например, толуол, увеличивает равновесную концентрацию циклов, а плохой

(диглим) уменьшает [64]. Количество циклических продуктов зависит от полярности и объемности заместителя при атоме кремния в исходном циклосилоксане. Более полярный и объемный заместитель сдвигает равновесие в сторону образования циклов. Так, например, в случае 3,3,3-трифторпропильного заместителя количество циклических продуктов при равновесии достигает 78 % [65]. При полимеризации циклосилоксанов типа RCH_3SiO в массе равновесная концентрация линейного полимера уменьшается в ряду: $\text{R} = \text{H} > \text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_3 > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \approx \text{C}_6\text{H}_5 \gg \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ [65,66]. Независимо от природы заместителя у атома кремния при равновесии среди циклосилоксанов преобладают циклотетра-, циклопента- и циклогексасилоксаны [67,68,69,70,71,72].

Учитывая равновесный характер полимеризации, для получения различных функциональных групп в α,ω -положении макромолекулы в реакционную смесь добавляют дисилоксан, содержащий необходимые органические заместители. В равновесной полимеризации он будет выступать как ограничитель роста цепи, и образующиеся макромолекулы будут иметь в α,ω -положениях заместители, входящие в состав данного дисилоксана (Рисунок 4). Также введение ограничителя роста приводит к стабильности молекулярно-массового распределения, его независимости от степени конверсии мономера [73].

Получение распределенных по цепи модифицирующих групп обычно получают равновесной сополимеризацией циклосилоксанов, содержащих разнородные силоксановые звенья, при этом образуются сополимеры со статистической микроструктурой. Другим вариантом является введение в реакционную смесь наряду с циклосилоксаном и нефункциональным обрывателем цепи олигомерной силоксана с модифицирующими группами в цепи, и в результате межцепного обмена образующийся сополимер будет содержать статистически распределенные функциональные звенья [27,74].

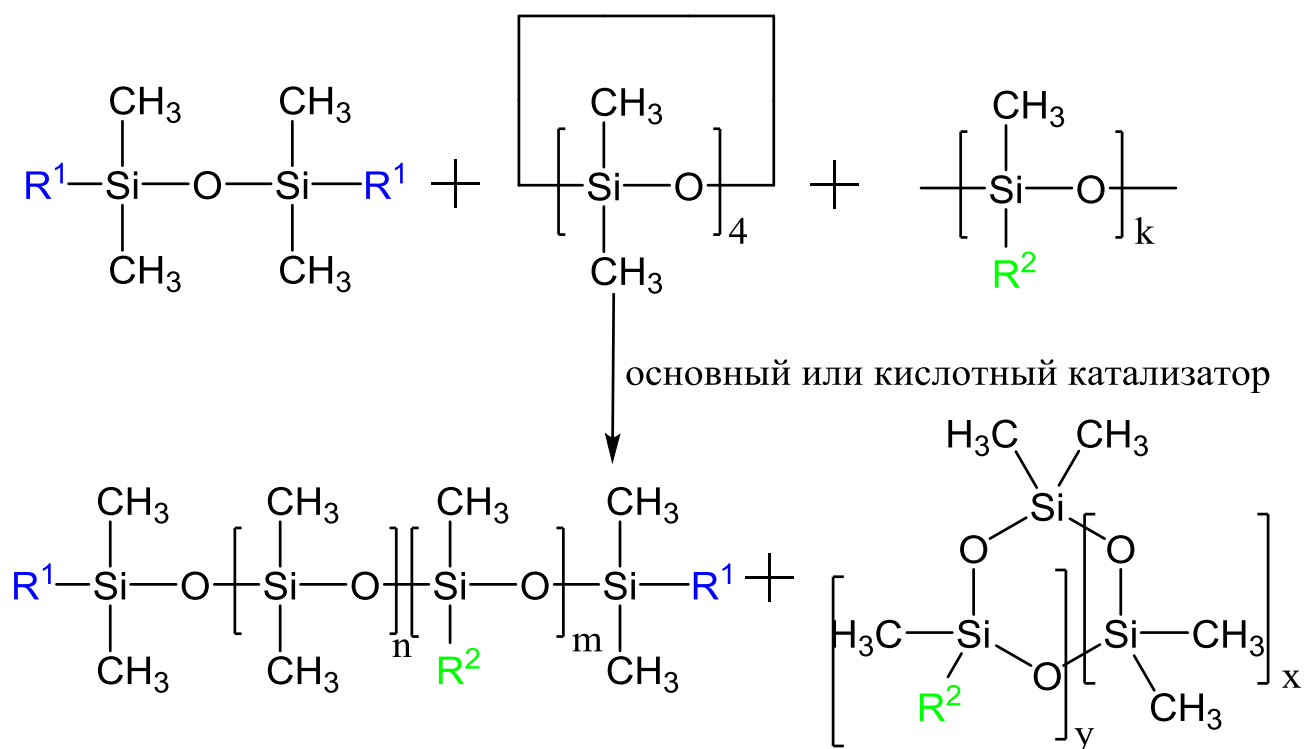


Рисунок 4 Схема равновесной сополимеризации

2.2 Неравновесная полимеризация органоциклотрисилоксанов

Трехзвенный силоксановый (D_3) цикл является напряженным (3-4 ккал/моль [75]), поэтому при особых условиях возможно проводить неравновесную ионную полимеризацию (Рисунок 5), которая протекает в присутствии слабых анионных инициаторов при комнатной температуре, практически не сопровождаясь передачей цепи [76], деполимеризацией и межцепным обменом. Кроме того, использование инициаторов анионной полимеризации позволяет сохранить растущую цепь «живой» и дает возможность получать блок- и графт-сополимеры. Скорость реакции разрыва диметилсилоксановой цепи анионным активным центром многократно выше для напряженного цикла D_3 , чем для больших циклов и линейных цепей ($K_{\text{скор}} D_3/D_4/D_5 = 280/0.4/0.07$) [77]. В качестве катализаторов широко используют металлоорганические соединения (чаще алкиллитий) [78,79,80,81,82,83]. Литий, имея наименьший размер атома в ряду металлов первой группы, характеризуется наиболее слабой активностью своих соединений в реакции разрыва силоксановой связи в ряду $Cs > Rb > K > Na > Li$ [57], что препятствует передаче на растущую цепь при полимеризации D_3 .

Полимеризацию проводят в растворе неполярных углеводородов в две стадии. На первой стадии формируют литийоксисилильные концевые группы, вводя в раствор D_3 алкиллитий, а затем проводят полимеризацию, добавляя промотор (полярные растворители (ТГФ, диоксан, нитробензол, ацетон и др.), разрушающий моментально образующиеся агрегаты литиевых ионов. Это позволяет добиться равной реакционной способности всех Si-OLi групп в начальный момент полимеризации. Образующиеся полимеры имеют заданные концевые группы (контролируется введением необходимого монохлор- или моноалкоксисилана на стадии обрыва цепи) и узкое молекулярно-массовое распределение (M_w/M_n от 1,01 до 1,20).

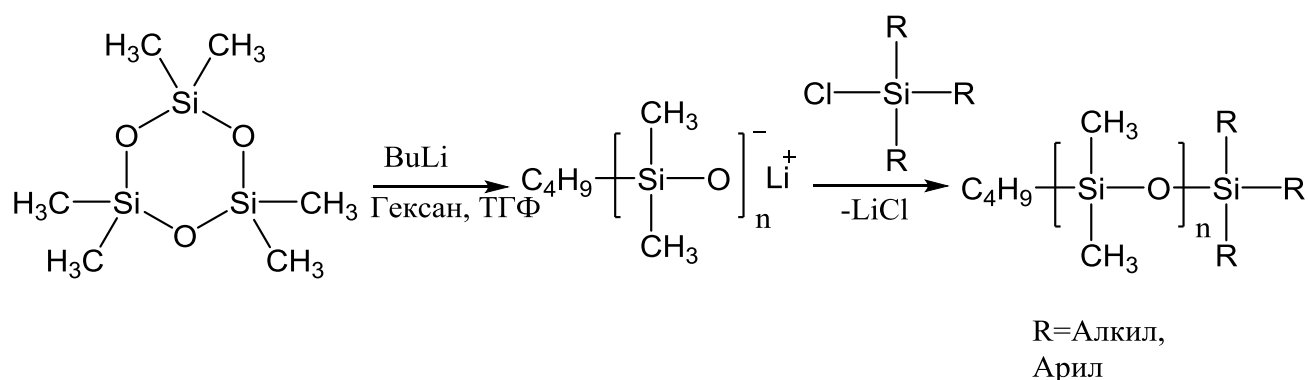


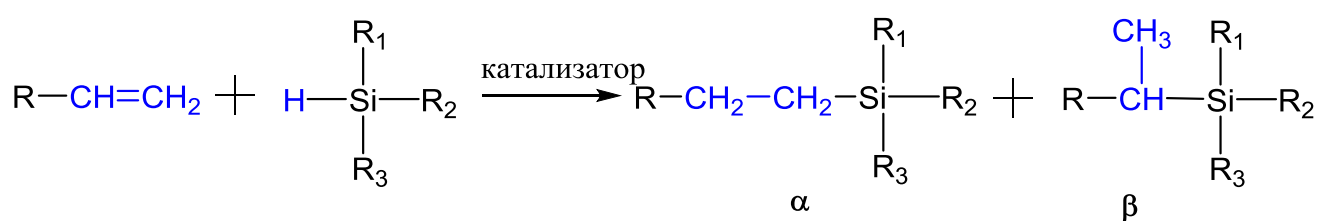
Рисунок 5 Анионная полимеризация гексаметилциклотрисилоксана *n*-бутиллитием

2.3 Общая характеристика реакции гидросилилирования.

Одной из наиболее важных реакций, используемых в химии полисилоксанов, является реакция гидросилилирования. В общем виде это реакция представляет собой присоединение кремнийгидридной группы (Si-H) к кратной связи, например, C=O, C≡N, C=C, C≡C, а также N=N, N=O. Применительно к полисилоксанам чаще всего используется присоединение кремнийгидридной группы (≡Si-H) к алкену (-C=C-) или алкину (-C≡C-) при котором образуется связь Si-C (Рисунок 6). В качестве катализаторов широко используются соединения на основе соединений переходных металлов, таких как

платина, иридий, палладий, а также пероксиды, УФ излучение, азодинитрилы [55].

Как правило, при гидросилилировании получают продукты присоединения против правила Марковникова, т.е. водород Si-H группы присоединяется в α -положение. Однако в некоторых условиях (вид катализатора, наличие функциональных групп в реагентах) возможно образование продуктов присоединения по правилу Марковникова (β) и смеси «по» и «против» в различных соотношениях (Рисунок 6) [84].



R, R₁, R₂, R₃- алкил, арил, галоген

Рисунок 6 Общая схема реакции гидросилилирования –Si-H с алкенами.

Первым катализатором, давшим сильный толчок развитию гидросилилирования и нашедший применение в промышленности был катализатор открытый Джоном Спайером в 1957 году [85], и представляющий собой гексахлорплатиновую кислоту (H₂PtCl₆) (катализатор Спайера). На смену ему пришел катализатор на основе комплекса нуль-валентной платины и 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (Рисунок 7) [86,87,88], открытый Брюсом Карстедом в 70-х годах [89] и названный его именем.

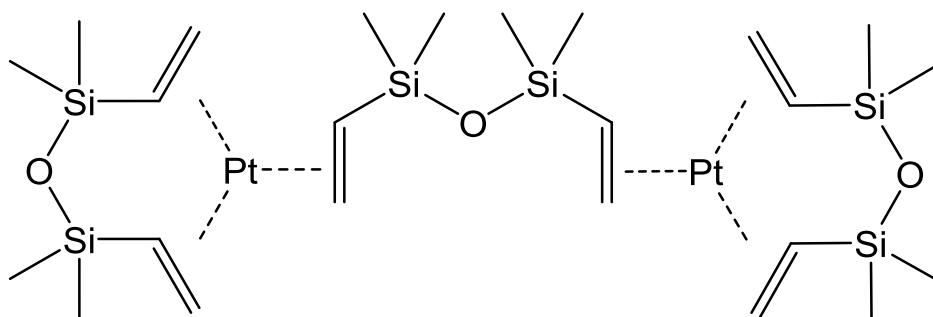


Рисунок 7 Структура катализатора Карстеда

Катализатор Спайера, как правило, проявляет активность при повышенных температурах. При использовании платинового катализатора Карстеда

гидросилилирование происходит уже при комнатной температуре, что является несомненным преимуществом. Механизм катализа гидросилилирования переходными металлами предложен в 1965 году Чалком и Гарродом (Рисунок 8) [90]. Кислород, вода и некоторые другие соединения ингибируют реакции образования активного центра в каталитической системе гидросилилирования [91], поэтому реагенты должны быть очень хорошо очищены, а синтез проводится в инертной атмосфере.

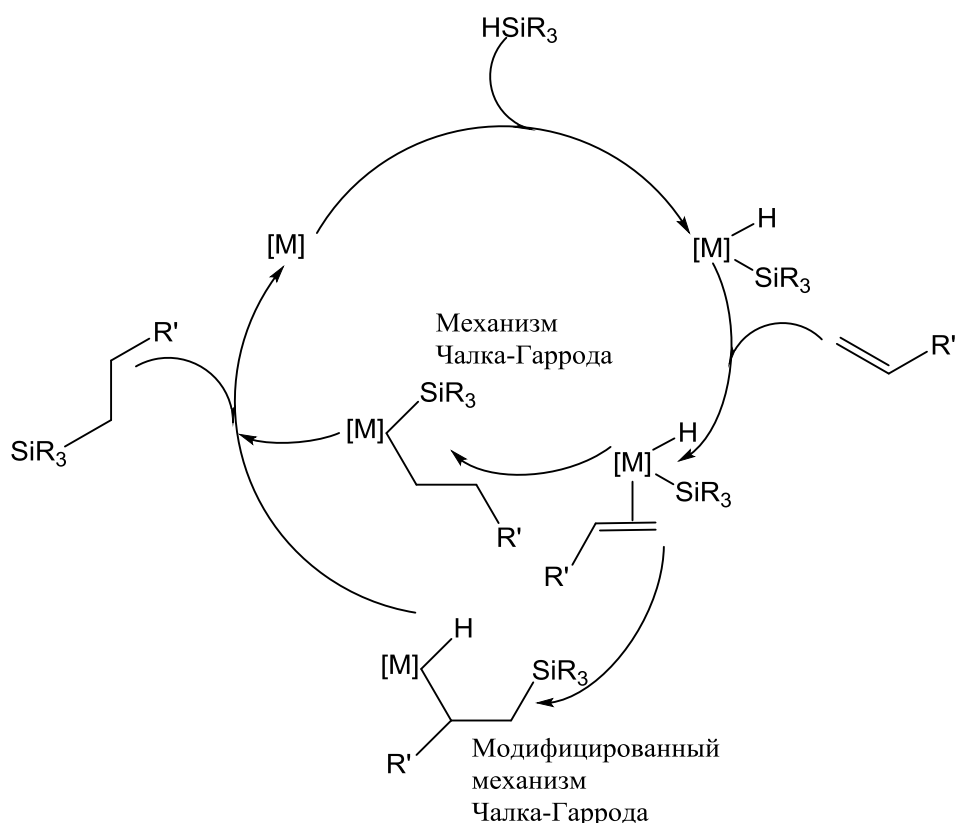


Рисунок 8 Механизм гидросилилирования

Гидросилилирование удобно использовать для введения различных модификаторов, в том числе функциональных групп, в мономеры и силоксановые полимеры. Сложностью является то, что некоторые группы (гидроксильные $-\text{OH}$, карбоксильные $-\text{COOH}$, аминогруппы $-\text{NH}_2$) могут взаимодействовать с кремнийгидридной группой ($\equiv\text{Si-H}$) или связываться с катализатором в условиях реакции, при этом замедлять ее или приводить к образованию побочных продуктов. В этих случаях процесс проводят с использованием защитных групп

[58,92], которые после присоединения кремнийгидридной группы к алкену легко удаляют.

Реакция гидросилилирования также используется для вулканизации жидких силоксановых каучуков. Отсутствие выделения побочных продуктов в ходе процесса делает получаемые эластомеры прозрачными, без примеси посторонних веществ, поэтому их используют в оптике и медицине [93].

Следует отметить, что катализаторы на основе платины обладают высокой активностью не только в реакции гидросилилирования, но также способны катализировать процессы дегидроконденсации [94,95] и диспропорционирования (Рисунок 9) кремнийгидридных групп. Поэтому для минимизации этих побочных процессов, гидросилилирование следует проводить в безводных инертных условиях. Однако даже при соблюдении всех предосторожностей реакции гидросилилирования при проведении полимераналогичных превращений полифункциональных гидридсилоксанов сопровождается образованием разветвленных макромолекул и даже сшитых полимеров (особенно при использовании гидридсодержащих силоксанов с высокой молекулярной массой).

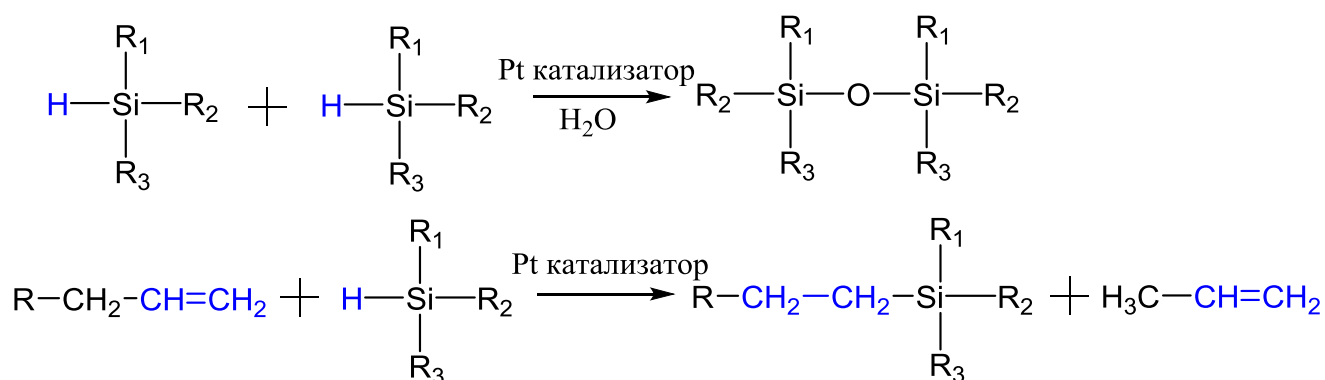


Рисунок 9 Дегидроконденсация и диспропорционирование в реакции гидросилилирования

2.4 Введение полярных групп в полидиметилсилоксаны

2.4.1 Полидиметилсилоксаны, содержащие карбоксильные группы

Введение карбоксильных групп в состав полимерных молекул увеличивает силы внутри- и межмолекулярного взаимодействия за счет образования

водородных связей. Изменяя содержание карбоксильных групп в полимере можно получить получать эластомеры, термоэластопласты, полимеры с волокнообразующими свойствами или жесткие смолы [27,32,33,35,37,38,41,96].

Одними из первых попыток получить силоксановые сополимеры с карбоксильными группами были работы по синтезу полидиметилкарбосилоксанов [27], содержащих боковые карбоксильные группы (Рисунок 10) и изучению их свойств [28,29,30,31]. Молекулярные массы полученных полимеров составляли $1 \cdot 10^5$.

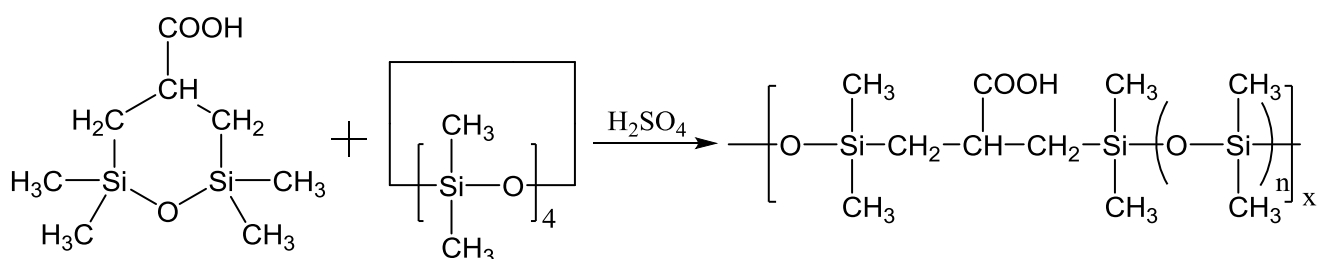


Рисунок 10 Схема получения полидиметилкарбосилоксанов

Авторы изучили физико-химические свойства таких полимеров (вязкость, модуль упругости, термомеханические свойства) в интервале температур 20-160 °С. Было обнаружено, что при температурах выше 80 °С происходит структурообразование с переходом из жидкого в высокоэластическое состояние. При этом с увеличением температуры и длительности прогрева полимера и увеличением содержания карбоксильных групп в полимере увеличивается модуль упругости и происходит большее изменение температуры стеклования. Обнаруженное явление носит обратимый характер и при хранении прогретого образца при комнатной температуре происходит его переход в исходное жидкое состояние. Авторы [29,30] полагают, что такие изменения в свойствах полимера связаны с изменением типов связей (перестроение внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные) или с образованием кластеров в узлах физической сетки.

В работе [32] используют реакцию гидросилилирования метилового и *трет*-бутилового эфира метакриловой кислоты для получения α,ω -терминированных («телехеликовых») ПДМС. Эфирную группу затем удаляют либо щелочным (в случае метилового эфира), либо кислотным (в случае *трет*-бутилового эфира) гидролизом. Так способом были получены полимеры с молекулярной массой от 1000 до 2000, полидисперсностью от 1.32 до 1.44.

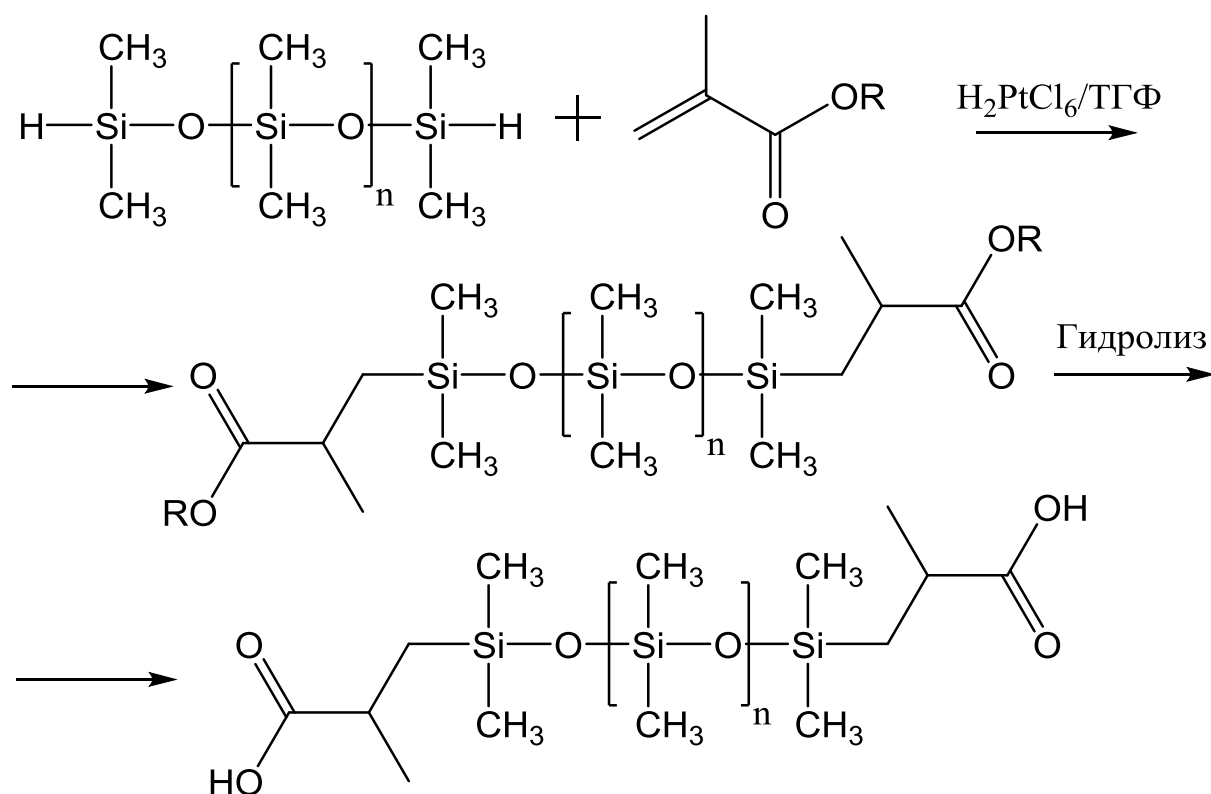


Рисунок 11 Схема синтеза телехеликовых ПДМС гидросилилированием метакрилатов

Полученные телехеликовые карбоксилсодержащие ПДМС авторы в дальнейшем используют в двухстадийной реакции с диэтилентриаминами и мочевиной для получения новых супрамолекулярных эластомеров [33,34,35]. Такие эластомеры по результатам ДСК и рентгеноструктурного анализа оказались полностью аморфными, биосовместимыми (не проявляли цитотоксичности и раздражения кожи), пленки на основе таких эластомеров проявляли свойства самозалечивания, а также ранозаживляющие эффекты наравне с коммерчески доступными материалами.

Описан способ синтеза карбоксилсодержащих ПДМС с фрагментами метакриловой кислоты [97], в котором авторы предлагают использовать метансульфокислоту (или *n*-толуолсульфокислоту) в качестве катализатора для удаления защитной *трет*-бутоксильной группы (Рисунок 12). Описанные в работе молекулярные массы полимеров не превышают 2000 г/моль.

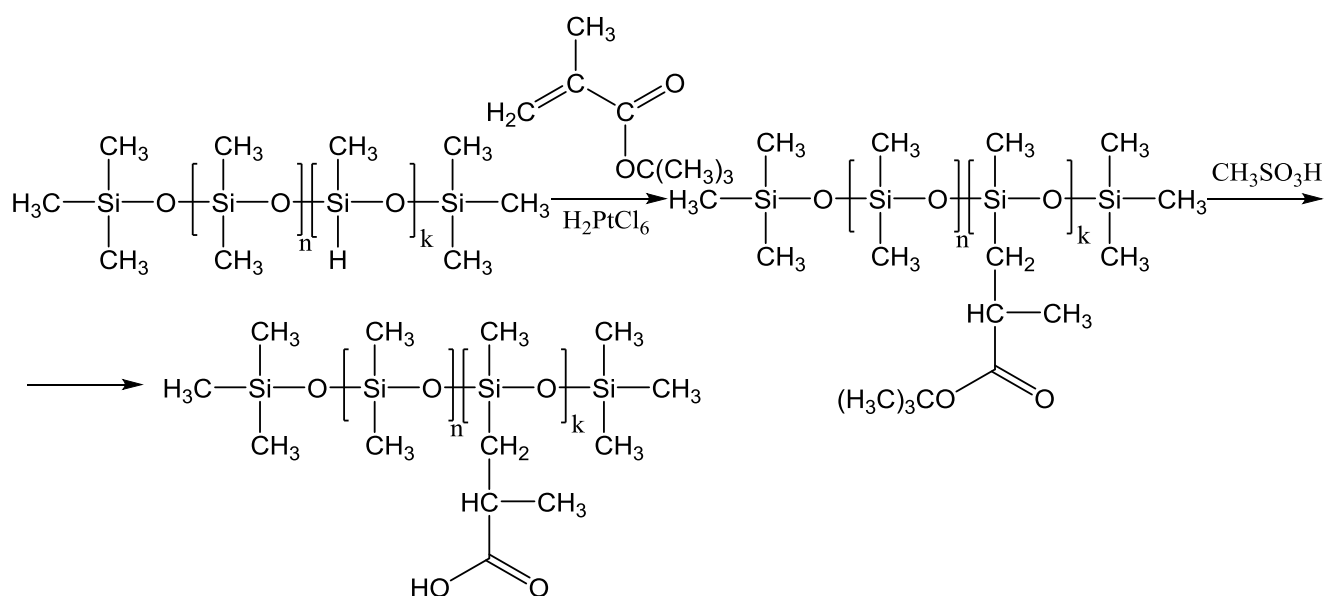


Рисунок 12 Удаление *трет*-бутильной защитной группы

Рядом китайских ученых было исследовано получение β -карбоксиэтильных ПДМС из β -цианоэтильных производных [36]. Путем подбора условий для наиболее полной конверсии цианоэтильных групп при кислотном гидролизе удалось добиться максимальной конверсии лишь на уровне 26,7 мол. %. Массы полученных полимеров варьировались от 6 до 34 тыс., содержание цианоэтильных групп от 2 до 9 мол. %.

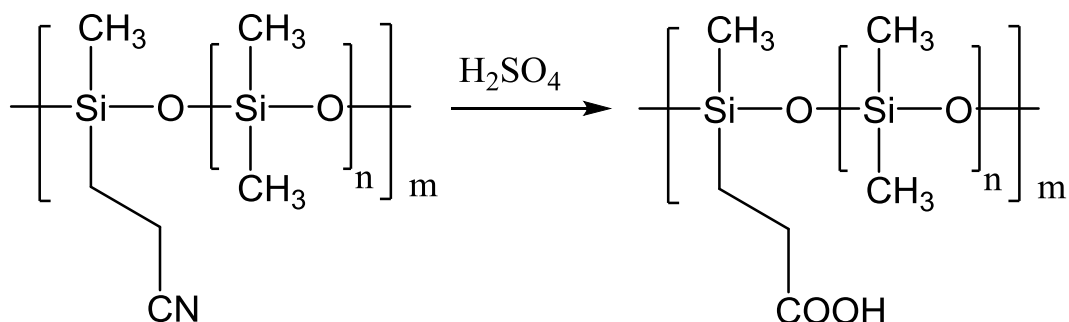


Рисунок 13 Схема гидролиза цианоэтильных групп

В работе [98] вводились различные аминокислоты в цепь ПДМС посредством реакции гидросилилирования. В качестве исходных гидридсодержащих ПДМС использовали 2 полимера, поли(метилгидрид)силоксан с молекулярной массой 2000, и сополимер поли[(метилгидрид)(диметил)]силоксан с массой 12 тыс. и содержанием гидридных звеньев 13 мол. %. Было использовано 5 различных аминокислот - аланин, глицин, лейцин, фенилаланин, валин. Полученные продукты оказались термически не стабильными – потеря массы наблюдалась уже при 100 °С. Полимеры, полученные из поли[(метилгидрид)(диметил)]силоксана, являлись полностью аморфными, а температура стеклования в случае использования аланина составила -80 °С.

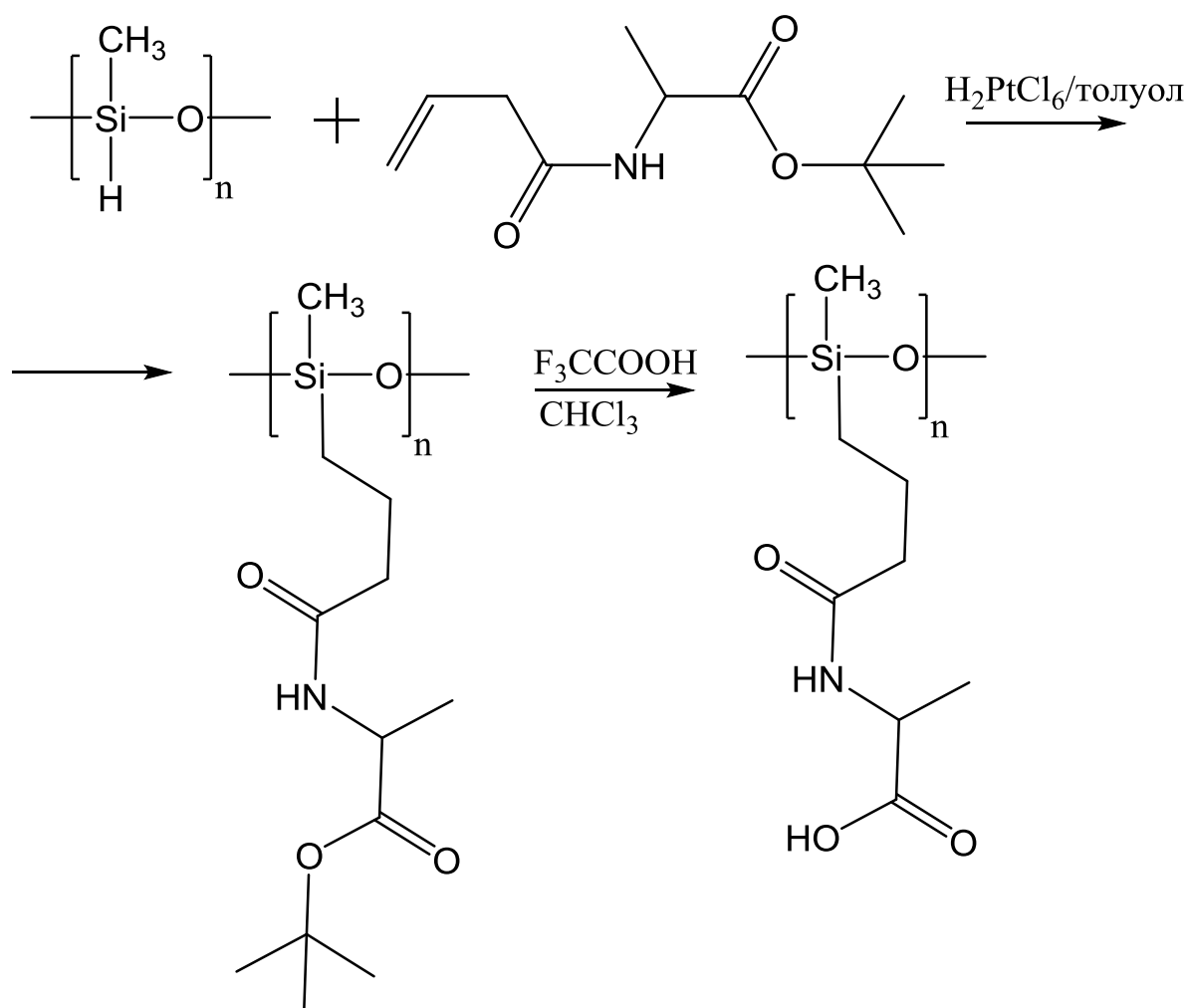


Рисунок 14 Гидросилилирование аминокислот к полидиметилгидридсилоксанам

Ряд работ [37,38,39,40] посвящен получению полидиметилсилоксанов, содержащих карбоксильные группы в цепи полимера, на основе которых получают иономеры посредством создания ионных сшивок ионами металлов.

На первом этапе авторы синтезируют хлорсилан содержащий в качестве заместителя фрагмент *трет*-бутильного эфира бутановой кислоты. Затем проводят конденсацию с олигомерным α,ω -гидроксиконцевым ПДМС, и на последнем этапе проводят удаление защитной *трет*-бутильной группы при нагревании до 210 °С в вакууме [37]. Синтезированы полимеры с *трет*-бутильной группой с массами 12 и 19 тыс, содержанием эфирных групп 1,8 и 0,6 мол. % соответственно. После удаления защитных групп массы полимеров по результатам ГПХ становились 33 и 43 тыс. соответственно. Полученные сополимеры являются вязкими жидкостями, склонными к переходу в эластомерное состояние при нагревании выше 70 °С. При длительном выдерживании при комнатной температуре полимеры снова переходят в состояние вязкой жидкости. Авторы объясняют такое явление упорядочением карбоксильных групп с формированием полярных доменов в при повышенной температуре, тем самым образованием физических сшивок. Влажность воздуха имеет сильное влияние на разрушение таких физических взаимодействий: чем она выше, тем быстрее происходит возврат в исходное состояние. Добавление в такие полимеры ацетилацетоната цинка приводит к образованию эластомерной сетки уже при комнатной температуре.

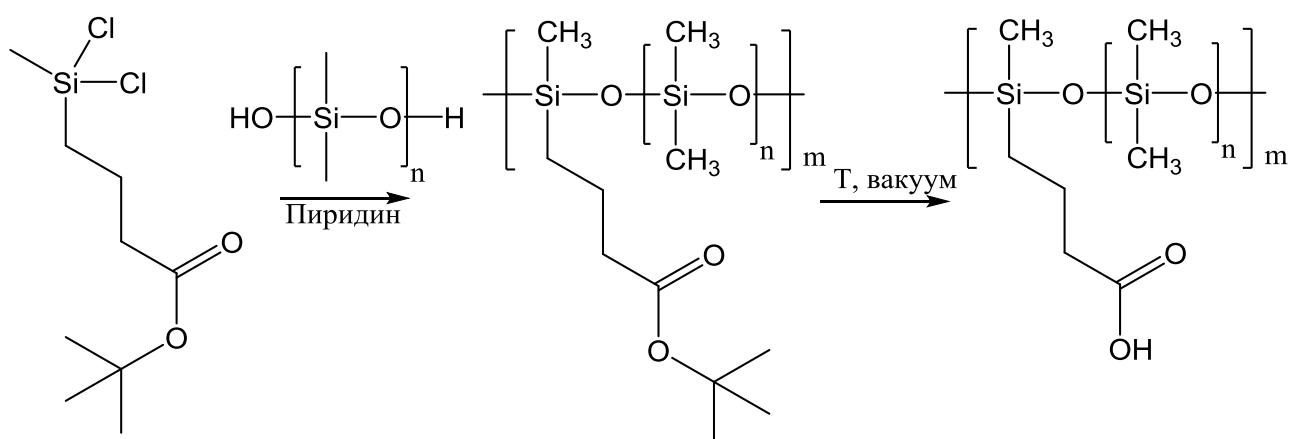


Рисунок 15 Схема получения ПДМС с фрагментами бутановой кислоты

В дальнейшем схема синтеза была модифицирована [38]. На первом этапе получали хлорсилан, содержащий трет-бутильный эфир пропановой кислоты. Затем конденсировали его с α,ω -гидроксиконцевым полидиметилсилоксаном, и на последнем этапе проводили удаление защитной группы в присутствии каталитических количеств трифторметансульфокислоты при 120 °С. Использование последней в количестве 2-3 мкл на 10 г полимера позволило отказаться от процедуры вакуумирования и снизить температуру до 120 °С при удалении защитной группы. Авторы утверждают, что при таких количествах катализатора он не затрагивает силоксановую цепь, а воздействует только на *трет*-бутильную группу. Синтезированы полимеры с массами от 19 до 80 тыс., содержанием карбоксильных групп от 0,27 до 1,23 мол. %.

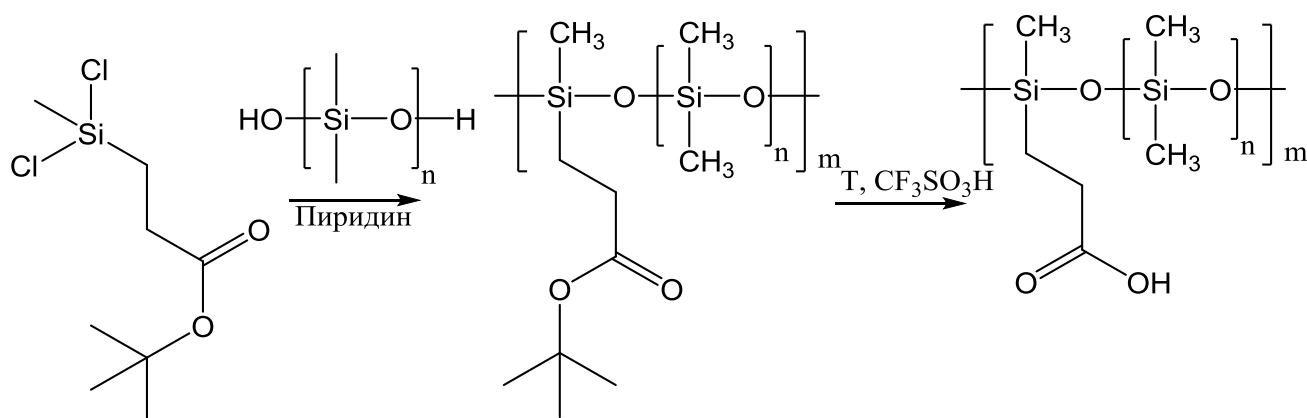


Рисунок 16 Схема получения ПДМС с фрагментами пропановой кислоты

При нагревании полученные карбоксилсодержащие ПДМС сначала уменьшают вязкость, а затем вязкость нарастает, приводя к гелеобразованию. Чем выше температура, при которой образцы выдерживаются, тем быстрее происходит эта перестройка водородных связей из внутримолекулярных в межмолекулярные.

В патенте [99] для синтеза карбоксилсодержащих ПДМС использована реакция гидросилилирования триметилсилильного эфира ундеценовой кислоты полидиметилсилоксанами, имеющими метилгидридсилоксановые звенья. Основой служил ПДМС с массой 15 тыс, и содержанием гидридных звеньев 33

мол. %. В полученных сополимерах затем была проведена частичная или полная нейтрализация карбоксильных групп с помощью ацетилацетонатов металлов.

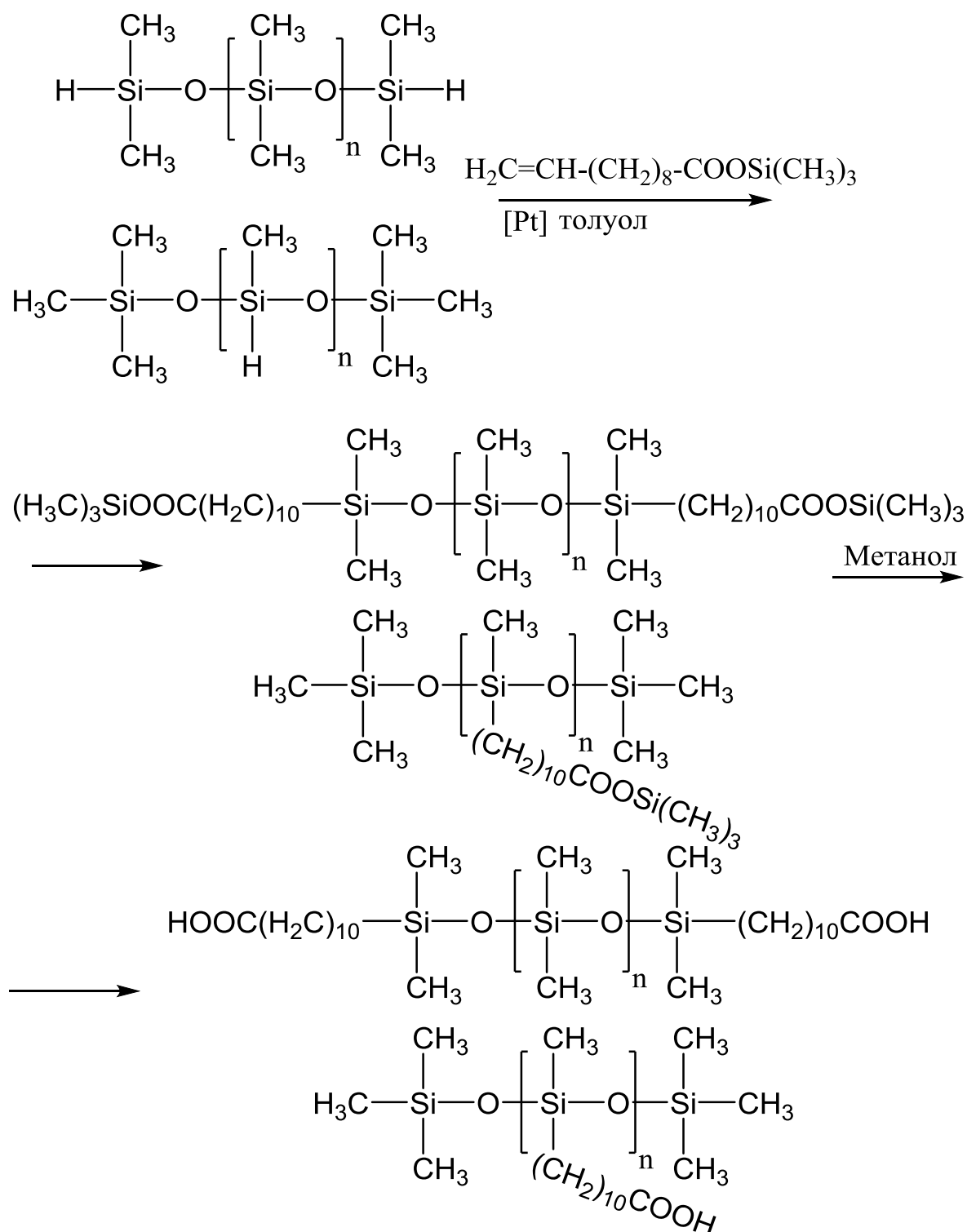


Рисунок 17 Схема синтеза ПДМС содержащий фрагменты ундеценовой кислоты

Полученные иономерные продукты являлись термоэластопластами, в которых плато высокоэластичности тем шире, чем больше степень нейтрализации

карбоксильных групп. По номограмме «напряжение-удлинение» такие ПДМС-иономеры очень близки к классическим ПДМС-резинам, но имеют преимущество, так как могут перерабатываться как ТЭПы выше температуры текучести. Например, в патенте сравнивают высокомолекулярный ПДМС ($M_w=100\ 000$ г/моль) имеющий 1 мольный процент звеньев с карбоновой кислотой, нейтрализованной ионами магния, и химически сшитый эластомер на основе ПДМС (Таблица 4).

Таблица 4 Сравнение ПДМС эластомера и иономера

Материал	Внешний вид при 25 °С	Модуль G', Па	Температура текучести, °С	Прочность, кПа	Деформация
ПДМС иономер	прозрачный, твердо-эластичный	133 000	150	350	180 %
ПДМС эластомер	прозрачный, твердо-эластичный	190 00	-	350	180 %

ПДМС, содержащий фрагменты ундеценовой кислоты, был использован для создания композиций, способных к вулканизации при комнатной температуре [100]. Например, в смеси с ПДМС, содержащим алкиноаминогруппы, образуются ионные сшивки между карбоксильными и аминогруппами. Синтезированный в патенте полимер был массой около 30 тыс., с содержанием карбоксильных звеньев 2 мол. %.

Отдельно можно выделить ряд работ, посвященных синтезу карбоксилсодержащих ПДМС и использованию их в качестве мембран [42,43,44] для разделения газовых смесей. Синтез осуществляется по схеме гидролиза метилдихлорцианоэтилсилана в кислых условиях

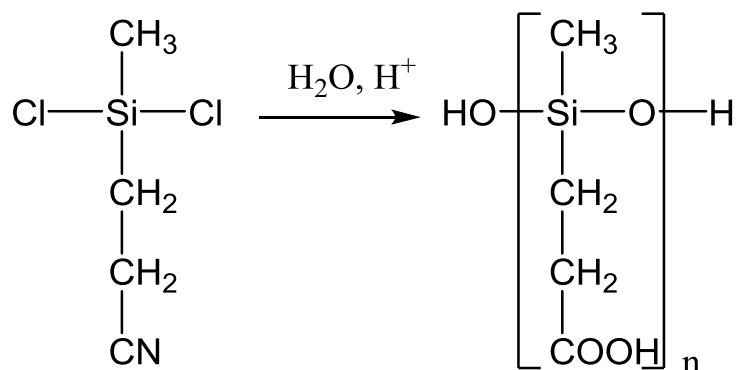


Рисунок 18 Схема получения поли(2-карбоксиэтилметилсилоксана)

Авторы отмечают, что степень конверсии цианоэтильных групп в карбоксильные достигает 98 %. Синтезированный полимер имел массу $M_n=6300$, полидисперсность 1,6. Поли(2-карбоксиэтилметилсилоксан) показывал высокое взаимодействие между сегментами, имея высокую вязкость и агрегируя с образованием резиноподобного латекса молочного цвета. При блокировании карбоксильных групп посредством этерификации метанолом в кислых условиях полученный продукт демонстрирует меньшее взаимодействие и является прозрачной жидкостью. Если смешать поли(2-карбоксиэтилметилсилоксан) с обычным ПДМС при температуре 70 °С, то после остывания смеси до комнатной температуры образуется белая эластичная масса. Тот факт, что полученная масса растворяется в ТГФ, говорит, что эластичность вызвана не ковалентными сшивками, а очень высокой степенью межмолекулярного взаимодействия между сегментами поли(2-карбоксиэтилметилсилоксана) и ПДМС, в основе которого лежат водородные связи.

Полученные в работах продукты (поли(3-карбоксипропил)метилсилоксан, поли[диметилсилоксан-(3-карбоксипропил)метилсилоксан], поли[(3-метоксикарбонилпропил)метилсилоксан]) проявляют хорошие мембранные свойства. В разделении смесей кислород/азот увеличивается избирательность по кислороду от 2 до 5 с увеличением карбоксильного компонента, но уменьшается коэффициент проницаемости.

Позже проводились исследования смешиваемости и взаимодействия карбоксилсодержащих ПДМС с поли(1-винилимидазолом) [45]. Немодифицированные ПДМС не смешиваются с поли(1-винилимидазолом) (ПВИ), но при введении в ПДМС 23 мол. % карбоксильных звеньев, такой полимер начинает смешиваться с ПВИ в любом соотношении. Большинство таких смесей показывают положительные отклонения в значениях T_c . Ни одна смесь не показывает нижнюю критическую температуру растворения. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ИК-спектроскопии показывают, что в таких смесях проявляется межмолекулярные ионные взаимодействия между карбоксильной группой в ПДМС и ПВИ.

В полидиметилсилоксаны, имеющие концевое диметилгидридсилоксановое звено, вводят по реакции гидросилилирования алифатические и ароматические дикарбоновые кислоты [101]. Исходные узкодисперсные гидридсодержащие ПДМС получают живой анионной полимеризацией гексаметилциклотрисилоксана, обрывая полимеризацию введением диметилхлорсилана.

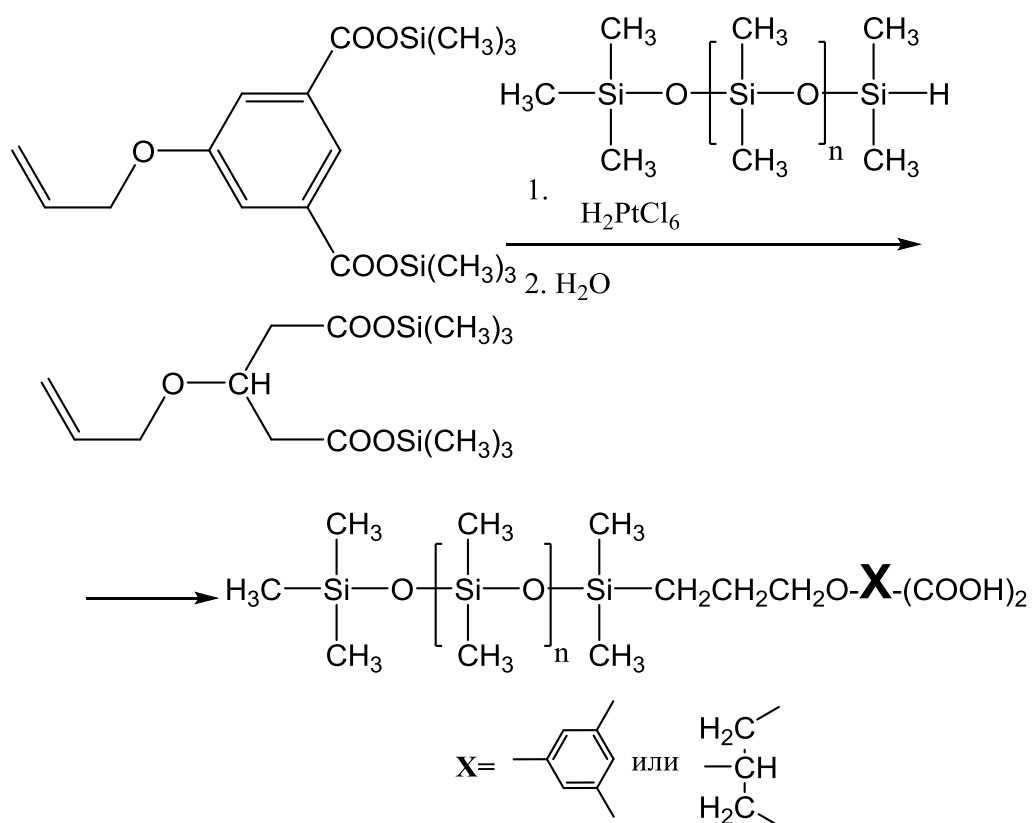


Рисунок 19 Схема гидросилирования монофункциональных полидиметилсилоксанов

Авторы получили ряд таких сополимеров с молекулярными массами от 2000 до 9 000. Выходы в реакциях гидросилирования 40-78 % (в случае арилдикарбоксии) и 74-95 % (в случае с алкилдикарбоксии).

В работах [102,104] для получения карбоксилсодержащих ПДМС использовалась реакция тиол-ен присоединения (гидротииолирование) в свободнорадикальных условиях. В качестве источника радикалов авторы использовали АИБН.

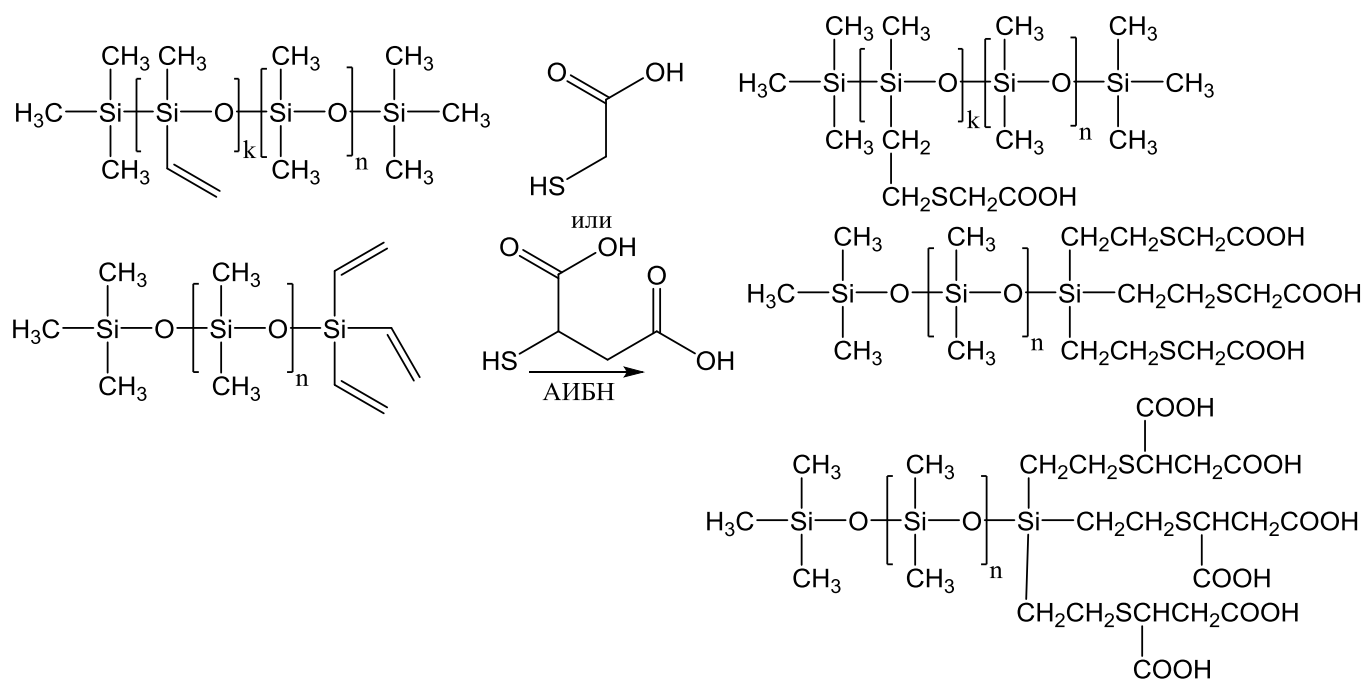


Рисунок 20 Схема тиол-ен присоединения к ПДМС содержащим винильную группу

Реакция проходила селективно против правила Марковникова, приводя к образованию β-аддукта. Конверсия винильных групп составляла более 98 %. В работе [104] синтезированные трифункциональные полимеры имели массы от 2 до 9 тыс. В работе [102] в качестве винилсодержащих ПДМС использовались блок-сополимеры, полученные живой анионной полимеризацией циклотрисилоксанов, масса полимеров составляла 17000, 8600, 3600, содержание винильного звена 50, 25, 30 мол. % соответственно.

2.4.2 Полидиметилсилоксаны, содержащие сложноэфирные группы

Существует ряд работ по введению в ПДМС эфиров карбоновых кислот, в частности, эфиров ундеценовой кислоты [105,106,107] по реакции гидросилилирования к ПДМС. В одном случае [105] полученный ПДМС с фрагментами этилового эфира ундеценовой кислоты является прекурсором для дальнейшего получения ПДМС с жидкокристаллическими фрагментами. В другом случае [106,107] авторы исследуют термические и реологические свойства полученных ПДМС с фрагментом метилового эфира ундеценовой кислоты.

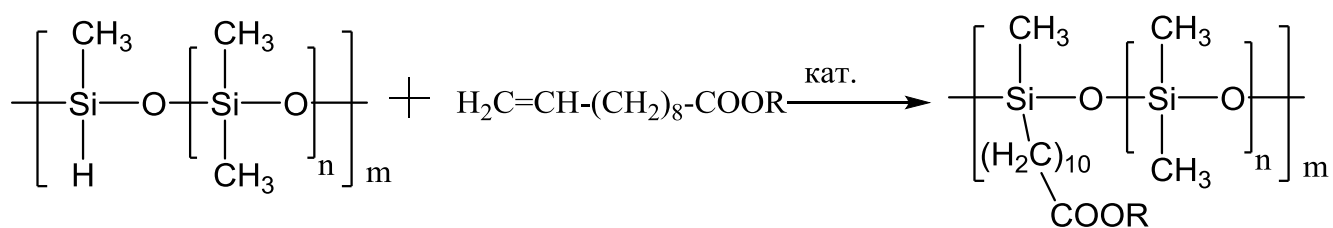


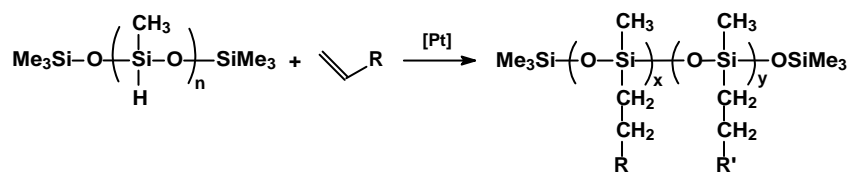
Рисунок 21 Схема получения полидиметилсилоксанов содержащих фрагменты эфиров ундеценовой кислоты

Изменение термического поведения сополимеров наблюдается при содержании модифицирующих звеньев >5 мол. %, а текучесть полимеров сохраняется при содержании таких звеньев <15 мол. %. Полученные полимеры являются ньютоновскими жидкостями. Результаты измерений энергий активации вязкого течения свидетельствуют о повышенном уровне межмолекулярного взаимодействия в полученных сополимерах по сравнению с ПДМС.


Органосилоксановые полимеры с карбоксильными группами находят применение в качестве водоотталкивающих составов для пропитки натуральных и синтетических тканей [108,109], ввиду того, что силоксановый скелет имеет гидрофобные свойства, а наличие небольшого количества полярных групп может придать адгезию к материалу ткани. Реакционноспособные карбоксильные группы взаимодействуют с оксидами металлов образуя структуры ядро-оболочка и используются в получении устойчивых суспензий магнитных жидкостей и магнитных эластомеров [104]. Также ПДМС с полярными группами применяются в качестве ПАВ для создания пен [41], в эмульсионной полимеризации [110,111], в косметических композициях для обработки кожи и волос [112]. Из частично или полностью нейтрализованных солями металлов карбоксилсодержащих ПДМС можно изготавливать ядра мячей для гольфа [113], использовать в изготовлении электронных устройств [96], в композиционных материалах в смеси с другими полимерами [114], использовать в качестве мембранных материалов для разделения смесей газов (например CO_2/CH_4 [115]).

2.4.3 Полидиметилсилоксаны, содержащие сложные полярные группы или комбинацию нескольких групп



В ПДМС также вводят заместители, способные образовывать жидкокристаллические структуры [116-128]. Ряд таких заместителей очень велик (Рисунок 22). Современные методы синтеза, контроля структуры и очистки получающихся полимеров позволяют получить новые эластомерные системы, основанные на полидиметилсилоксанах. Такие полимеры способны проявлять мезоморфные свойства при умеренных температурах (24-45 °С).






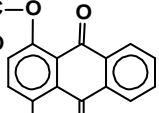


(V) A : R = R' = $-(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CHOL})$, n = 0, 8



(V) B : R' = $-(\text{CH}_2)_n\text{COO}$ -- $\text{COO}(\text{CHOL})$, n = 8



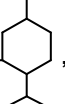
(VI): R = $-(\text{CH}_2)_8\text{COO}(\text{CHOL})$, x = 70-100%




(VI): R' = $-(\text{CH}_2)_8\text{O}$ -- $\text{N}=\text{N}$ -- NO_2 , y = 30-0%


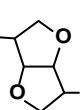

(VII): R = $-\text{CH}_2\text{O}$ -- $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -- $\text{O}\text{C}(=\text{O})$ -- C_3H_7 , x = 97-100%

(VII): R' = $-(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{O}$ --- NH -- H_3C , y = 3-0%

(VIII): R = $-\text{CH}_2\text{O}$ --- $\text{O}\text{C}(=\text{O})$ - $(\text{CH}_2)_4$ - $\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CHOL})$, x = 100-0%

(VIII): R' = $-\text{CH}_2\text{O}$ --- $\text{O}\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -- C_3H_7 , y = 0-100%

(IX): R = $-(\text{CH}_2)_8\text{C}(=\text{O})\text{O}$ --- $\text{O}\text{C}(=\text{O})$ -- C_7H_{15} , x = 43-100%

(IX): R' = $-\text{CH}_2\text{O}$ -- $\text{C}(=\text{O})\text{O}$ -- $\text{O}\text{C}(=\text{O})$ -- OC_7H_{15} , y = 57-0%

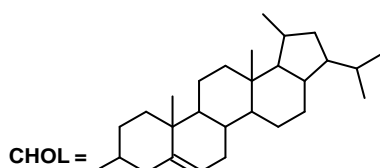


Рисунок 22 Структуры полисилоксановых сополимеров с жидкокристаллической боковой цепью полученных через реакцию гидросилилирования

В патенте [41] предлагается интересный способ получения ПДМС с карбоксильными группами с использованием итаконовой кислоты, применяемой в промышленном производстве карбоксилатных каучуков. Синтез представляет собой взаимодействие аминосодержащих полидиметилсилоксанов с итаконовой кислотой с образованием пирролидонового цикла.

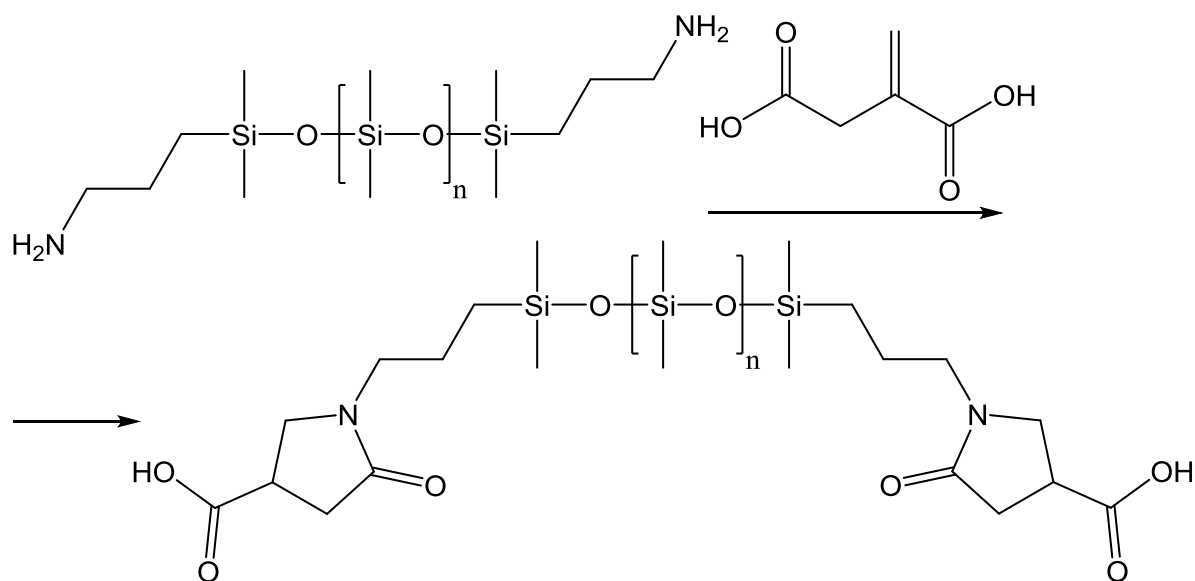


Рисунок 23 Схема взаимодействия аминсилосанов с итаконовой кислотой

2.4.1 Полидиметилсилосаны, содержащие аминогруппы

Силаны, содержащие аминогруппы, впервые были получены в 1935 году. Процесс представляет собой восстановление водородом тетранитрофенилсилана, при этом в качестве побочных продуктов образуется множество различных соединений [129,130]. Получаемый таким способом амин неустойчив.

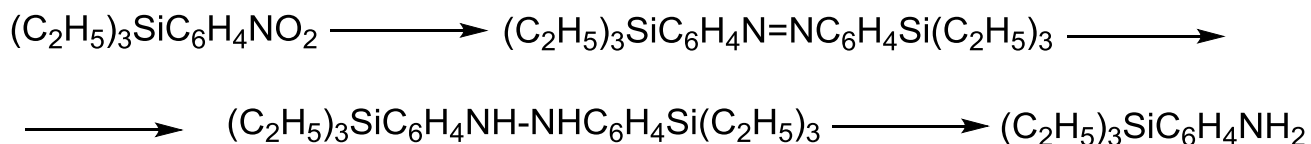


Рисунок 24 Схема восстановления тетранитрофенилсилана водородом

В синтезе кремнийорганических аминов широко используется реакция восстановления нитрилов [131,132,133]. Восстановление проводят водородом в присутствии аммиака на Ni, Co, Pt-содержащих катализаторах.

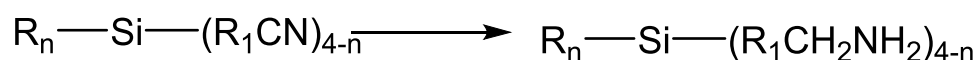


Рисунок 25 Схема восстановления нитрилов до аминов

Существуют методы получения аминосодержащих кремнийорганических соединений с использованием литий- и магнийорганических методов синтеза [134-139]. Основная идея таких методов в реакции между металлорганическими

ароматическими аминами, галогенсодержащими ароматическими аминами с алкоксисиланами и хлорсиланами.

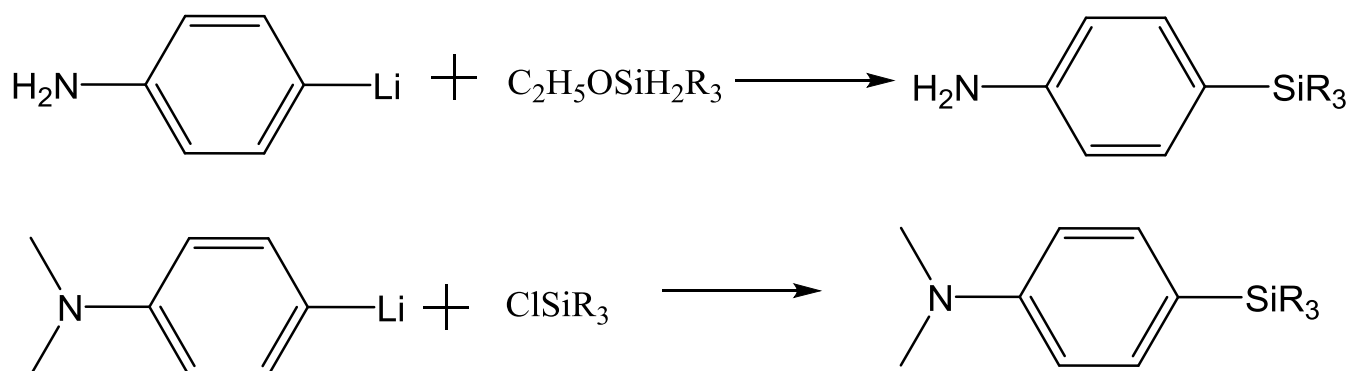
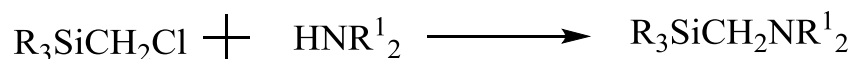


Рисунок 26 Использование литийорганического синтеза для получения аминосодержащих кремнийорганических соединений

Кремнийорганические амины могут быть получены аналогично реакции N-алкилирования [140].



R=арил, алкил, алкокси; R¹= H, арил алкил

Рисунок 27 Схема реакции N-алкилирования

В работе [141] был получен аминотриметилсилан с использованием реакции Габриэля.

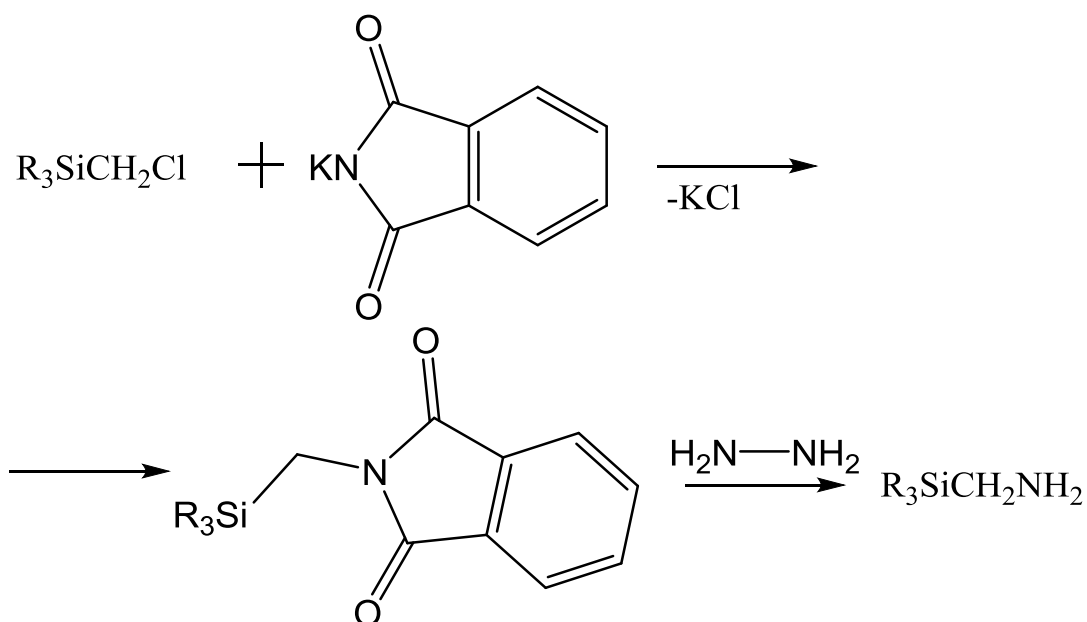


Рисунок 28 Схема получения аминотриметилсилана

Реакцией галогенсодержащего силана с аммиаком можно получить замещенный амин. Взаимодействием аминов или аммиака с хлорметилсиланами получены N-замещенные аминотриметилсиланы [142,143]. Скорость замещения хлора зависит от количества алкоксигрупп при атоме кремния [144].

Гидросилилирование ненасыщенных аминов находит широкое применение в синтезе аминосодержащих силанов и силоксанов. Существуют определенные трудности при использовании платинового катализатора Спайера на первичных и вторичных аминах, связанные с деактивацией самого катализатора и отщеплением атома водорода от кремнийгидридных групп под действием аминов [145,146]. Использование защитных групп на аминах позволяет провести реакцию гидросилилирования, защитная группа потом удаляется взаимодействием со спиртом [147]. Выход целевого продукта в такой реакции составляет порядка 60 %.

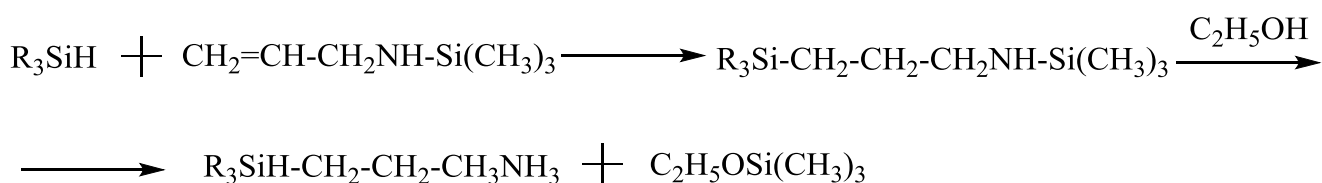


Рисунок 29 Схема гидросилилирования аминов с использованием защитной группы

В промышленности по реакции гидросилилирования получают ряд кремнийорганических аминов, один из важнейших таких продуктов 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (БАПТМДС), который получают из 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и N-(триметилсилил)аллиламина [146,148].

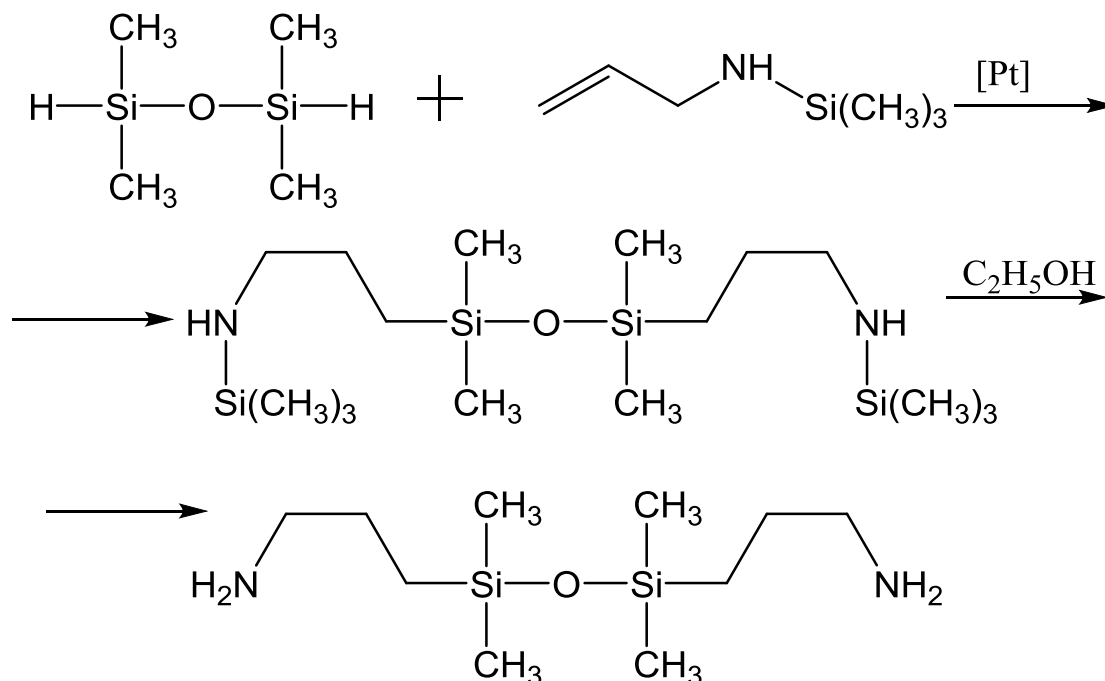


Рисунок 30 Схема получения БАПТМДС

Также можно провести гидросилилирование диметилэтоксисилана с N,N-бис(триметилсилил)аллиламином с оследующим гидролизом и получением дисилоксана [145]. Авторы [148] отмечают, что выход целевых продуктов силирования больше в случае если заместителями у гидридсилана являются алкилы, чем в случае с алкоксилами и фенилами. Так же описано гидросилирование аллиламина с использованием *tert*-бутильной защитной группы и ее последующем удалением с помощью трифторуксусной кислоты [149]. Использование в качестве катализатора оксида платины (PtO_2) повышает выход целевых продуктов [150]. Использование такого катализатора имеет преимущество, так как для его регенерации достаточно фильтрации.

Основным методом синтеза α,ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов служит равновесная сополимеризация циклосилоксанов с 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в

присутствии основных катализаторов – полидиметилсилоксан- α,ω -диолятов калия, тетраметиламмония гидроокиси, силоксанолята тетраметиламмония [148,151].

2.5 Получение структур ядро-оболочка на магнитных частицах

Одним из интересных вариантов использования карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов является создание структур типа «ядро-оболочка» с магнитными частицами для придания им суспензионной устойчивости в магнитных жидкостях и магнитных эластомерах [152, 153].

Создание магнитных жидкостей и магнитных эластомеров является весьма актуальным направлением. Так, магнитные жидкости могут иметь применение в областях, связанных с управлением вибрациями или передачей усилия, например в виброизоляторах, демпферах, тормозных механизмах [154,155].

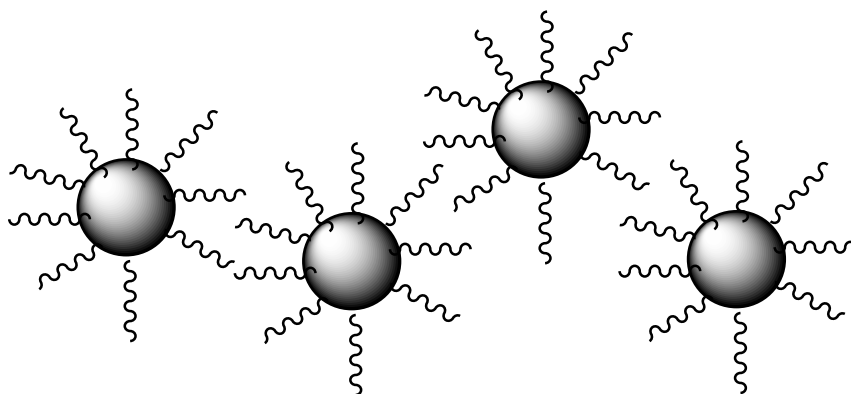


Рисунок 31 Структуры «ядро-оболочка» на магнитных частицах

Для придания суспензионной устойчивости органическим жидкостям и маслам, магнитные частицы подвергают обработке с целью создания структуры ядро-оболочка. На поверхность магнитных частиц прививают полиметилметакрилат (ПММА) [156,157,158] поли(стирол-этилен-этиленпропилен-стирол) [159], поли(N-изопропилакриламид) [160]. Магнитные жидкости и эластомеры на основе ПДМС потенциально могут быть использованы в биомедицинских целях, ввиду того, что ПДМС является биологически инертным полимером.

2.6 Выводы из литературного обзора

Из проведенного литобзора можно сделать ряд выводов, определяющих направление исследований данной работы.

Полиорганосилоксаны содержащие карбоксильные группы широко исследуются и используются в основном как прекурсоры для получения иономерных материалов, сополимеров, косметических композиций. Полидиметилсилоксаны в чистом виде в настоящее время мало где используются, для придания термо- и морозоустойчивости в цепи ПДМС вводят фенильные и этильные заместители, для маслостойкости γ -трифторпропильные и β -цианнитрильные, для вулканизации таких полимеров вводят винильные заместители. Однако, из литературы известно, что карбоксильная группа придает новые и необычные свойства полисилоксанам, но из-за малой изученности свойств таких сополимеров и описанных способов синтеза, широкого коммерческого распространения карбоксилсодержащие ПДМС не получили.

Что касается путей получения таких структур, то прежде всего в настоящее время не приветствуется использование поликонденсационных путей на основе диорганодихлорсиланов, наиболее предпочтительными с точки зрения экологии являются подходы, в которых не используются и не выделяются галогенсодержащие продукты. Полидиметилсилоксаны, содержащие полярные группы, могут быть получены различными способами, при этом использование поликонденсационных путей на основе диорганодихлорсиланов рассматриваться не будет, а получение полиорганосилоксанов с карбоксильными группами поликонденсационным путем на основе диорганодихлорсиланов также не представляется реальным подходом. Таким образом, реальным вариантом представляется полимеризационный подход. Однако имеющиеся данные показывают, что получение полисилоксанов, содержащих в цепи при атоме кремния полярные и объемные заместители полимеризацией соответствующих

циклосилоксанов трудно и иногда просто невозможно. Наиболее эффективным путем являются полимераналогичные превращения предварительно синтезированного диметилсилоксанового полимера с латентными функциональными группами, например винильными или гидридными, с необходимым распределением по цепи. Синтез таких функциональных полимерных матриц успешно осуществляется ионной полимеризацией диметилциклосилоксанов с добавлением соответствующих функциональных соединений.

Систематических исследований влияния содержания и положения карбоксильной группы на свойства ПДМС в литературе крайне мало. Имеющиеся данные разрозненны, и не дают ясного представления о необходимом и достаточном содержании карбоксильных групп в структуре полиорганосилоксанов для существенного увеличения межмолекулярного взаимодействия, поэтому необходимы дальнейшие исследования в этой области.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные реагенты

В работе использовали следующие реагенты и вспомогательные вещества: октаметилциклотетрасилоксан (D₄) («ABCР»), 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (Sigma-Aldrich), сульфокатионитная смола марки СТ-175 («Purolite»), ундеценовая кислота (97 %, Sigma-Aldrich), гексаметилдисилазан («Экос-1»), хлористый тионил («Химмед»), трет-бутоксид калия («Sigma-Aldrich»), платина(0) 1,3 дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс 2 % раствор в ксилоле (катализатор Карстеда) («ABCР»), диметилхлорсилан («ABCР»), полиметилгидридсилоксан марки BS-94 («Wacker Chemie AG»), 1,4-дибромбензол (99 %, «Acros»), *n*-бутиллитий 2,5М раствор в гексане («ABCР»), винилдиметилхлорсилан («ABCР»), иоксид углерода «ВЧ» («СпецГазСнаб»), аргон («СпецГазСнаб»), тетрагидрофуран (ТГФ) (99,8 %, «Русхим.ру»), этилацетат (ХЧ, «Химмед»), сульфат натрия безводный (ХЧ, «Химмед»), кислота соляная (ХЧ, «Химмед»), толуол (ЧДА, «База №1 химреактивов»), гексан (97,76 %, «Русхим.ру»), метанол (ХЧ, «База №1 химреактивов»), гидрид кальция («Acros»), молекулярные сита 3 Å («Acros»), *o*-ксилол (ЧДА, «Компонент-реактив»), итаконовая кислота (99,9+ %, «Acros»), сульфат магния безводный («Acros»), 1,3-бис(3-аминопропил)тетраметилдисилоксан (97 %, «ABCР»), α,ω -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксан (ТМАС) (содержание азота 0,94 % мас.), Карбонильное железо (Марка P20) («Вектон»), гидроксид натрия «ХЧ» («Химмед»), этанол («Медхимпром»), перекись водорода 37 % («Химмед»), α,ω -дивинилдиметилсилоксан марки ДВК-5 («Пента-91»), полиметилгидридсилоксан марки Пента-804 («Пента-91»).

Толуол и ТГФ перед использованием сушили длительным кипячением и перегонкой над металлическим натрием, гексан перед использованием сушили длительным кипячением и перегонкой над гидридом кальция затем выдерживали сутки над молекулярными ситами 3 Å, сульфокатионитную смолу сушили при

80 °C/50 мбар в течение 3 ч, остальные вещества дополнительной очистке не подвергались.

3.2 Методы исследования

Анализ методом ГПХ проводили на хроматографической системе: насос высокого давления СТАЙЕР с.2 (Аквилон, Россия), рефрактометр Smartline RI 2300 (KNAUER, Германия) и термостат JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура $40 \pm 0,1$ °C, элюент – толуол + 2 % ТГФ, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонки 300 x 7,8 мм, сорбент Phenogel (Phenomenex, США), 5 мкм, размер пор от 10^3 до 10^5 Å.

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker WP-250 SY», растворитель – CDCl_3 , программа «ACD LABS».

Спектры ^{29}Si и ^{13}C ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker Avance AV-300» (77,5 МГц для ^{13}C , 59,6 МГц для ^{29}Si), внутренним стандартом был тетраметилсилан и растворителем был CDCl_3 . Спектры обрабатывались на компьютере с использованием программы «ACD LABS».

Исследования методом ДСК проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Исследования методом ТГА проводили на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия) при скорости нагревания 10 °C/мин на воздухе и в аргоне на образцах массой ~20мг.

Анализ ГЖХ проводили на хроматографе «Хроматэк Аналитик 5000» (Россия), детектор — катарометр, газ-носитель — гелий, колонки 2 м x 3 мм, неподвижная фаза SE-30 (5 %), нанесенная на Chromaton-H-AW. Программа «Хроматэк Аналитик» (Россия).

Реологические свойства модифицированных ПДМС изучали на ротационном реометре MCR 302 («Anton Paar», Австрия), измерительная ячейка «плоскость—плоскость». В режиме стационарного сдвигового деформирования измерения проводили в режиме постоянной скорости сдвига в диапазоне 0,1—100 с⁻¹. Динамические механические испытания проводили в области линейного вязкоупругого поведения (амплитуда деформации 1 %) в диапазоне частот 0,1—100 Гц.

Диспергирование проводили в ультразвуковой ванне ПСБ-Галс модель ПСБ-4035-05м мощностью 450 ВА.

Центрифугирование образцов проводили в центрифуге Eppendorf (модель Centrifuge 5804 R) при скорости вращения 11000 об/мин и времени центрифугирования 10 минут.

Микроструктура частиц исследована методом просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с помощью ПРЭМ Titan 80-300 (FEI, США), оснащенного корректором сферических аберраций, высокоугловым кольцевым детектором темного поля (Fischione, США) и системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (ЭРМ) EDXS (EDAX, США). Исследование проводилось при ускоряющем напряжении 300 кВ. При подготовке к исследованию спиртовой раствор с модифицированными частицами железа наносили на электронномикроскопическую медную сетку и высушивали при комнатной температуре.

Измерение краевого угла смачивания капли воды проводили на приборе «KRUSS EasyDrop Standard» с программным обеспечением DSA v 1.90.0.14. Объем исследуемых капель 1 мкл.

Двумерные картины рассеяния высокого разрешения были получены при помощи системы мало- и широкоуглового рассеяния рентгеновского излучения S3-Micropix, изготовленной фирмой Hecus (CuK_α -излучение $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Использовались детектор Pilatus 100K производства Dectris, высокое напряжение на источнике Genix (производство Xenocs) трубке и ток составляли 50 кВ и 1 мА

соответственно. Для формирования рентгеновского пучка использовалась рентгеновская оптика Fox 3D, диаметры формирующих щелей в коллиматоре Кратки: 0,1 и 0,2 мм соответственно. Диапазон измерения углов дифракции от 0,2 до 7,8 градуса. Для устранения рассеяния рентгеновских лучей на воздухе блок рентгеновских зеркал и камера находятся в вакуумной системе (давление $\approx (2\div 3) \times 10^{-2}$ мм рт. ст.). Время накопления варьировали в интервале 600 – 2000 с. Для нагревания использовали термоприставку на основе элемента Пельтье с точностью выставления температуры 0,1 °С.

Оптические микрофотографии в скрещенных поляроидах получали при помощи оптического микроскопа AxioImager M2m, оснащенного температурной приставкой Linkam. Применяли объективы 10x и 20x и детектор Axioscan IC1.

3.3 Методики получения соединений

3.3.1 Синтез α,ω -дигидридолигодиметилсилоксанов (гидридных «телехеликов»)

В одnogорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 100 г (0,3371 моль) октаметилциклотетрасилоксана (D_4), 10,14 г (0,0674 моль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 3,30 г сульфокатионитной смолы Purolite CT-175. Реакционную массу перемешивали 8-10 ч при 70 °С, после чего растворяли в гексане и фильтровали через фильтровальную бумагу для избавления от сульфокатионитной смолы. Затем упаривали раствор на роторном испарителе от гексана, циклические продукты отгоняли в вакууме при 1 мм рт. ст. при 120 °С в течение 8 ч. Получено 93,95 г α,ω -дигидридолигодиметилсилоксана с $M_n=2500$, $M_w/M_n=1,6$. Выход 94 %. В спектре ЯМР 1H (раств-ль $CDCl_3$) полученных продуктов наблюдали два основных сигнала: при δ_H 0,08 м.д. (с, 3 H) характерный для протонов метильной группы в полидиметилсилоксанах, и при δ_H 4,71 (м, 1 H) отвечающий протонам связанным с атомом кремния.

3.3.2 Синтез полидиметилсилоксанов, содержащих метилгидридсилоксановые звенья распределенные по цепи

В одnogорлую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником, загружали 100 г (0,3371 моль) октаметилциклотетрасилоксана (D_4), 9,41 г (0,0025 моль) олиметилгидридсилоксана (BS-94), 4,46 г (0,02752 моль) 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксана и 3,42 г сульфокатионитной смолы Purolite CT-175. Реакционную массу перемешивали 8-10 ч при 70 °С, после чего растворяли в гексане и фильтровали через фильтровальную бумагу для избавления от сульфокатионитной смолы. Затем упаривали раствор на роторном испарителе от гексана, а циклические продукты отгоняли при 1 мм рт. ст. при 120 °С в течение 20 ч. В спектре ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3) полученных продуктов наблюдали два основных сигнала: при δ_{H} 0,08 м.д. (с, 3 H) характерный для протонов метильной группы в полидиметилсилоксанах, и при δ_{H} 4,71 (м, 1 H) отвечающий протонам связанным с атомом кремния.

3.3.3 Синтез триметилсилильного эфира ундеценовой кислоты

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабжённую мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали 135 мл (0,65 моль) гексаметилдисилазана. Колбу помещали в масляную баню и нагревали до 90 °С. Затем при интенсивном перемешивании прикапывали 96 г 50 %-го раствора ундеценовой кислоты (УК) в толуоле (0,26 моль УК) со скоростью 10 мл/мин. После окончания прикапывания реакционную массу перемешивали при 90 °С в течение 3 часов. Затем отгоняли избыток гексаметилдисилазана, продукт выделяли перегонкой в вакууме $T_{\text{кип}} = 90$ °С при 1 мм рт. ст. (Лит.: 96-100 °С при 2 мм рт. ст. [161]) Выход 95 %. Структуру подтверждали с помощью ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3) полученного продукта наблюдали 7 основных сигналов: при δ_{H} 5,80 м.д. (м, 1H, $\text{CH}_2=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$), 4,96 м.д. (т, 2H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2,30 м.д. (т, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$), 2,03 м.д. (к, $\text{CH}_2=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-$), 1,59 м.д. (т, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$), 1,30 м.д. (м, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$), 0,28 м.д. (с, $-\text{CH}_2-\text{COOSi}(\underline{\text{CH}}_3)_3$). В ЯМР ^{13}C (раст-

ль CDCl_3) наблюдали 12 сигналов: δ_c : 174,18 м.д., 139,11 м.д., 114,08 м.д., 35,86 м.д., 33,75 м.д., 29,24 м.д., 29,19 м.д., 29,01 м.д. , 28,84 м.д., 24,90 м.д., 0,28 м.д. По данным ГЖХ этой фракции соответствует один единственный пик на хроматограмме.

3.3.4 Синтез *трет*-бутильного эфира ундеценовой кислоты

В трехгорлую колбу объемом 100мл снабженную термометром, обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой загружали 21,3 г (0,18 моль) тионилхлорида. При перемешивании прикапывали 30 г (0,163 моль) ундеценовой кислоты, после окончания прикапывания перемешивали еще около 2-х часов до прекращения выделения газобразных продуктов реакции. Отгоняли избыток хлористого тионила и выделяли хлорангидрид ундеценовой кислоты перегонкой в вакууме при $T_{\text{кип}} = 75^\circ\text{C}/1$ мм рт. ст. Выход 95 %. Затем в круглодонную трехгорлой колбу объемом 500 мл снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и термометром загружали 170 г 10 %-го *трет*-бутоксида калия в сухом тетрагидрофуране (0,15 моль $\text{KOC}(\text{CH}_3)_3$) и прикапывали к нему 30 г (0,137 моль) хлорангидрида ундеценовой кислоты при перемешивании при поддержании температуры около 0°C . После прикапывания перемешивали еще 2 часа. Затем упаривали на роторном испарителе. Растворяли полученную смесь толуолом и несколько промывали водой для удаления хлорида калия. Органический слой выдерживали ночь над сульфатом натрия, концентрировали на роторном испарителе и перегоняли в вакууме $T_{\text{кип}} = 80^\circ\text{C}$ при 1 мм рт. ст. Выход 70 %. Структуру подтверждали ЯМР ^1H спектроскопией (раст-ль CDCl_3). В спектре наблюдали 7 основных сигналов: при δ_{H} 5,80 м.д. (м, 1H, $\text{CH}_2=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$), 4,95 м.д. (т, 2H, $\underline{\text{CH}}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$), 2,20 м.д. (т, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 2,02 м.д. (к, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-$), 1,57 м.д. (т, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$), 1,44 м.д. (с, 9H, $-\text{CH}_2-\text{COOC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1,29 м.д. (м, 10H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}}_2)_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$). В ЯМР ^{13}C (раст-ль CDCl_3) наблюдали 12 сигналов: δ_c : 173,32 м.д., 139,17 м.д., 114,12 м.д., 79,87 м.д., 35,60 м.д., 33,80 м.д.,

29,30 м.д., 29,23 м.д., 29,06 м.д., 28,88 м.д., 28,10 м.д., 25,09 м.д. По данным ГЖХ этой фракции соответствует один единственный пик на хроматограмме.

3.3.5 Гидросилилирование ПДМС эфирами ундеценовой кислоты

В предварительно прокаленную и охлажденную в токе аргона двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 150 г 10 % раствора гидридсодержащего полидиметилсилоксана в сухом толуоле (0,00594 моль ПДМС) и эфир ундеценовой кислоты в количестве, обеспечивающем эквимольное соотношение кремнийгидридных и винильных групп, после чего вводили катализатор Карстеда и перемешивали реакционную массу при 100 °С в течение 8-15 часов в токе аргона. Контроль процесса вели по исчезновению сигналов винильных и гидридных групп в спектре ЯМР ^1H . По окончании реакции смесь упаривали на роторном испарителе и вакуумировали при 1 мм рт. ст.

3.3.6 Снятие триметилсилильной защиты с ПДМС модифицированных фрагментом ундеценовой кислоты

ПДМС, модифицированные триметилсилильным эфиром ундеценовой кислоты растворяли в смеси толуол-метанол (60/40) и кипятили в течение 5 часов, после чего упаривали на роторном испарителе и отгоняли низкомолекулярные продукты при 1 мм рт. ст. Соответствие состава полученных модифицированных полиорганосилоксанов заданному было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3). В спектрах 10-карбокситецильных «телехеликовых» полидиметилсилоксанов наблюдали 5 основных сигналов: при δ_{H} 2,35 м.д. (т, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOH}$), 1,64 м.д. (т, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 1,28 м.д. (м, 14H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 0,53 м.д. (т, 2H, $-\text{Si}-\underline{\text{CH}}_2-(\underline{\text{CH}}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 0,08 м.д. (с, $-\text{[Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2\text{-O]}_n-$).

В спектрах полидиметилсилоксанов с распределенными модифицированными звеньями наблюдали 5 основных сигналов: δ_{H} 2,35 м.д. (т, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_2-\text{COOH}$), 1,64 м.д. (т, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 1,27 м.д. (м, 14H, $-\text{Si}$

$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$), 0,51 м.д. (т, 2H, $-\text{Si}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)
0,08 м.д. (с, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$)_n-).

3.3.7 Синтез (*n*-бромфенил)диметилвинилсилана

В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 1000 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, септой и отводом под вакуум загружали 50 г (0,212 моль) 1,4-дибромбензола. Реакционную систему трижды вакуумировали-аргонировали после чего добавляли 250 мл сухого тетрагидрофурана, охлаждали смесь до $-80\text{ }^\circ\text{C}$ и с помощью капельной воронки прикапывали в колбу 85,5 мл 2,5 М раствора *n*-бутиллития в гексане. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч, поддерживая температуру $-80\div-70\text{ }^\circ\text{C}$, затем прикапывали 35 мл (0,254 моль) винилдиметилхлорсилана, после чего перемешивали еще в течение 1 ч при $-80\div-70\text{ }^\circ\text{C}$, а затем не прекращая перемешивание давали реакционной смеси постепенно нагреться до комнатной температуры. Реакционную массу упаривали на роторном испарителе, неотогнавшийся остаток переносили в делительную воронку, добавляли 300 мл этилацетата и трижды промывали водой. Отделяли органический слой, после чего выдерживали его ночь над безводным сульфатом натрия, фильтровали через бумажный фильтр и упаривали на роторном испарителе. Целевой (*n*-бромфенил)диметилвинилсилан выделяли вакуумной перегонкой собирая фракцию с температурой кипения $85\text{ }^\circ\text{C} / 1\text{ мм рт. ст.}$ Получено 47,5 г продукта. Выход 93 %. По данным ГЖХ этой фракции соответствует один единственный пик на хроматограмме.

Структуру полученного (*n*-бромфенил)диметилвинилсилана подтверждали спектроскопией ЯМР ^1H спектроскопией (раст-ль CDCl_3). В спектре наблюдали три основных сигнала при δ_{H} : 7.52–7.37 м.д. (дд, 4H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6.33–5.70 м.д. (м, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 0.34 м.д. (с, 6H, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). В спектре ЯМР ^{13}C присутствовало семь сигналов: со значениями δ_{C} м.д. 137.33 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{C}-$

(CH)₂–), 137.22 (–CH=CH₂), 135.45 (CH₂=CH–Si–C–(CH)₂–), 133.31 (–Si–C–(CH)₂–(CH)₂–), 130.92 (–CH=CH₂), 123.85 (–Si–C–(CH)₂–(CH)₂–C–Br), –2.99 (Si–(CH₃)₂–CH=CH₂).

3.3.8 Синтез 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты

В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 1000 мл, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром, септой и отводом под вакуум и капилляром для барботирования газов загружали 40,34 г (0,1673 моль) (п-бромфенил)диметилвинилсилана. Реакционную систему трижды вакуумировали-аргонировали, затем добавляли 300 мл сухого тетрагидрофурана, охлаждали реакционную смесь до –80 °С и с помощью капельной воронки прикапывали 67 мл 2,5 М раствора н-бутиллития в гексане. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч, поддерживая температуру –80÷–70 °С, после чего в течение 10 мин барботировали 5,6 л (0,251 моль) диоксида углерода, поддерживая температуру не выше –60 °С и перемешивали реакционную массу еще 0,5 ч при –70 °С. Полученный раствор упаривали на роторном испарителе, а неотогнавшийся остаток переносили в делительную воронку и экстрагировали литиевую соль водой. Водный слой трижды промывали этилацетатом, затем отделяли и прикапывали к нему при интенсивном перемешивании эквимолярное количество соляной кислоты (84 мл 2М HCl). Целевой продукт экстрагировали этилацетатом, выдерживали органический слой ночь над безводным сульфатом натрия, фильтровали и упаривали на роторном испарителе, после чего сушили при 70 °С / 1 мм рт.ст. Получено 21,9 г продукта. Выход 64 %. 4-(диметилвинилсилил)бензойная кислота представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, температура плавления 59 °С. Хорошо растворима в метаноле, этаноле, тетрагидрофуране, этилацетате, ограничено растворима в гексане, толуоле Структуру синтезированной 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты подтверждали спектроскопией ЯМР ¹H (раст-ль CDCl₃). В спектре наблюдали четыре основных сигнала при δ_H: 8.10 м.д. (д, 2H, –C₆H₄–), 7.65 м.д. (д, 2H, –C₆H₄–), 6.37–5.74 м.д. (м, 3H, –CH=CH₂), 0,40 м.д. (с, 6H, –Si((CH₃)₂)–CH=CH₂). В спектре ЯМР ¹³C присутствовало восемь сигналов: δ_C 171.92 (COOH),

145.35 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\underline{\text{C}}-(\text{CH})_2-$), 136.20 ($-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 133.14 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\text{C}-(\underline{\text{C}}\text{H})_2-$), 132.80 ($-\text{Si}-\text{C}-(\text{CH})_2-(\text{CH})_2-\underline{\text{C}}-\text{COOH}$), 128.86 ($-\text{Si}-\text{C}-(\text{CH})_2-(\underline{\text{C}}\text{H})_2-\text{C}-\text{COOH}$), 128.33 ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), -3.88 ($\text{Si}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$).

3.3.9 Синтез триметилсилильного эфира 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты

В трехгорлую круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, загружали 25 мл (0,120 моль) гексаметилдисилазана. Помещали колбу в масляную баню с температурой 90 °С и при перемешивании прикапывали раствор 12,34 г (0,06 моль) 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты в 100 мл толуола. По окончании прикапывания реакционную массу перемешивали при 90 °С в течение 3 ч, после чего толуол и избыток гексаметилдисилазана отгоняли при атмосферном давлении. Целевой продукт выделяли вакуумной перегонкой собирая фракцию с температурой кипения 100 °С / 1 мм рт.ст. Получено 16,5 г продукта. Выход 99 %.

По данным ГЖХ этой фракции соответствует один единственный пик на хроматограмме. Триметилсилильный эфир 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты представляет собой прозрачную жидкость с резким запахом, растворимую в толуоле. Структуру синтезированного триметилсилильного эфира 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты подтверждали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3). В спектре наблюдали пять основных сигналов при δ_{H} : 8.01 м.д. (д, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.60 м.д. (д, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 6.35–5.72 м.д. (м, 3H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 0.40 м.д. (с, 9H $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.38 м.д. (с, 6H, $-\text{Si}((\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2)-\text{CH}=\text{CH}_2$). В спектре ЯМР ^{13}C наблюдали девять сигналов: δ_{C} 166.89 ($-\underline{\text{C}}\text{OOSi}(\text{CH}_3)_3$), 144.79 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\underline{\text{C}}-(\text{CH})_2-$), 137.15 ($-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 133.75 ($-\text{Si}-\text{C}-(\text{CH})_2-(\text{CH})_2-\underline{\text{C}}-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$), 133.42 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-\underline{\text{C}}-(\text{CH})_2-$), 131.71 ($-\text{Si}-\text{C}-(\text{CH})_2-(\text{CH})_2-\underline{\text{C}}-\text{COOSi}(\text{CH}_3)_3$), 129.09 ($-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 0.14 ($-\text{Si}-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), -3.07 ($-\text{COOSi}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

3.3.10 Гидросилилирование ПДМС триметилсилильным эфиром 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты

В предварительно прокаленную и охлажденную в токе аргона двухгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 150 г 10 % раствора гидридсодержащего полидиметилсилоксана в сухом толуоле (0,00594 моль ПДМС) и триметилсилильный эфир 4-[этенил(диметил)силил]бензойной кислоты в количестве, обеспечивающем эквимольное соотношение кремнийгидридных и винильных групп, после чего вводили катализатор Карстеда и перемешивали реакционную массу при комнатной температуре в течение 16 ч в аргоне, затем при 50 °С в течении 5 ч. Контроль за ходом процесса вели по исчезновению сигналов винильных и гидридных групп в спектрах ЯМР ^1H . После окончания реакции смесь упаривали на роторном испарителе и проводили отгонку низкомолекулярных продуктов при 120 °С / 1 мм рт. ст.

Структуру полученных сополимеров подтверждали с помощью спектроскопии ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3). В спектре наблюдали 7 основных сигналов при δ_{H} : 8,01 м.д. (д, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,60 м.д. (д, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 0,77-0,63 м.д. (м, $-\text{O}-\text{Si}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$), 0,43-0,35 м.д. (м, $-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$), 0,40 м.д. (с, $-\text{C}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0,28 м.д. (с, $-\text{C}_6\text{H}_4-\underline{\text{Si}}((\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), δ_{H} 0,08 м.д. (с, $(-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-)$).

3.3.11 Снятие триметилсилильной защиты с ПДМС модифицированных фрагментами бензойной кислоты

ПДМС, модифицированные эфиром бензойной кислоты растворяли в смеси толуол-метанол (60/40) и кипятили в течение 5 ч, затем раствор упаривали на роторном испарителе и отгоняли низкомолекулярные вещества при 120 °С / 1 мм рт. ст. Соответствие состава полученных модифицированных полиорганосилоксанов заданному было подтверждено методом спектроскопии ЯМР ^1H (раст-ль CDCl_3). В спектре наблюдали 6 основных сигналов при δ_{H} : 8,01 м.д. (д, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7,60 м.д. (д, $-\text{C}_6\text{H}_4-$), 0,77-0,63 м.д. (м, $-\text{O}-\text{Si}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-$),

0,43-0,35 м.д. (м, -O-Si-CH₂-CH₂-Si-C₆H₄-), 0,28 м.д. (с, -C₆H₄-Si((CH₃)₂)-CH₂-CH₂-Si-), 0,08 м.д. (с, (-O-Si(CH₃)₂-O-).

3.3.12 Синтез α,ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана

В трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, загружали 13,85 г (0,056 моль) 1,3-бис(3-аминопропил)тетраметилдисилоксана, 38,46 г (0,13 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 0,14 г ТМАСа. Колбу помещали в масляную баню с температурой 100°C и перемешивали при данной температуре 16 часов. Затем проводили разложение катализатора, при 140-150°C в течение 3 часов, после чего отгоняли низкомолекулярные продукты реакции при 140-150°C и остаточном давлении 2-3 мбар. Получено 41 г полимера I (Выход 78,4 %), с содержанием амино-групп по данным кислотно-основного титрования 2,6 % мас. В ¹H ЯМР спектре наблюдали 5 основных сигналов (рас-ль CDCl₃) δ_{H} : 0,08 (С, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), -), 0,53 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), 1,15 (М, -CH₂-CH₂-NH₂), 1,46 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), 2,67 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂).

3.3.13 Синтез α,ω -силоксанов содержащих диметил(N-пропил-4-карбокспирролидон)силильные группировки

В круглодонную колбу объемом 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой загружали 2 г (0,0024 моль) α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана I, 0,62 г (0,0048 моль) итаконовой кислоты, 20 мл о-ксилола и 2 г прокаленного безводного сульфата магния. Грели при интенсивном перемешивании на масляной бане при 144°C. В спектрах полученных олигомеров наблюдали 7 основных сигналов (рас-ль CDCl₃) δ_{H} : 0,08 (С, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), 0,50 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), 1,55 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-), 2,78 (М, (CH₂)-C(O)-N(R)CH₂-CH-COOH), 3,28 (М, (CH₂)-C(O)-N(R)CH₂-CH-COOH), 3,45(М,(CH₂)-C(O)-N(R)CH₂-CH-COOH), 3,63 (М, Si(CH₃)₂-CH₂-CH₂-CH₂-N-).

3.3.14 Прививка карбоксилсилсодержащих ПДМС к частицам железа

В круглодонную одногорлую колбу объемом 500 мл загружали 1 г карбонильного железа и 50 мл толуола, колбу помещали в ультразвуковую ванну и диспергировали частицы в течение 10 мин, затем добавляли 0,3 г карбоксилсодержащего полидиметилсилоксана и перемешивали смесь механической мешалкой при температуре 110 °С в течение 16 часов. Затем смесь центрифугировали, декантировали раствор от осевших частиц. Частицы снова растворяли в 70 мл толуола и перемешивали отмывая от ковалентно неприсоединенных молекул ПДМС, затем снова центрифугировали и декантировали раствор от осевших частиц. Отмывание повторяли трижды. Полученные частицы железа сушили при 50 °С в течение 5 ч (1 Торр).

3.3.15 Травление поверхности частиц железа щелочью

В круглодонную одногорлую колбу объемом 100 мл загружали 1 г карбонильного железа и 20 мл насыщенного раствора гидроксида натрия в этаноле, колбу помещали в ультразвуковую ванну и диспергировали частицы в течение 10 мин, затем перемешивали смесь механической мешалкой при температуре 78 °С в течение 5 часов. Затем смесь центрифугировали, декантировали раствор от осевших частиц. Частицы снова растворяли в 70 мл этанола и перемешивали отмывая от остатков гидроксида натрия, затем снова центрифугировали и декантировали раствор от осевших частиц. Отмывание повторяли трижды. Полученные частицы железа сушили при 50 °С в течение 5 ч (1 Торр).

3.3.16 Травление поверхности частиц железа перекисью водорода

В круглодонную одногорлую колбу объемом 100 мл загружали 3 г карбонильного железа и 10 мл перекиси водорода. Перемешивали смесь механической мешалкой 0,5 ч при комнатной температуре. Затем смесь центрифугировали, декантировали раствор от осевших частиц. Частицы снова растворяли в 70 мл этанола и перемешивали отмывая от остатков перекиси

водорода, затем снова центрифугировали и декантировали раствор от осевших частиц. Отмывание повторяли трижды.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с поставленной задачей синтеза и исследования свойств карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов было необходимо синтезировать: ряд олигомерных полидиметилсилоксанов, содержащих гидридное звено в различном количестве и в различных положениях в макромолекуле, и модификаторы, содержащие карбоксильную группу, алкильный или арильный радикал и неопределенную углерод-углеродную связь для их прививки к полимерной матрице по реакции гидросилилирования. Также была поставлена задача синтезировать ряд полидиметилсилоксанов с карбоксильными группами альтернативным способом, без использования реакции гидросилилирования. Для подтверждения возможности практического применения использовать карбоксилсодержащие ПДМС в качестве оболочки для магнитных частиц железа.

4.1 Получение ПДМС содержащих фрагменты карбоновых кислот

4.1.1 Получение гидрид-функциональных полидиметилсилоксанов

В качестве матриц для получения модифицированных ПДМС были выбраны гидрид-содержащие ПДМС с различным характером распределения метилгидридсилоксановых звеньев по цепи. Для проведения исследований были выбраны именно гидрид-содержащие ПДМС, потому что их модификация по реакции гидросилилирования является наиболее удобной и позволяет уменьшить количество стадий получения модификаторов из коммерчески доступных реагентов.

На первом этапе работы катионной полимеризацией (Схема 1) октаметилциклотетрасилоксана с 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном или с полиметилгидридсилоксаном и гексаметилдисилоксаном был синтезирован ряд сополимеров, содержащих SiH группы на концах (1) или в основной

полисилоксановой цепи (2). Процесс вели при различном соотношении реагентов в присутствии сульфокатионитной смолы при 70 °С в течение 8-10 ч.

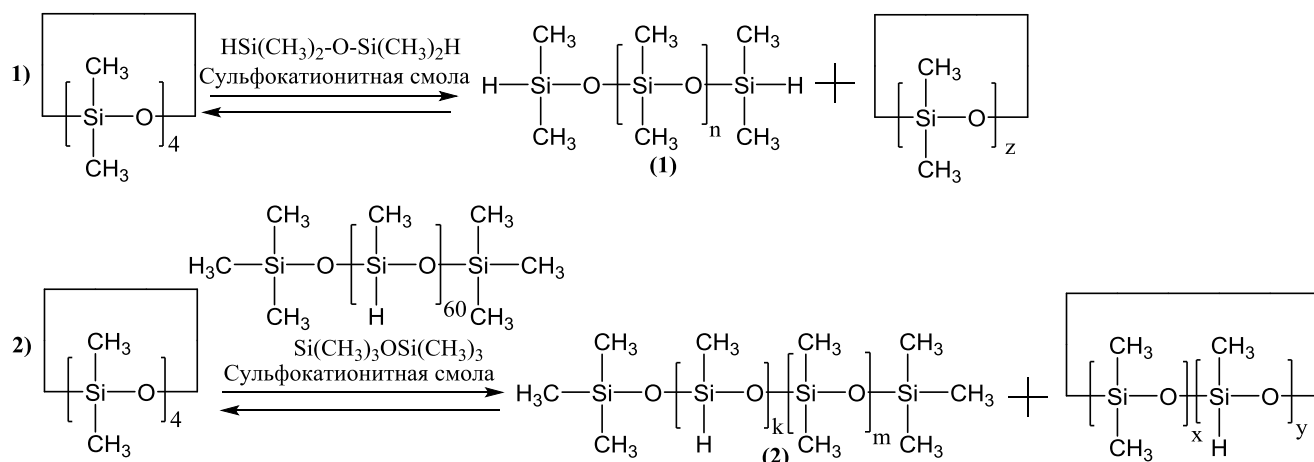


Схема 1 Схема получения ПДМС с кремнийгидридными звеньями

Низкомолекулярные продукты реакции удаляли отгонкой в вакууме (1 Торр). На рисунке 32 (а) пунктирной линией обозначена кривая ГПХ до отгонки низкомолекулярных продуктов, сплошной после. Выход линейных продуктов составил от 75 до 88 %. Состав и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров приведены в Таблицах 5 и 6.

Таблица 5 Характеристики синтезированных α,ω -дигидридолигодиметилсилоксанов

Загрузки		$(\text{Me})_2\text{SiH}$ (мол. %)		M_n^{**}	M_w/M_n^{**}	Выход, %
Д ₄	ТМДС	Теория	Эксперимент*			
100 г	10,14 г	10	5,5	2500	1,6	84
100 г	5,07 г	5	3,5	4200	1,9	87
100 г	1,69 г	1,7	1,1	8300	1,7	85
100 г	0,85 г	0,8	0,6	9300	2,1	79

* определено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H ; ** определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов.

**Таблица 6 Характеристики синтезированных
 α,ω -бис(триметилсилокси)полидиметилметилгидридсилоксанов**

Загрузки			MeHSiO (мол. %)		M _n **	M _w /M _n **	Выход, %
D ₄	ГМДС	ПМГС	Теория	Эксперимент*			
25 г	1,28 г	21,18 г	50	46,2	3200	2,6	83
50 г	2,28 г	10,59 г	20	20,7	3000	2,6	84
100 г	4,46 г	9,41 г	10	8,6	4300	2,0	75
100 г	4,41 г	3,53 г	4	3,3	4400	2,0	88
100 г	4,31 г	1,69 г	1	0,9	4600	1,9	82
10 г	0,14 г	0,06 г	0,3	0,5	10500	1,8	80
10 г	0,04 г	0,017 г	0,2	0,2	18500	2,3	81
50 г	0,14 г	0,43 г	1	0,7	24000	2,3	85
50 г	0,38 г	1,77 г	4	3,6	14100	1,9	80

* определено с помощью спектроскопии ЯМР ¹H; ** определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов.

Из таблиц 5 и 6 видно, что состав полученных продуктов близок к составу, заданному соотношением исходных реагентов, а выход линейных продуктов составляет от 75 до 88 %. Некоторое уменьшение количества гидридных групп в продукте реакции относительно расчётного количества по-видимому обусловлено протеканием побочных реакций дегидроконденсации и диспропорционирования с образованием более высокомолекулярных соединений [106,162].

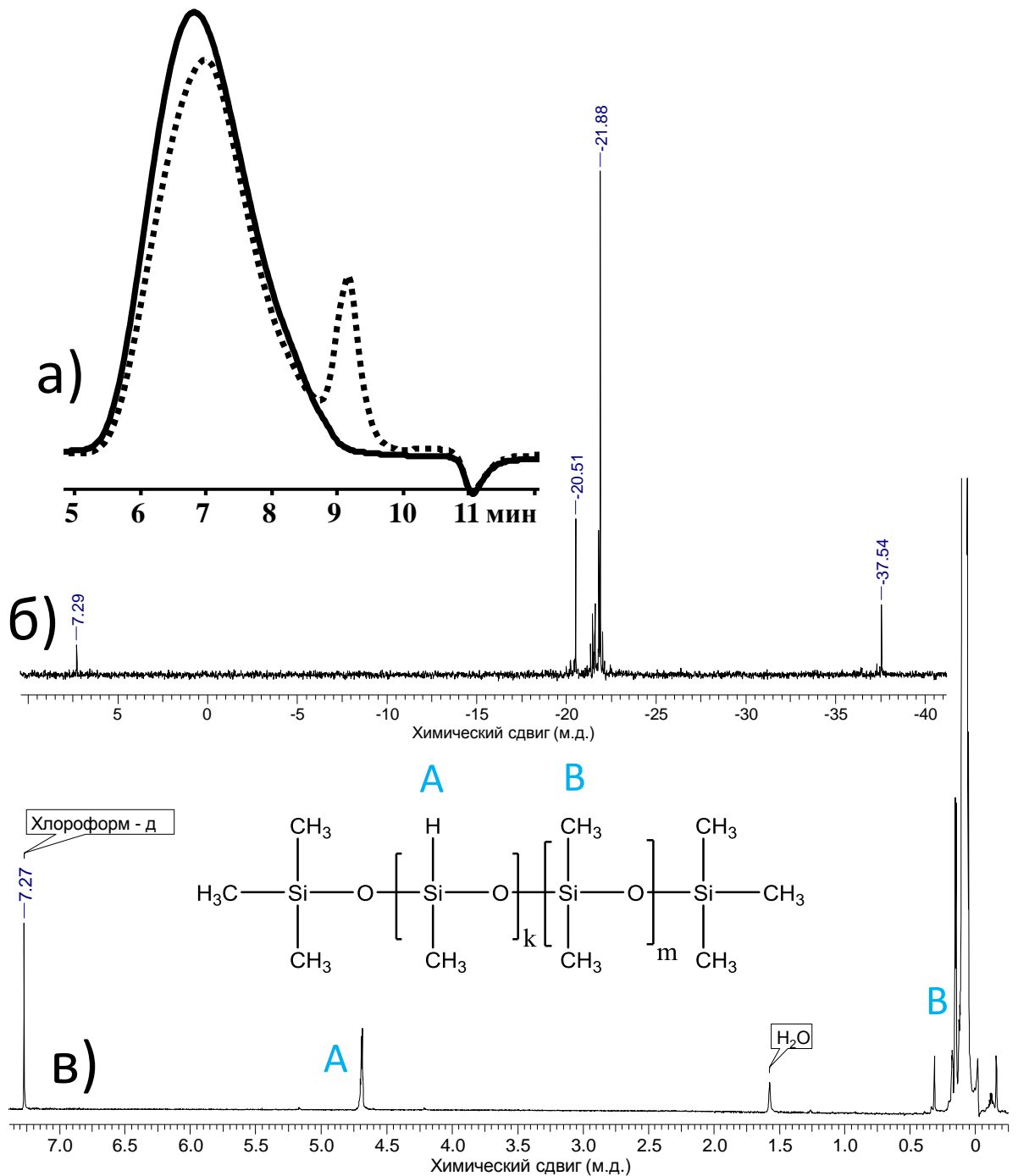


Рисунок 32 Получение гидрид – функционального ПДМС со статистическим распределением гидридных групп по цепи. ГПХ (а) до отгонки низкомолекулярных продуктов реакции и после, Спектр ЯМР ^{29}Si (б), Спектр ^1H ЯМР (в) ПДМС (8,6 мол. % MeHSiO)

Посредством спектроскопии ^{29}Si ЯМР полимеров, полученных по схеме 2, (Рисунок 32 (б)) была проведена оценка характера распределения диметильных и метилгидридных силоксановых звеньев в полученных полидиметил(метилгидрид)силоксанах. В спектрах ^{29}Si ЯМР синтезированных полимеров отсутствуют сигналы при $\delta_{\text{Si}} = -35,0 \dots -35,5$ м.д., соответствующие

триаде звеньев $D^H D^H D^H$ (где D — диметилсилоксановое звено; D^H - метилгидридсилоксановое звено) и $DD^H D^H$ ($\delta_{Si} - (36,0 - 36,7)$ м.д.), а присутствуют только сигналы, соответствующие триадам $DD^H D$ ($\delta_{Si} = -37,0 \dots -37,7$ м.д.), DDD ($\delta_{Si} = -21,0 \dots -22,3$ м.д.) и $D^H DD$ ($\delta_{Si} = -20,0 \dots -20,7$ м.д.), что свидетельствует об отсутствии блочных последовательностей $D^H D^H D^H$ в сополимере.

Таким образом, получены диметилсилоксановые полимерные матрицы, содержащие гидридсилильные функциональные группы в только терминальном, или только статистическом распределении по цепи, и проведена полная и доказательная идентификация их структуры.

4.1.2 Получение эфиров ундеценовой кислоты

Следующим необходимым этапом работы была разработка методов получения и синтез модифицирующих функциональных соединений. В качестве модификатора, содержащего карбоксильную группу, алкильный радикал и неопределённую связь была выбрана ундеценовая кислота, так как это относительно недорогой коммерчески доступный крупнотоннажный реагент. Был проведен синтез эфиров ундеценовой кислоты - модификаторов гидридсодержащих ПДМС по реакции гидросилилирования, в двух вариантах.

Синтез *трет*-бутильного эфира ундеценовой кислоты (соединение 3) проводили по схеме 2 (уравнение 1).

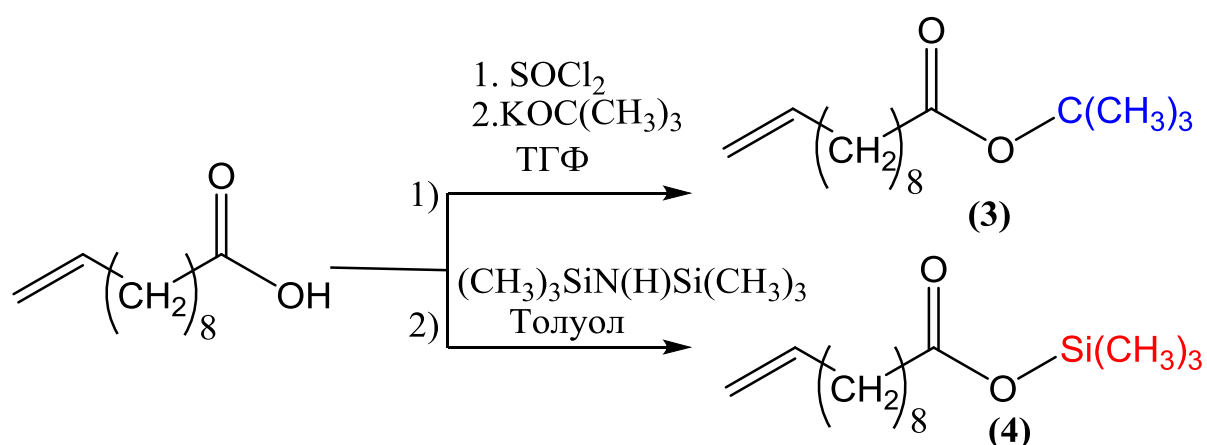


Схема 2 Синтез эфиров ундеценовой кислоты

Спектр 1H ЯМР *трет*-бутильного эфира ундеценовой кислоты с соотношением сигналов представлен на рисунке 33, посторонних сигналов спектре

не наблюдается. В ГЖХ хроматограмме (Рисунок 33 (а)) присутствует один пик. Соединение (3) представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с резким запахом, не растворимую в воде, но растворимую в органических растворителях.

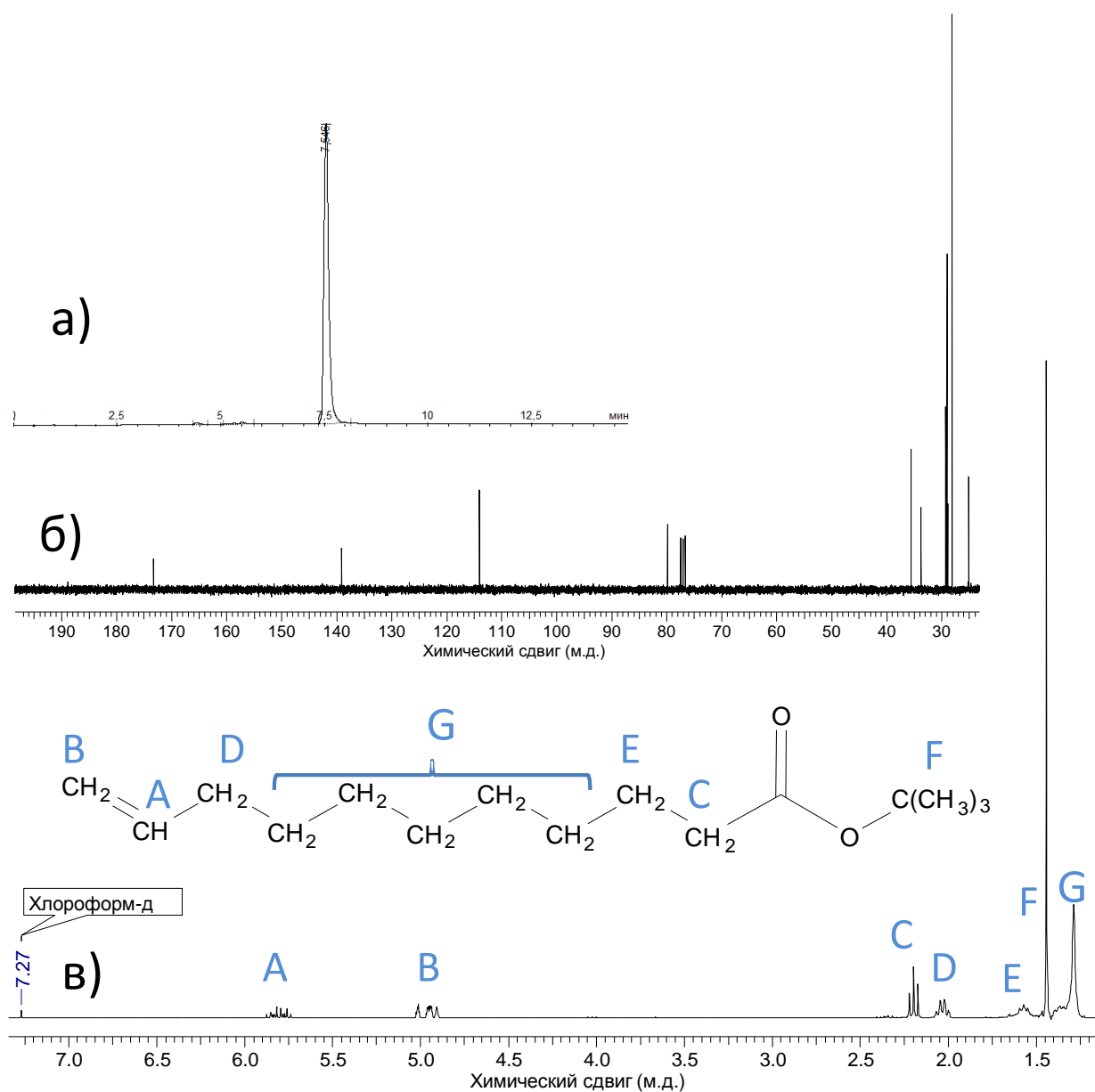


Рисунок 33 ГЖХ (а), Спектр ^{13}C ЯМР (б), Спектр ^1H ЯМР (в) *трет-*бутильного эфира ундеценовой кислоты

Триметилсилильный эфир ундеценовой кислоты (соединение 4 схемы 2) был получен по методике, описанной в работе [163], взаимодействием гексаметилдисилазана с раствором ундеценовой кислоты в толуоле (уравнение 2). ГЖХ, ^{29}Si ЯМР, ^{13}C ЯМР, ^1H ЯМР с соотнесением сигналов представлены на рисунке 34. На спектре ^{29}Si ЯМР присутствует один сигнал δ_{Si} 23,03 м.д.,

отвечающий кремнию защитной триметилсилильной группы. В ГЖХ хроматограмме наблюдается один пик. Соединение (4) представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с резким запахом, не растворимую в воде, но растворимую в органических растворителях, и при длительном хранении приобретающую желтоватую окраску.

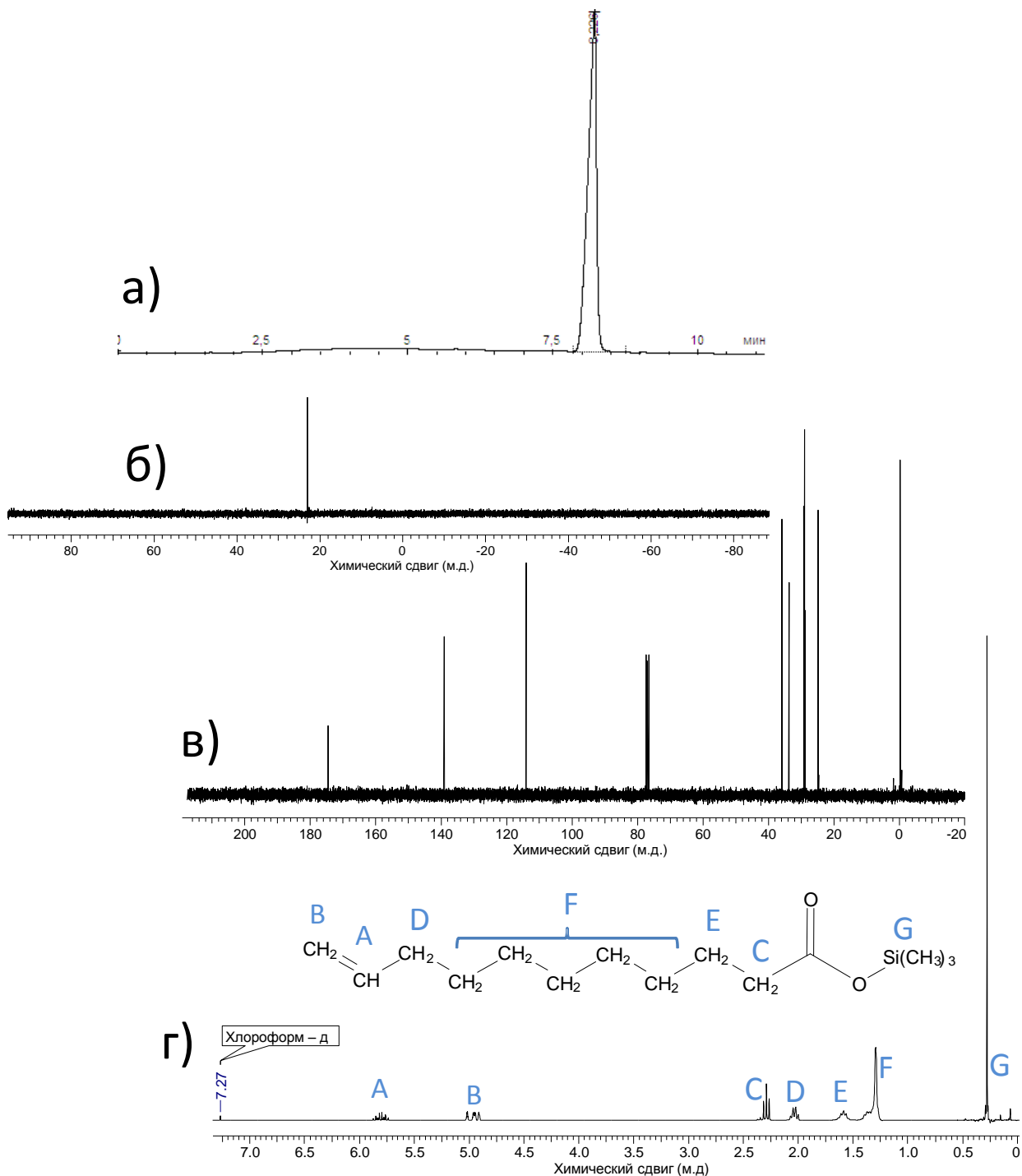


Рисунок 34 ГЖХ (а), Спектр ^{29}Si ЯМР (б), Спектр ^{13}C ЯМР (в) Спектр ^1H ЯМР (г) триметилсильного эфира ундеценовой кислоты

4.1.3 Получение кремнийорганического аналога бензойной кислоты

Следующим вариантом модифицирующего агента, содержащего карбоксильную группу, арильный радикал и непредельную связь было выбрано кремнийорганическое производное бензойной кислоты, синтезируемое из

коммерческого дибромбензола по разработанной нами схеме 3. Методом литийорганического синтеза из 1,4-дибромбензола в три стадии был получен триметилсилильный эфир 4-(диметилвинилсилил)бензойной кислоты (7) (Схема 3).

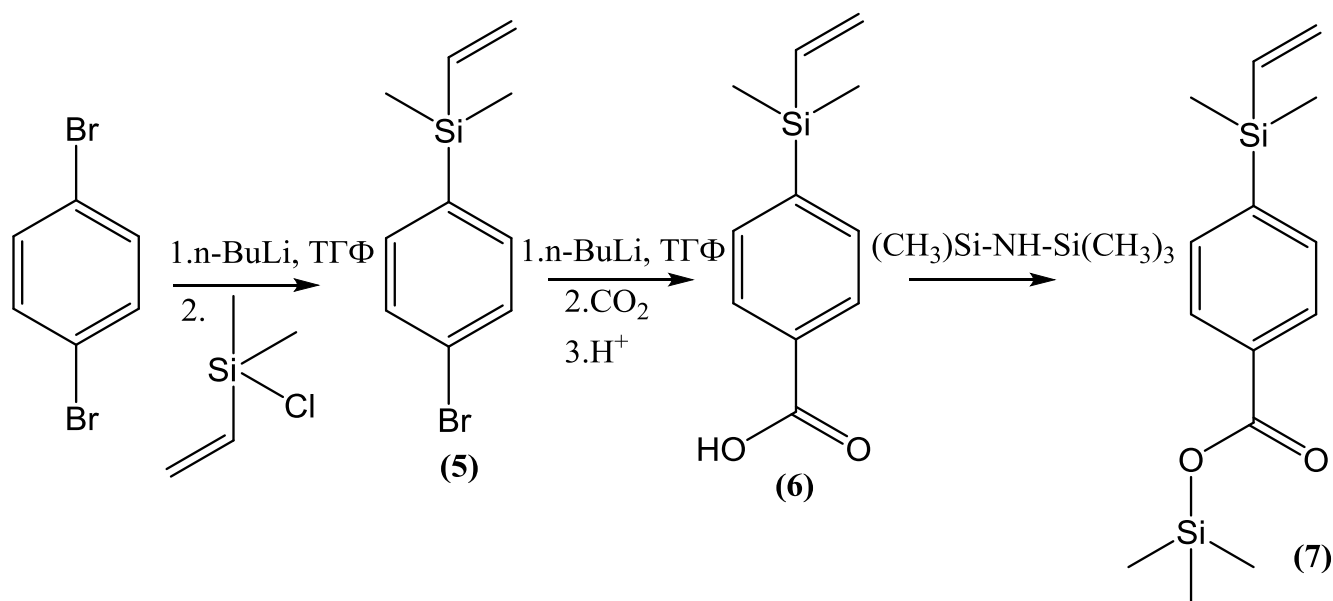


Схема 3 Получение кремнийорганического аналога бензойной кислоты и его эфира

На первой стадии: 4-(диметилвинилсилил)бромбензол получали литированием 1,4-дибромбензола в среде ТГФ с последующей обработкой смеси диметилвинилхлорсиланом. ГЖХ, ²⁹Si ЯМР, ¹³C ЯМР, ¹H ЯМР с соотносением представлены на рисунке 35. В ²⁹Si ЯМР присутствует один сигнал при δ_{si} -10,41 м.д. На ГЖХ хроматограмме присутствует единственный пик. Соединение (5) представляет собой прозрачную жидкость, не растворимую в воде и растворимую в органических растворителях.

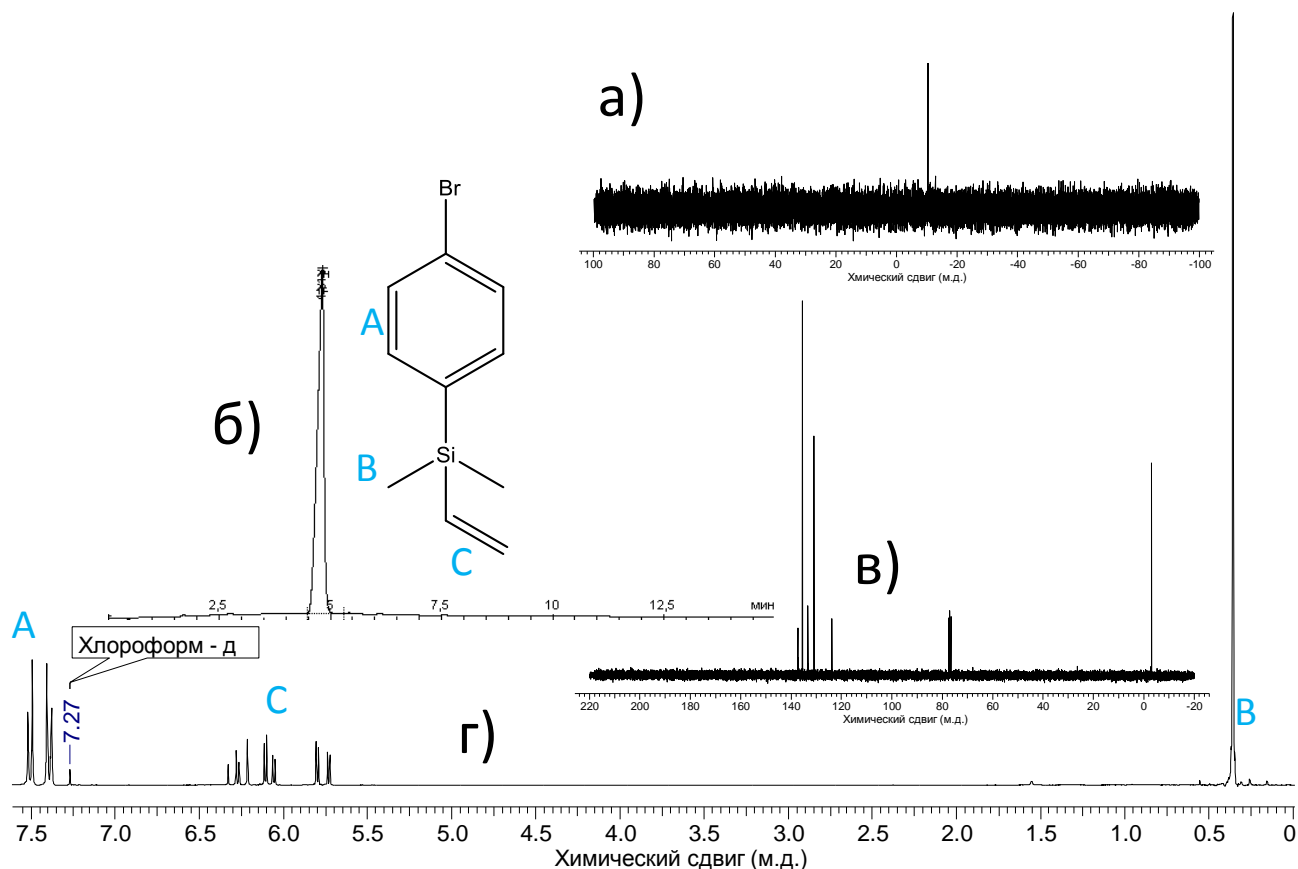


Рисунок 35 ГЖХ (б), спектр ^{29}Si ЯМР (а), спектр ^{13}C ЯМР (в), спектр ^1H ЯМР (г) 4-(диметилвинилсилил)бромбензола

Дальнейшим окислением полученного продукта в условиях первичного литирования бутиллитием с последующей обработкой углекислым газом и затем кислотой была получена 4-(диметилвинилсилил)бензойная кислота, обработка которой ГМДСз приводила к получению целевого продукта – (7).

4-(диметилвинилсилил)бензойную кислоту очищали методом перекристаллизации из гексана. В спектре ^{29}Si ЯМР (Рисунок 36 (а)) присутствует один сигнал -10,23 м.д.

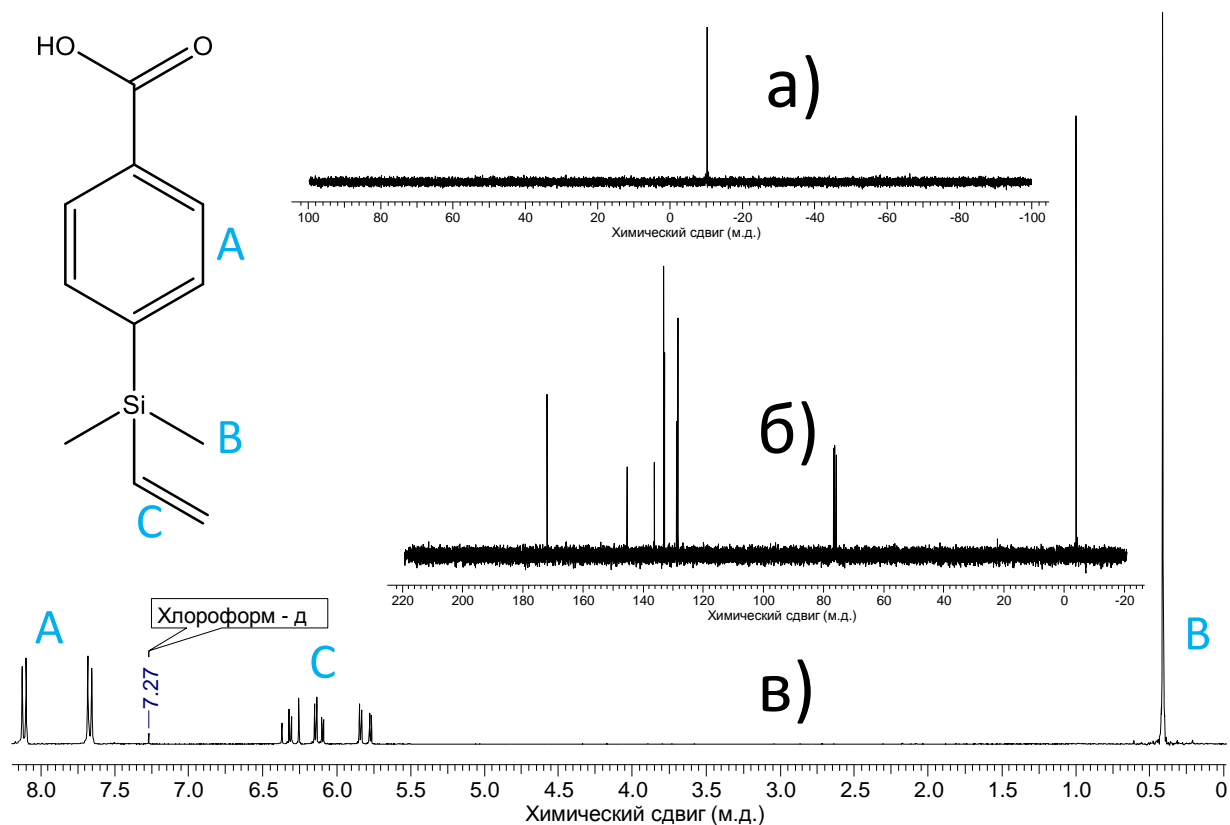


Рисунок 36 Спектры 4-(диметилвинилсилил)бензойной кислоты ^{29}Si ЯМР (а), ^{13}C ЯМР (б) и ^1H ЯМР (в) в CDCl_3

В спектре же ^{29}Si ЯМР соединения 7 (Рисунок 37 (б)) присутствуют два сигнала: первый, 24,83 м.д. соответствует кремнию в защитной эфирной группе и, второй, -10,38 м.д. соответствует кремнию, связанному с винильной группой.

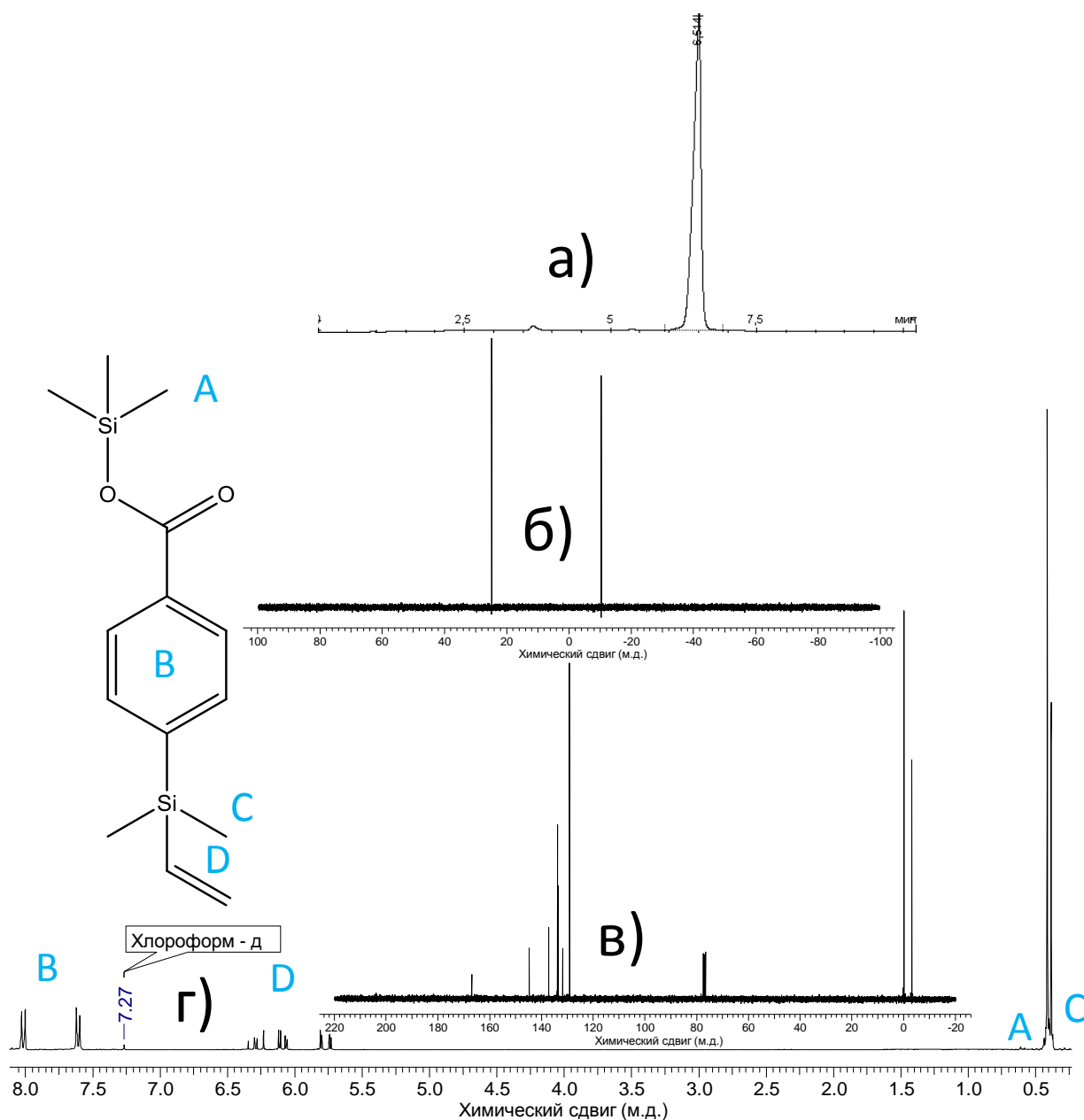


Рисунок 37 ГЖХ (а), спектр ^{29}Si ЯМР (б), спектр ^{13}C ЯМР (в) спектр ^1H ЯМР (г) триметилсилильного эфира 4-(диметилвинилсилил)бензойной кислоты

Таким образом, были разработаны синтетические подходы к получению модифицирующих функциональных молекул с непредельными группами, и были получены следующие соединения для введения по реакции гидросилилирования: *трет*-бутильный эфир ундеценовой кислоты, триметилсилильный эфир ундеценовой кислоты, триметилсилильный эфир 4-(диметилвинилсилил)бензойной кислоты.

4.1.4 Получение ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфира

Далее, с использованием гидрид-функциональных полимерных матриц и модифицирующих агентов, содержащих непредельные группы, осуществляли получение соответствующих диметилсилоксановых сополимеров.

Синтез силоксановых сополимеров, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты и ее эфиров, проводили присоединением (3) или (4) (Схема 2) к кремнийгидридным группам полидиметил(метилгидрид)силоксанов по реакции гидросилилирования (Схема 4 и 5).

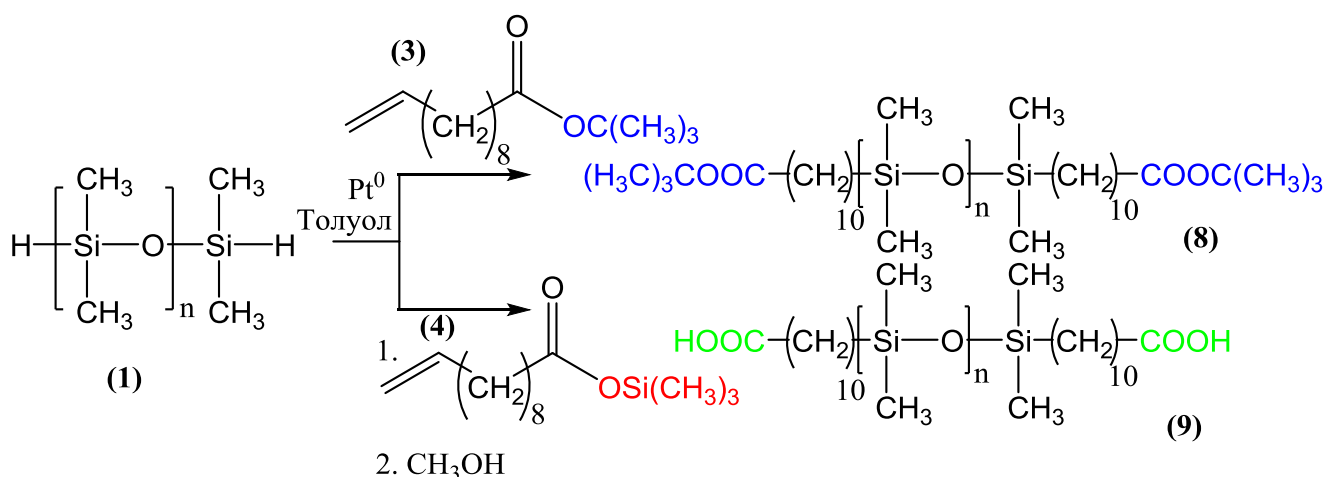


Схема 4 Гидросилилирование гидрид-содержащих полидиметилсилоксановых телехеликов эфирами ундеценовой кислоты

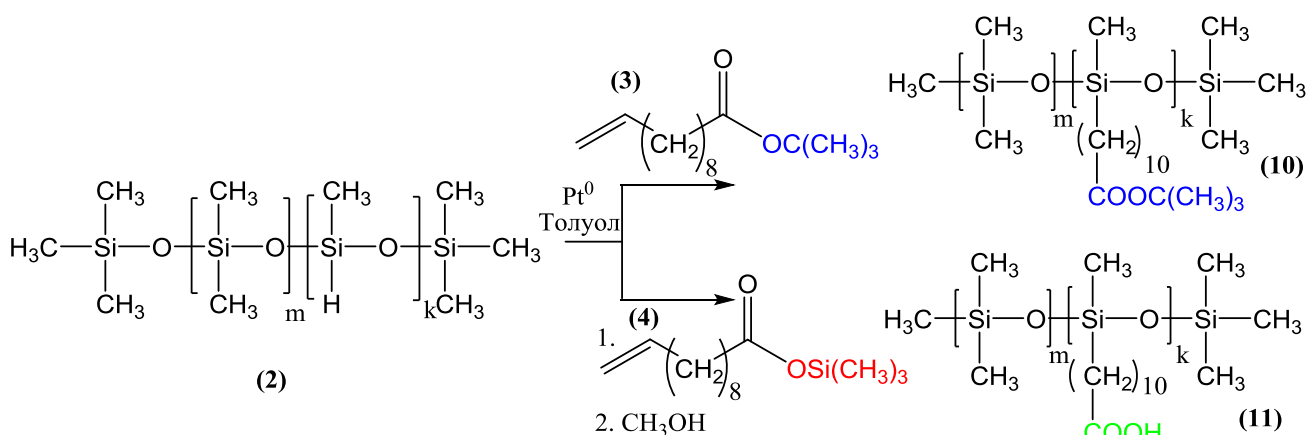


Схема 5 Гидросилилирование полидиметил(метилгидрид)силоксанового сополимера эфирами ундеценовой кислоты

Согласно полученным в ходе анализов результатам, в полученных продуктах наблюдалось некоторое увеличение молекулярной массы полимеров, уширение молекулярно-массового распределения (Рисунок 38) и снижение содержания модифицирующих звеньев относительно исходных прекурсоров. Вероятно, это вызвано протеканием побочных реакций дегидроконденсации и диспропорционирования кремнийгидридных групп в присутствии платинового катализатора.

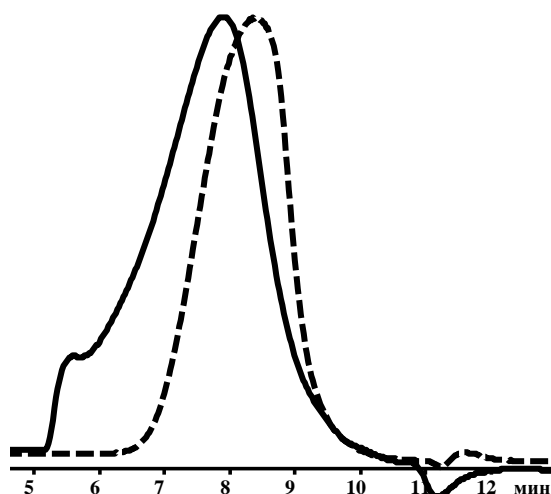


Рисунок 38 ГПХ исходного кремнийгидридного ПДМС (телехелик M_n 8300 $M_w/M_n=1,7$) (штриховая) и продукта реакции гидросилилирования (ПДМС-К-13) триметилсилильным эфиром ундеценовой кислоты (M_n 13000, $M_w/M_n=3,5$)

В результате реакций были получены полидиметилсилоксаны, содержащие трет-бутилундеценовые эфирные группы (ПДМС-Э) в двух расположениях – терминальном и распределенном по цепи, и триметилсилилундеценовые эфирные группы, также в двух вариантах расположения. Удаление триметилсилильных защитных групп проводили взаимодействием полученных сополимеров с метанолом, и полученный продукт представлял собой полидиметилсилоксан, содержащий ундеценовую карбоксильную группу (ПДМС-К). Полученные продукты были охарактеризованы методами спектроскопии ^1H ЯМР, гель-проникающей хроматографии.

Таблица 7 Характеристики ПДМС с фрагментом ундеценовой кислоты и ее эфира в телехеликовом и распределенном по цепи положении

Полимер*	M_n^{**}	M_w/M_n	Модифицирующие звенья (мол. %) (1H ЯМР)
ПДМС-Э-3	2900	2,1	5,0
ПДМС-Э-5	5200	2,3	2,4
ПДМС-Э-17	17300	2,5	1,0
ПДМС-Э-19	19100	3,7	0,6
ПДМС-К-2	2100	3,5	4,4
ПДМС-К-5	5200	3,5	2,4
ПДМС-К-13	13000	3,5	1,1
ПДМС-К-16	16400	3,5	0,6
ПДМС-Э-4-7,7	4800	2,4	7,7
ПДМС-Э-5-0,9	5400	1,5	0,9
ПДМС-Э-6-1,7	6100	1,7	1,7
ПДМС-Э-10-0,5	10600	2,1	0,5
ПДМС-Э-11-0,2	11600	2,9	0,2
ПДМС-К-3-40	***	***	40
ПДМС-К-3-16,6	***	***	16,6
ПДМС-К-2-6,5	2400	2,8	6,5
ПДМС-К-5-2,5	5700	2,1	2,5
ПДМС-К-6-0,9	6400	1,6	0,9
ПДМС-К-10-0,5	10100	2,7	0,5
ПДМС-К-14-0,2	14400	3,3	0,2
ПДМС-К-30-0,6	30000	3,1	0,6
ПДМС-К-14-2,6	14000	2,2	2,6

* здесь и далее название полимера - ПДМС - вид модифицирующей группы (Э-трет-бутиловый эфир ундеценовой кислоты, К-ундеценовая кислота) – молекулярная масса $\cdot 10^{-3}$ - содержание модифицирующих звеньев в мол. % (для телехеликов не указывается)

** определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов.

*** Полимер не растворяется в толуоле, в названии указана молекулярная масса исходного гидридного ПДМС.

4.1.5 Получение ПДМС содержащих фрагменты бензойной кислоты

Следующим вариантом получения карбоксил-содержащих модифицированных ПДМС было введение фрагментов бензойной кислоты в структуру гидрид-функциональных олигомеров в двух расположениях по цепи и в телехеликовом положении. Присоединение соединения (7) (Схема 3) к гидридсодержащим ПДМС проводили по реакции гидросилилирования в среде толуола и в атмосфере аргона (Схема 6).

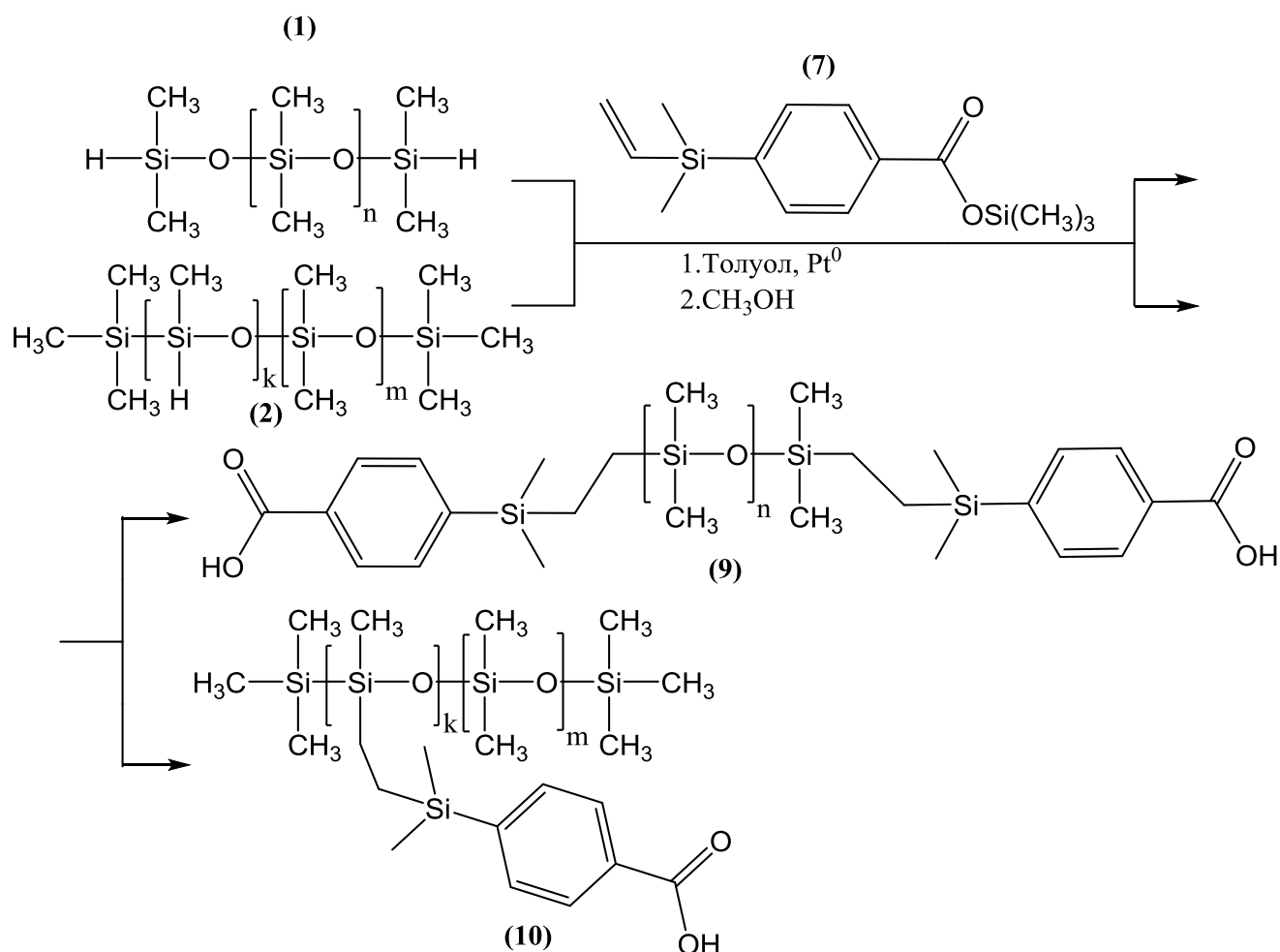


Схема 6 Гидросилилирование ПДМС эфиром бензойной кислоты

Контроль реакции осуществляли с помощью спектроскопии ^1H ЯМР по исчезновению сигналов протонов винильных и гидридных групп в спектрах ЯМР ^1H (рис.39). Процесс вели в течение 8-10 ч, после чего удаляли триметилсилильную защитную группу кипячением в смеси толуола и метанола.

Таблица 8 ПДМС с фрагментом бензойной кислоты

Шифр полимера *	m/k **	M _n ***	M _w /M _n	Содержание модифицирующих звеньев (мол. %) (¹ H ЯМР)
ПДМС-Т-2,6		2800	2,4	2,6
ПДМС-Т-2,3		4600	2,6	2,3
ПДМС-С-36	25/25	3200	****	36,0
ПДМС-С-19	40/10	3000	****	19,0
ПДМС-С-8	45/5	4300	****	8,0
ПДМС-С-2,3	48/2	2800	2,9	2,3
ПДМС-С-0,8	50/1	3500	2,3	0,8

* - здесь и далее название полимера – ПДМС – положение модифицирующих звеньев (Т - телехелик, С – в составе основной цепи сополимера) – содержание модифицирующих звеньев в мол. %,

** - теоретические значения по загрузке,

*** - определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов,

**** - сополимер не растворяется в толуоле, приведена масса исходных полидиметилметилгидридсилоксанов.

Из таблицы 8 видно, что модифицированные ПДМС характеризуются более широким ММР, чем исходные гидридсодержащие ПДМС, а содержание модифицирующих звеньев в них несколько ниже расчетного значения. Оба этих факта могут быть обусловлены протеканием побочных реакций дегидроконденсации и диспропорционирования кремнийгидридных групп в присутствии платинового катализатора в процессе проведения реакции гидросилилирования.

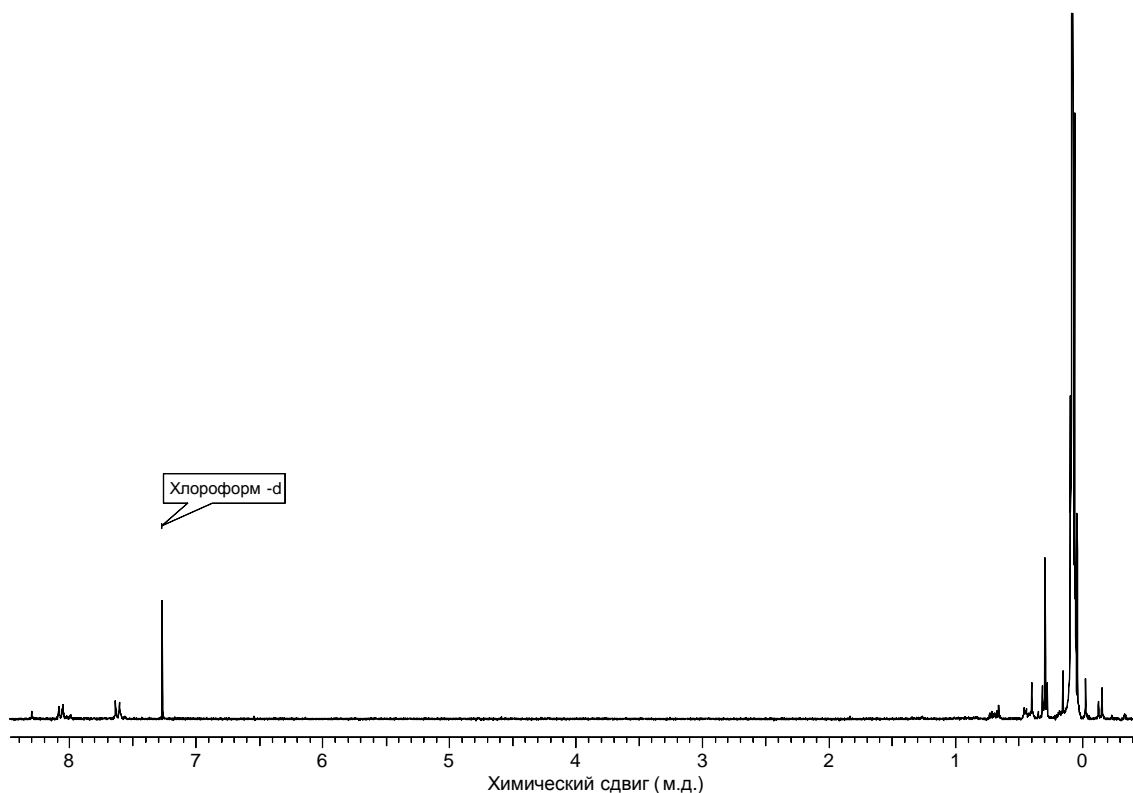


Рисунок 39 Спектр ^1H ЯМР образца ПДМС-Т-2,6 в CDCl_3

Полученные модифицированные ПДМС представляют собой вязкие жидкости от прозрачного (при малом содержании бензойной кислоты) до белого цвета (при большом содержании бензойной кислоты), за исключением сополимера ПДМС-С-19, представляющего собой резиноподобный материал и сополимера ПДМС-С-36 являющегося твердым хрупким веществом, т.к. высокое содержание модифицирующего фрагмента приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий. Синтезированные полимеры, являющиеся при комнатной температуре жидкостями, при нагревании выше $80\text{ }^\circ\text{C}$ обратимо желируют, т.е. ведут себя также, как и описанные ранее карбоксилсодержащие ПДМС [27-40]. С увеличением содержания модифицирующих звеньев растворимость сополимеров в толуоле падает, а в спиртах (метаноле, этаноле) возрастает, и, начиная с ПДМС-С-8, сополимеры перестают растворяться в толуоле, но растворяются в спиртах.

Таким образом, по предложенной синтетической схеме гидросилилирования винил-содержащих производных карбоновых кислот и их эфиров диметилсилоксановыми олигомерами, содержащими гидридсилильные группы только в терминальном положении или только статистически распределенные по цепи, были получены содержащие *трет*-бутилдеcanoатные, 10-карбокситецильные, 4-[этенил(диметил)силлил]-фенилкарбоксы группы. Получение ПДМС, содержащих карбоксипирролидоновый фрагмент.

4.1.6 Получение ПДМС содержащих фрагменты N-пропил-4-карбоксипирролидона

4.1.6.1 Получение телехеликовых аminosилоксанов

В качестве альтернативной стратегии по получению ПДМС, содержащих карбоксильные группы, было решено использовать реакцию взаимодействия аминогрупп с итаконовой кислотой. Получение карбоксилсодержащих производных на основе итаконовой кислоты и алкиламинов широко используется для получения ПАВ [164].

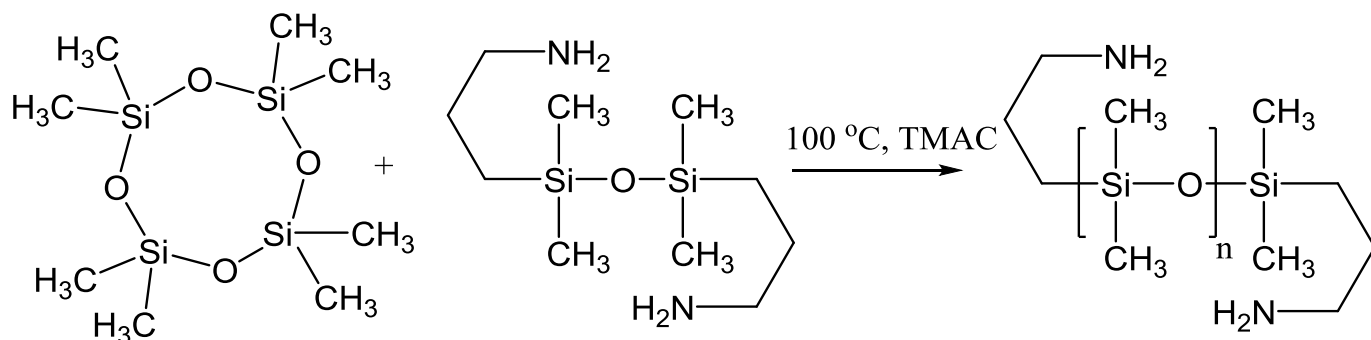


Схема 7 синтез α,ω -амино-терминированных ПДМС

Для получения телехеликовых аminosилоксанов проводили анионную полимеризацию с раскрытием цикла (Схема 7) 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксана, используя 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксан (АПДС) как ограничитель роста цепи и каталитические количества α,ω -бис(тетраметиламмонийокси)полидиметилсилоксана (ТМАС). Условия

проведения процессов при получении ряда полимеров с молекулярной массой от 600 до 3500. представлены в таблице 9. Нужно отметить, что присутствие аминопропильных групп в составе олигомеров не позволяло провести ГПХ-анализ продуктов и оценить их молекулярно-массовое распределение.

Таблица 9 Загрузки реагентов для синтеза α,ω -бис(3-аминопропил)-олигодиметилсилоксанов

№	Средняя степень полимеризации (n)	Д ₄		АПДС		ТМАС, г.	Выход, %
		г	моль	г	моль		
I	8	29,6	0,1	12,7	0,05	0,14	80
II	14,3	38,46	0,1	13,85	0,06	0,14	78
III	31,6	53,28	0,18	5,01	0,02	0,14	82
IV	47	100,6	0,34	7,45	0,03	0,24	81

Из приведенных данных видно, что в данных условиях вполне закономерно происходит регулирование молекулярной массы синтезированного олигомера введением различного количества обрывателя цепи – дисилоксана с латентными функциональными группами, при практически постоянном количестве инициатора полимеризации.

4.1.6.2 Взаимодействие телехеликовых аминосилоксанов с итаконовой кислотой

На основе синтезированных олигомерных аминосилоксанов были получены телехеликовые 4-карбокспирролидон-производные ПДМС посредством взаимодействия с итаконовой кислотой в среде *o*-ксилола в присутствии безводного сульфата магния как водоотнимающего агента (Схема 8).

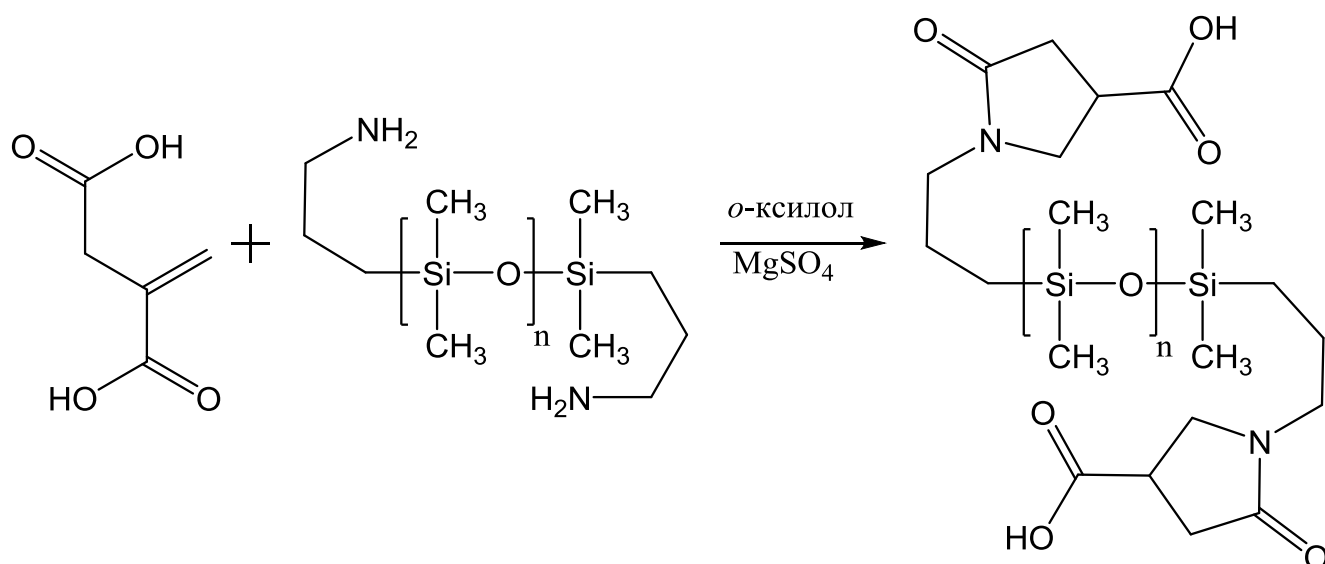


Схема 8 синтез карбоксилсодержащих ПДМС на основе аминосилоксанов

Таблица 10 Загрузки реагентов для синтеза телехеликовых ПДМС с карбоксипирролидоном

№	Средняя степень полимеризации (n)	Итаконовая кислота		α,ω-аминосилоксан		MgSO ₄ , г	Выход, %
		г	моль	г	моль	г.	
I	8	0,62	0,0048	2	0,0024	2	95
II	14,3	1,04	0,008	5	0,004	5	90
III	31,6	0,2082	0,0016	2	0,0008	2	92
IV	47	0,35	0,0026	5	0,0013	5	93

Ход реакции контролировали ¹H ЯМР спектроскопией по исчезновению сигналов протонов -CH₂- связанной с аминогруппой (τ, 2,67), появлению сигналов от -CH₂- (δ, 2,78) связанной с N пирролидонового цикла (Рисунок 40б).

Полученные сополимеры являются вязкими жидкостями, растворимыми в толуоле, обладающими достаточно широким молекулярно-массовым распределением по данным ГПХ. В качестве примера на рис.40 приведены кривая ГПХ (а) и спектр ¹H ЯМР образца ПДМС-II-2 с карбоксипирролидоновыми фрагментами на концах цепи. Характеристики синтезированного ряда представлены в таблице 11.

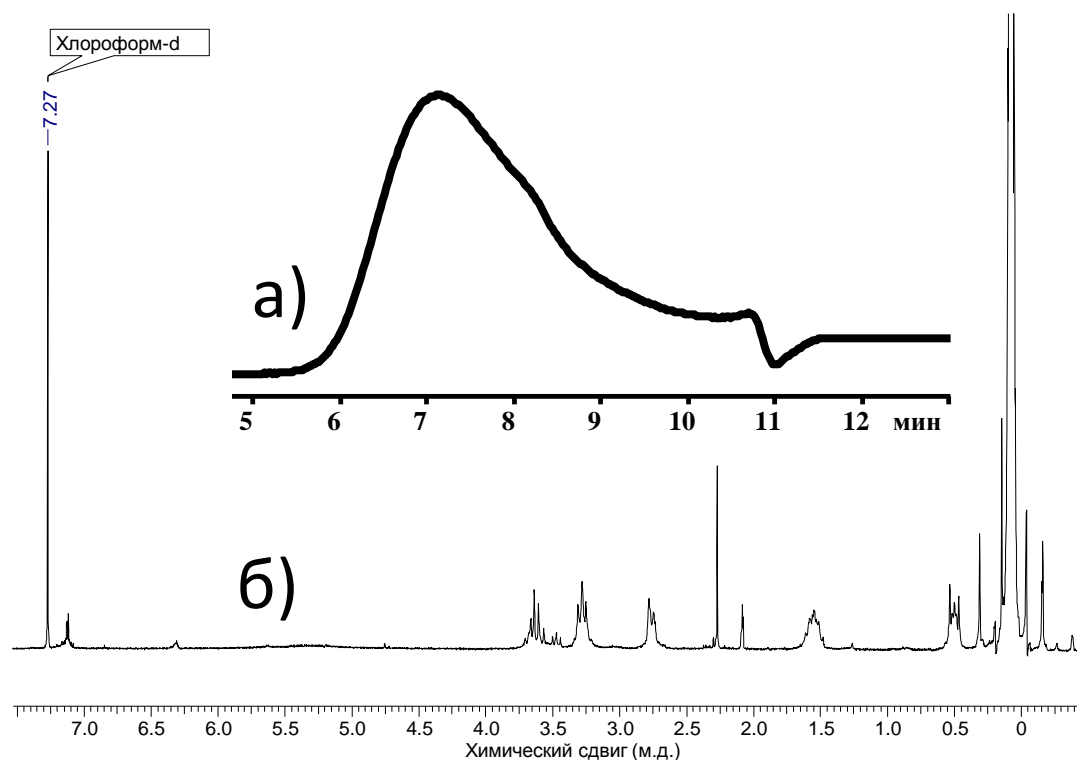


Рисунок 40 а) ГПХ б) Спектр ^1H ЯМР образца ПДМС-П-2 с карбоксипирролидоновым фрагментом

Таблица 11 Характеристики полученных полимеров с концевыми карбоксипирролидоновыми группами

Название*	Содержание модифицирующих групп, мол. %	M_n	M_w/M_n
ПДМС-П-0,5	20	500	2,4
ПДМС-П-1	14	1300	1,8
ПДМС-П-2	6	2300	2,4
ПДМС-П-4	4	3800	1,9

*здесь и далее название полимера – ПДМС – П (фрагмент карбоксипирролидона) – молекулярная масса $\cdot 10^{-3}$

4.2 Термические свойства синтезированных сополимеров.

Одной из наиболее важных характеристик полидиметилсилоксановых полимеров являются их термические свойства. Влияние введенных групп, задачей которых было усиление межмолекулярного взаимодействия, на поведение макромолекул при высоких и низких температурах, являлось определяющим

параметром для дальнейшего использования синтезированных полимеров, и изучение их свойств методами ДСК и ТГА являлось первоочередной задачей. Особый интерес представляло сравнительное исследование полимеров с различным типом модифицирующих групп и их различным содержанием и расположением по цепи.

4.2.1 ПДМС с фрагментами ундеценовой кислоты и ее эфира.

4.2.1.1 ПДМС *трет*-бутилдеcanoатные телехелики

Исследование ПДМС *трет*-бутилдеcanoатных телехеликов (ПДМС-Э) методом ДСК показало (Рисунок 41), что в данном ряду полимеров возрастание молекулярной массы с 2900 до 19000 и соответственно понижение процентного содержания модифицирующих групп существенно влияет на способность ПДМС к кристаллизации.

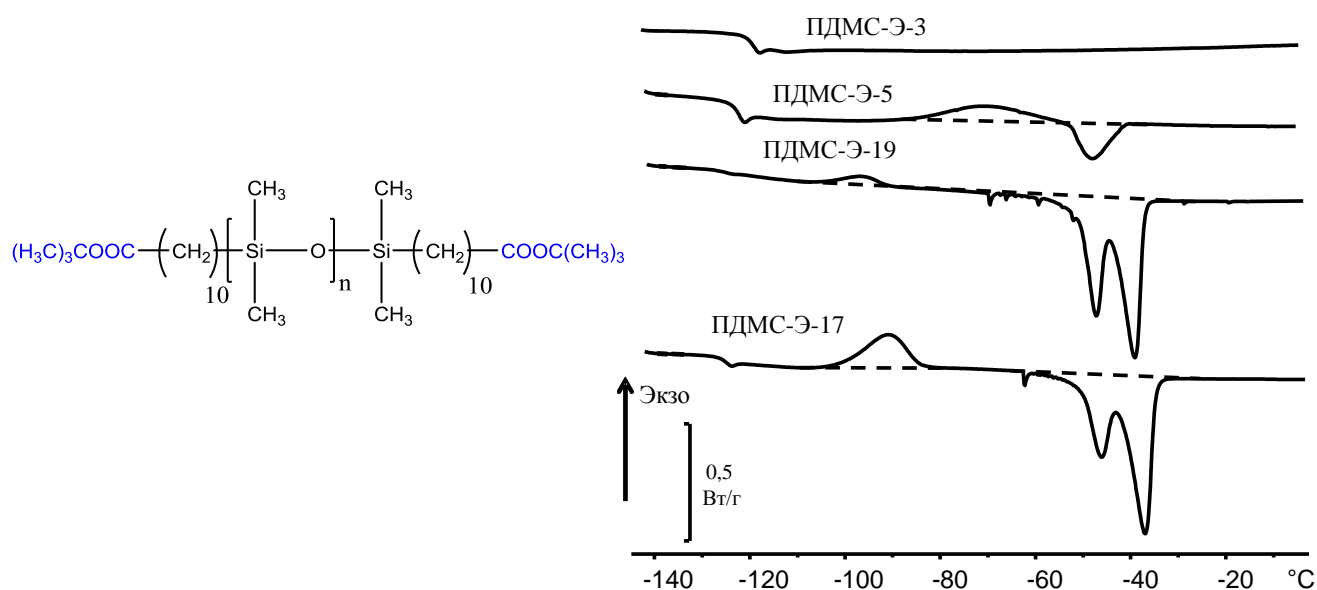


Рисунок 41 ДСК ПДМС *трет*-бутилдеcanoатных телехеликов

Так, если образец ПДМС-Э-3 с $M_n = 2900$ аморфный и на кривой ДСК для него наблюдается лишь скачок теплоемкости при температуре стеклования ($T_c = -120$ °C), то на кривой ДСК полимера ПДМС-Э-5 с $M_n = 5200$ кроме скачка теплоемкости ($T_c = -123$ °C) присутствует еще и экзотермический эффект ($T_{\text{хк}} = -71$ °C), отвечающий холодной кристаллизации и эндо-эффект плавления кристаллической фазы ПДМС ($T_{\text{пл}} = -48$ °C). Следует отметить, что величины

тепловых эффектов холодной кристаллизации и плавления в этом случае одинаковы ($\Delta H_{\text{хк}} = \Delta H_{\text{пл}} = 7,0$ Дж/г) (Таблица 12).

Таблица 12 ПДМС трет-бутилдеcanoатные телехелики

Полимер	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{хк}}, ^\circ\text{C}/$ $\Delta H_{\text{хк}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл1}}, T_{\text{пл2}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
ПДМС-Э-3	-120	-	-	-
ПДМС-Э-5	-123	-71/7.0	-48	7.0
ПДМС-Э-17	-125	-113/9	-49/-37	32
ПДМС-Э-19	-127	-97/1,65	-45/-39	33

Увеличение M_n ПДМС до 17300 и 19000 (образцы ПДМС-Э-17 и ПДМС-Э-19, соответственно) приводит к значительному возрастанию величины теплоты плавления ПДМС, которая существенно превышает теплоту холодной кристаллизации (Таблица 12). Введение в структуру ПДМС объемных трет-бутилдеcanoатных концевых групп преимущественно сказывается на величине температуры стеклования, которая понижается в ряду образцов ПДМС-Э-3 – ПДМС-Э-19 симбатно с возрастанием их молекулярной массы. Отметим, что для олигомеров ПДМС наблюдается обратная зависимость температуры стеклования от молекулярного веса. Также не исключено, что объемные концевые группы являются причиной аномально высокой температуры холодной кристаллизации в случае образца ПДМС-Э-5 (-71 $^\circ\text{C}$).

4.2.1.2 ПДМС 10-карбокситецильные телехелики

Введение 10-карбокситецильных заместителей в ПДМС при низких значениях молекулярных масс синтезированных полимеров имеет ряд особенностей по сравнению с трет-бутилдеcanoатными производными (Рисунок 42).

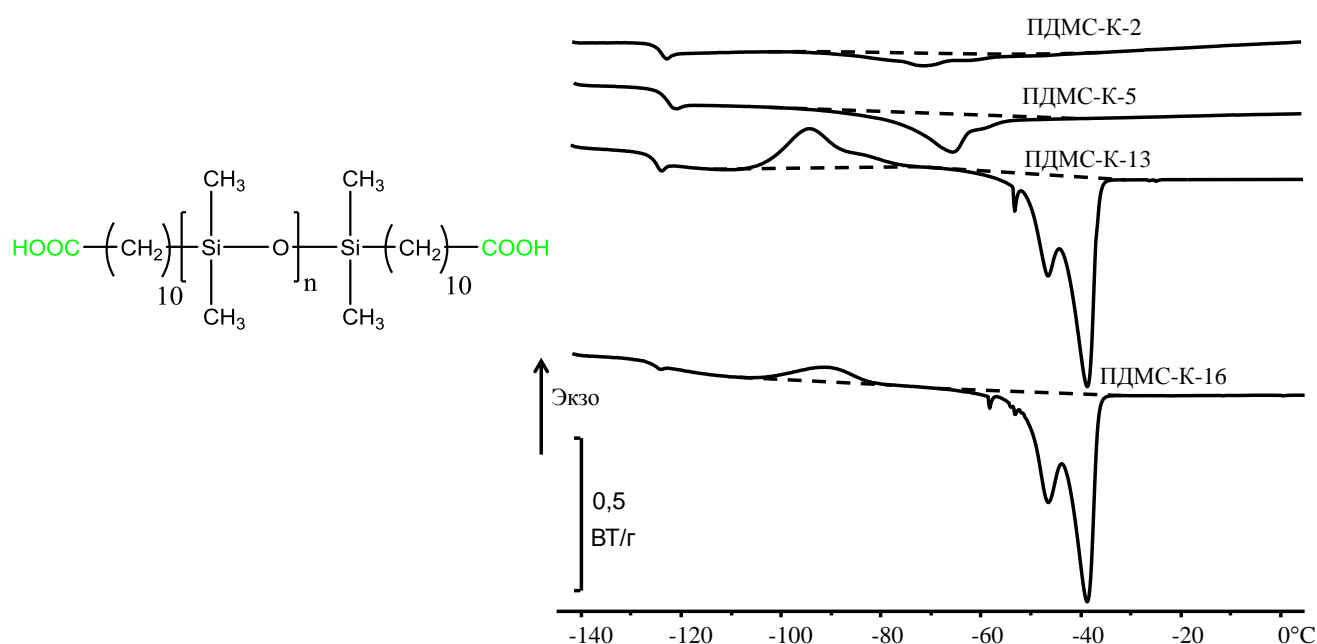


Рисунок 42 ДСК ПДМС 10-карбоксидецильные телехелики

На кривых ДСК полимеров ПДМС-К-2 и ПДМС-К-5 для которых $M_n = 2100$ и 5200 , соответственно, что близко к значениям M_n для полимеров ПДМС-Э-3 и ПДМС-Э-5 присутствует скачок стеклования и эндотермический пик плавления. Причем, как температура стеклования, так и температура и теплота плавления понижаются с увеличением M_n (Таблица 13).

Таблица 13 ПДМС 10-карбоксидецильные телехелики

Полимер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{хк}}, ^\circ\text{C}/$ $\Delta H_{\text{хк}}, \text{Дж/г}$	$T_{\text{пл1}}/ T_{\text{пл2}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{пл}}, \text{Дж/г}$
ПДМС-К-2	-124	-	-67	11
ПДМС-К-5	-125	-	-72	8
ПДМС-К-13	-126	-95/78	-48/-39	32
ПДМС-К-16	-126	-91/4	-39/-46	32

Температура плавления кристаллической фазы в образцах ПДМС-К-2 и ПДМС-К-5 равна -67 и -72 $^\circ\text{C}$, соответственно, что существенно ниже температуры плавления ПДМС. Это указывает на то, что 10-карбоксидецильные концевые группы выделяются в отдельную кристаллическую фазу, т.е. происходит фазовое разделение, и наблюдаемые эндотермические пики плавления относятся именно к плавлению такой фазы. Вероятно, это связано с

усилением межмолекулярных взаимодействий при наличии в структуре концевых заместителей полярных карбоксильных групп. Увеличение M_n до 13000 и 16400 (образцы ПДМС-К-13 и ПДМС-К-16, соответственно) приводит к смещению эндотермических пиков в область $-40\dots-50$ °С, характерную для плавления кристаллической фазы ПДМС. Температура стеклования T_g образцов с 10-карбокситецильными заместителями понижается с возрастанием молекулярной массы, аналогично тому, как это наблюдается для *трет*-бутилдеcanoатных производных. Таким образом, при увеличении молекулярных масс ПДМС влияние объемных концевых заместителей становится менее заметным.

4.2.1.3 ПДМС с *трет*-бутилдеcanoатными заместителями, распределенными по цепи

Закономерности термического поведения сополимеров с *трет*-бутилдеcanoатными группами, распределенными по силоксановой цепи (Рисунок 43), близки к закономерностям для *трет*-бутилдеcanoатных телехеликовых ПДМС (Таблица 12).

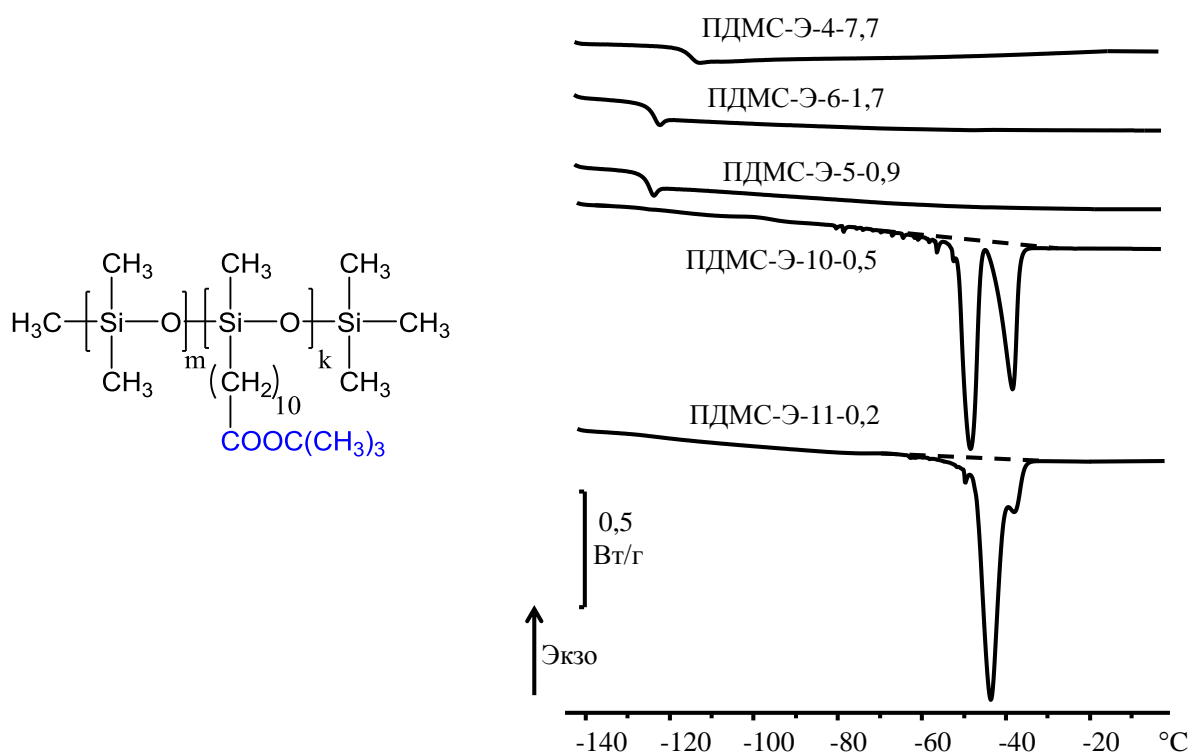


Рисунок 43 ДСК сополимеров, содержащих фрагменты *трет*-бутилового эфира ундеценовой кислоты, распределенные по силоксановой цепи.

Температура стеклования для таких сополимеров понижается с увеличением их молекулярной массы, т.е. влияние объемных боковых групп становится менее явным. Следует отметить более высокую склонность к кристаллизации полидиметилсилоксановой компоненты в таких сополимерах по сравнению с сополимерами, содержащими *трет*-бутилдеcanoатные группы на концах цепи (при аналогичном содержании). Для полимеров ПДМС-Э-10-0,5 и ПДМС-Э-11-0,2 температуру стеклования определить удалось только после закалки в жидком азоте (Таблица 14)

Таблица 14 ПДМС со статистически распределенными по цепи фрагментами *трет*-бутилового эфира ундеценовой кислоты

Полимер	T_g , °C	$T_{\text{хк}}$, °C/ $\Delta H_{\text{хк}}$, Дж/г	$T_{\text{пл1}}$ / $T_{\text{пл2}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г
ПДМС-Э-4-7,7	-115	-	-	-
ПДМС-Э-5-0,9	-125	-	-	-
ПДМС-Э-6-1,7	-124	-	-	-
ПДМС-Э-10-0,5	- (-126)*	- (-77/30)*	-48/-35 (-47/-36)*	38 (33)*
ПДМС-Э-11-0,2	- (-125)*	- (-92/22)*	-43/-36 (-44/-36)*	35 (33)*

* после закалки в жидком азоте

4.2.1.4 ПДМС с карбоксидецильными заместителями, распределенными по цепи

Замена *трет*-бутилатной сложноэфирной группы на карбоксильную оказывает существенное влияние на термическое поведение модифицированных ПДМС (Рисунок 44). Кривая ДСК для образца ПДМС-К-3-40 с 10-карбоксидецильными группами распределенными по цепи, содержащего 40 мол. % модифицирующих звеньев характеризуется широким эндо-пиком с максимумом при -6°C , который отвечает, по-видимому, плавлению 10-карбоксидецильных групп, выделившимся в отдельную фазу.

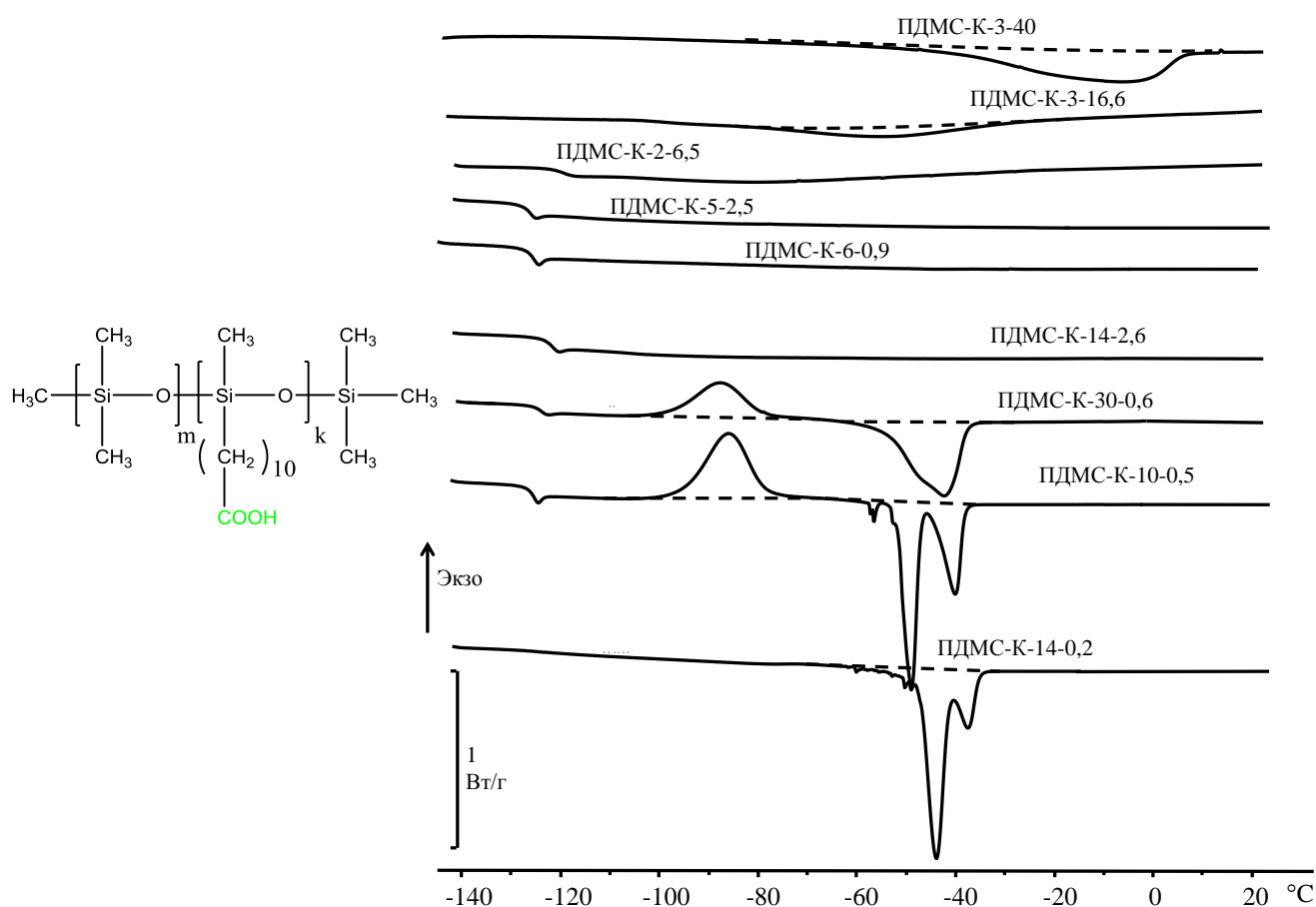


Рисунок 44 ДСК сополимеров, содержащих 10-карбоксидецильные группы, распределенные по силоксановой цепи

Уменьшение их содержания до 16,6 мол. % в образце ПДМС-К-3-16,6 приводит к резкому понижению температуры и теплоты плавления (Таблица 15). Кроме того, появляется слабый скачок теплоемкости при -96°C . Дальнейшее

уменьшение содержания 10-карбоксидецильных групп сказывается в смещении температуры стеклования полимеров в область температур, характерную для ПДМС (ПДМС-К-2-6,5 – ПДМС-К-6-0,9, Таблица 15) и формированию кристаллической фазы ПДМС в образцах ПДМС-К-10-0,5 и ПДМС-К-14-0,2. Для последнего полимера температура стеклования была определена только после закалки в жидком азоте (Таблица 15).

Таблица 15 ПДМС с статистически распределенными по цепи 10-карбоксидецильными заместителями

Полимер	T_c , °C	$T_{хк}$, °C/ $\Delta H_{хк}$, Дж/г	$T_{пл1}/ T_{пл2}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г
ПДМС-К-3-40	-	-	-6	31
ПДМС-К-3-16,6	-96	-	-52	9
ПДМС-К-2-6,5	-117			
ПДМС-К-5-2,5	-125			
ПДМС-К-6-0,9	-126			
ПДМС-К-10-0,5	-126	-86/24	-49/-37	34
ПДМС-К-14-0,2	- (-126)*	- (-90/23)*	-44/-37 (-49/37)*	36 (34)*
ПДМС-К-30-0,6	-125	-88/14	-43	29
ПДМС-К-14-2,6	-123			

*после закалки в жидком азоте

Отметим, что увеличение молекулярной массы полимеров приводит к возрастанию температуры стеклования при сохранении основных закономерностей термического поведения (сравним полимер ПДМС-К-5-2,5 и ПДМС-К-30-0,6, ПДМС-К-10-0,5 и ПДМС-К-14-2,6, Таблица 15, Рисунок 44), что хорошо согласуется с известной зависимостью T_c ПДМС от молекулярного веса [165].

Таким образом, при введении небольшого количества заместителей (до 0,5 мол. %) температура стеклования полимеров понижается, однако при дальнейшем увеличении их содержания температура стеклования увеличивается. Причем при высоком содержании модифицирующих звеньев наблюдается кристаллизация модификатора в виде отдельной фазы. Следует также отметить, что наибольшее влияние на термическое поведение модифицированных ПДМС оказывает

введение в их состав, как в основную цепь, так и в качестве концевых заместителей, 10-карбоксидецильных групп по сравнению с *трет*-бутилдеcanoатными группами. Очевидно, это связано с их большей полярностью и как следствие, с увеличением межмолекулярного взаимодействия.

4.2.2 ПДМС, содержащие фрагменты бензойной кислоты

4.2.2.1 ПДМС - телехелики с фрагментами бензойной кислоты

Исследование модифицированных ПДМС, содержащих фрагменты бензойной кислоты (ПДМС-Т) на концах силоксановых цепей (Таблица 16), методом ДСК показало, что на кривых ДСК (рис.45) в полимерах ПДМС-Т-2,6 и ПДМС-Т-2,3 наблюдается перегиб, отвечающий скачку теплоемкости, соответствующему процессу стеклования полимера.

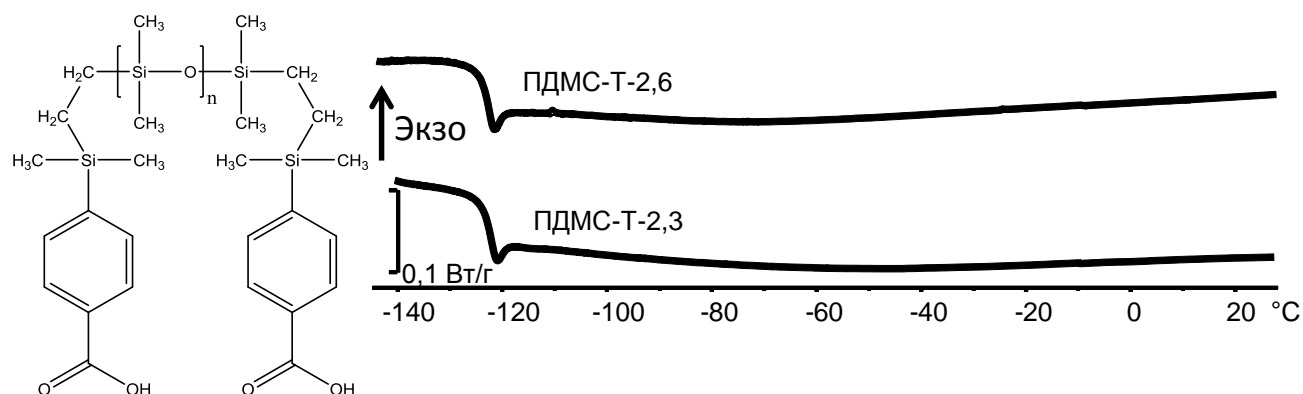


Рисунок 45 ДСК сополимеров ПДМС-Т

Увеличение молекулярной массы модифицированного ПДМС с 2800 до 4600 не оказывает влияния на температуру стеклования, равной -123°C , что близко к T_c немодифицированного ПДМС. Таким образом, при таких значениях молекулярных масс влияние концевых фрагментов бензойной кислоты на T_c модифицированных ПДМС отсутствует.

4.2.2.2 ПДМС с фрагментами бензойной кислоты, статистически распределенными по цепи

Температура стеклования образцов ПДМС с распределенными по цепи звеньями с фрагментами бензойной кислоты изменяется в широких пределах, и

при их содержании равном 36 мол. % величина этого показателя находится в области комнатных температур (28 °С).

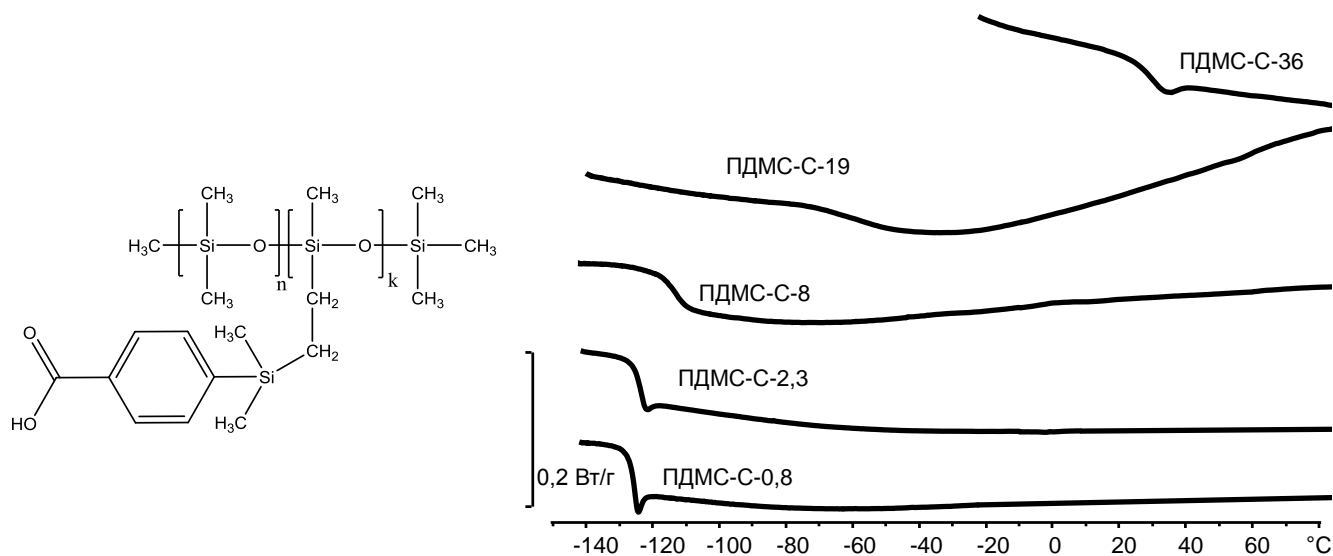


Рисунок 46 ДСК сополимеров ПДМС-С

При уменьшении содержания модифицирующих звеньев, распределенных по цепи, до 1-2 мол. % T_c стремится к температуре стеклования немодифицированного ПДМС (рис.46, таблица 16), как и в случае терминальных групп в том же мольном содержании.

Таблица 16 ПДМС с фрагментом бензойной кислоты

Шифр полимера	M_n	T_c , °С
ПДМС-Т-2,6	2800	-123
ПДМС-Т-2,3	4600	-123
ПДМС-С-36	3200	28
ПДМС-С-19	3000	-56
ПДМС-С-8	4300	-112
ПДМС-С-2,3	2800	-122
ПДМС-С-0,8	3500	-125

Общей особенностью термического поведения синтезированных модифицированных ПДМС обоих типов (ПДМС-Т и ПДМС-С) является то, что такие сополимеры не кристаллизуются, хотя в работе [165] была показана способность к кристаллизации ПДМС с близкими значениями молекулярных

масс, но с концевыми триметилсилокси группами. Отсутствие кристалличности, вероятно, вызвано присутствием фенильного фрагмента, как в силоксановых каучуках СКТФ [8].

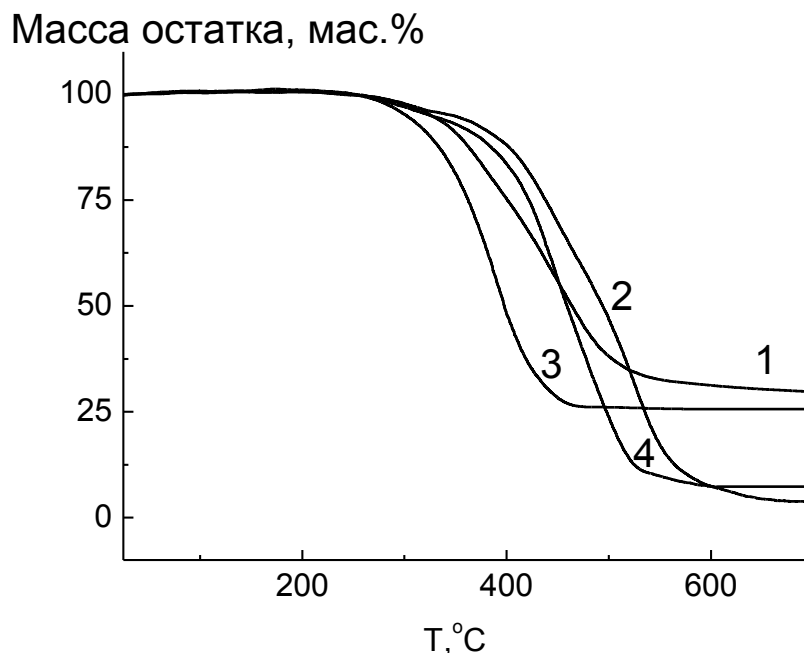


Рисунок 47 Кривые ТГА для ПДМС-С-2,3 (1, 2) и ПДМС-С-8 (3, 4) на воздухе (1, 3) и в аргоне (2, 4) при скорости нагревания 10 °C/мин

По результатам ТГА (Рисунок 47) можно сказать, что введение бензойной кислоты в основную цепь ПДМС приводит к снижению как термической, так и термоокислительной стабильности ПДМС [166], тем сильнее, чем выше содержание бензойной кислоты. Температура начала разложения 280 °C, хотя у немодифицированного ПДМС с концевыми триметилсилильными группами она составляет 380 °C.

4.2.3 Термические свойства ПДМС с карбоксипиролондом

Синтезированные карбоксилсодержащие ПДМС были изучены методом ДСК. На кривой ДСК для образца ПДМС-П-4 с молекулярной массой 3800, содержащего наиболее длинные полидиметилсилоксановые последовательности и процент модифицирующих групп около 4 мол. %, присутствует лишь скачок

теплоемкости при температуре стеклования при $-124\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 48а, кривые 1, 3). Т.е., в этом случае можно заключить, что объемные и полярные карбокси-пирролидоновые группы при таком содержании не оказывают влияния на подвижность основной цепи. Это влияние становится существенно более ощутимым в образцах с молекулярными массами $2300\div 500$.

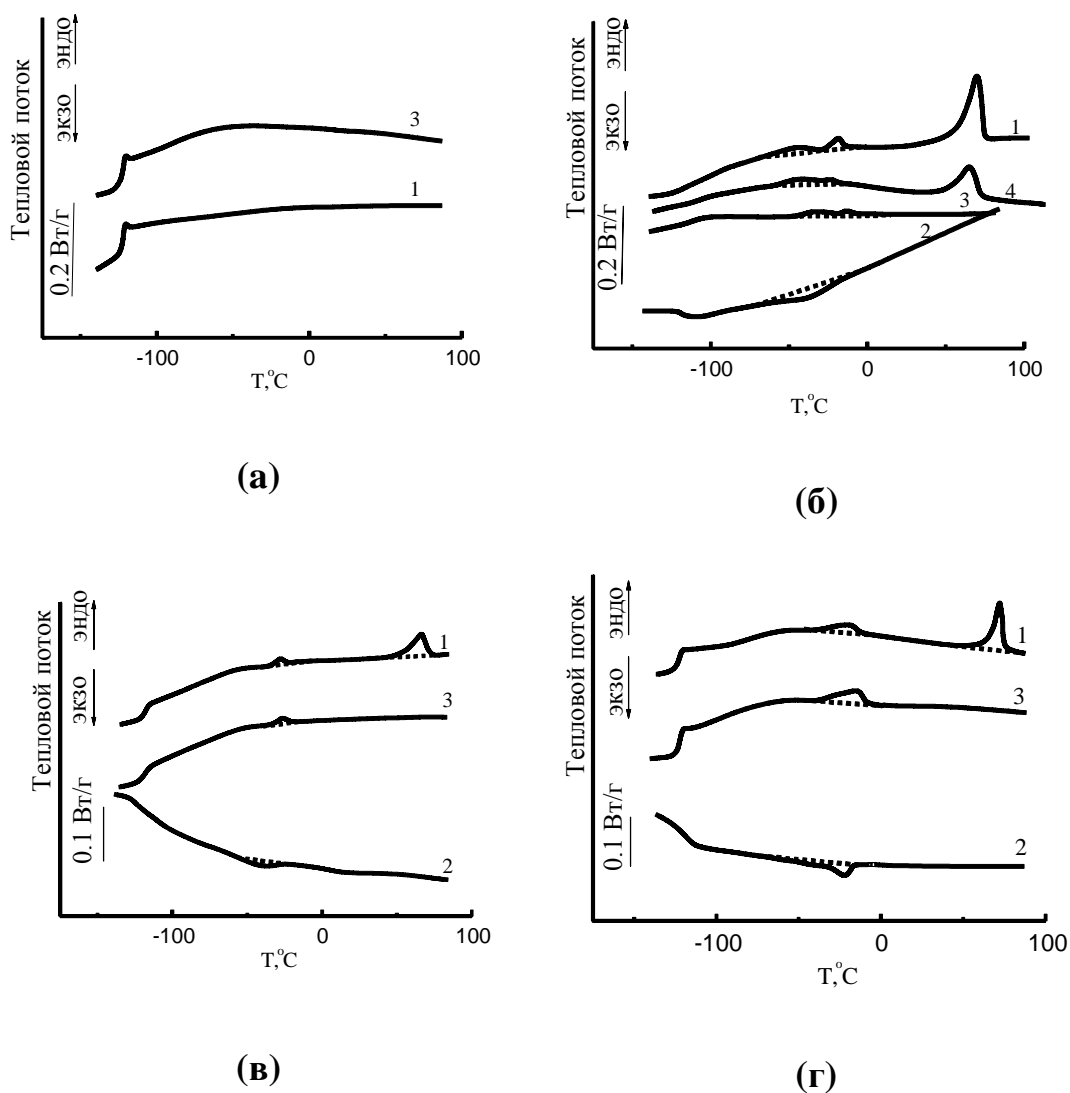


Рисунок 48 Кривые ДСК при первом (1), втором (3) нагревании и охлаждении (2), и при нагревании образца, сформированного в чашечке ДСК после выдержки в течение 5 месяцев при комнатной температуре (4) полимеров: а) ПДМС-П-4 б) ПДМС-П-0,5 в) ПДМС-П-1 г) ПДМС-П-2 (во всех случаях скорости нагревания/охлаждения составляла $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в аргоне)

Во-первых, температура стеклования таких ПДМС заметно возрастает по мере уменьшения молекулярной массы, и меняется в пределах от -123 до $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При более высоких температурах при нагревании на кривых ДСК образцов ПДМС-П-20 ÷ ПДМС-П-0,5 появляется обратимый эндотермический пик (Рисунок 48б,в,г), теплофизические характеристики которого приведены в таблице 17. На кривых ДСК при охлаждении он отображается широким экзотермическим эффектом, проявляющимся с незначительным переохлаждением с энтальпией перехода, близкой к наблюдавшейся при первом и повторном нагревании (Таблица 17). Заметной корреляции между химическим строением образцов, температурной областью его отображения на кривых ДСК в процессе цикла нагрев/охлаждение/нагрев и его энергетическими характеристиками не обнаружено. Очевидно, его существование можно связать с плавлением частично-кристаллической фазы, образовавшейся в синтезированных олигомерах ПДМС с концевыми карбоксипирролидоновыми фрагментами.

Таблица 17 Характеристики полученных сополимеров

Название	T _c , °C	T _{m1} , °C	ΔH _{m1} , Дж/г	T _{c1} , °C / ΔH _{c1} , Дж/г	T _{m2} , °C / ΔH _{пл2} , Дж/г
		1 скан/2. скан		1 скан/2. скан	
ПДМС-П-0,5	-110	18/-16 (-22)*	3.7/2.9 (2.8)*	-18/3.0	71(65)*/12.3 (6.3)*
ПДМС-П-1	-118	-25/-24	1.9/2.0	-38/17	66/3.1
ПДМС-П-2	-123	-19/-15	1.8/2.5	-22/2.5	72/4.0
ПДМС-П-4	-124	-	-	-	-

* Для образца, сформированного в чашечке ДСК после выдержки в течение 5 месяцев при комнатной температуре (в скобках).

В области 60-70 °C на кривых ДСК образцов ПДМС-П-20 ÷ ПДМС-П-0,5 присутствует еще один эндотермический пик плавления высокотемпературной фазы, кинетика образования которой зависит от предыстории получения образца.

Так, в образце, с минимальным значением молекулярной массы (ПДМС-П-0,5) среди синтезированных ПДМС, эта высокотемпературная фаза появляется постепенно, в течении нескольких дней после выделения образца из раствора (Рисунок 48б, кривая 1, Таблица 17). На кривой ДСК для охлаждения и повторного нагревания присутствуют лишь описанные выше скачок теплоемкости

при T_c и обратимый переход $-30 - -20$ °С (Рисунок 48б, кривые 2, 3). Выдержка образца в чашечке ДСК после проведенного опыта в течении 5 месяцев при комнатной температуре привела к частичному восстановлению этого высокотемпературного эффекта, но с заметно меньшей температурой и энтальпией перехода (Рисунок 48б, кривая 3, Таблица 17).

В образцах ПДМС-П-2 и ПДМС-П-1 высокотемпературная фаза была зафиксирована методом ДСК через ~10 месяцев после выделения их из раствора в ксилоле, аналогично образцу ПДМС-П-0,5 (Рисунок 48в,г, Таблица 17). Кривые ДСК для этих образцов, полученных непосредственно из синтеза аналогичны кривым, записанным после повторного нагревания после разрушения высокотемпературной фазы.

Отметим, что равновесные теплофизические характеристики высокотемпературной фазы, проявляющейся в олигомерах ПДМС-П-2 ÷ ПДМС-П-0,5 определить затруднительно, ввиду ее неравновесности и замедленной кинетики формирования, а также отмеченной выше зависимости ее образования от предыстории получения образцов. Вероятно, следствием этого является отсутствие однозначной корреляции между химическим строением какрбоксилсодержащих ПДМС и наблюдаемыми значениями теплофизических характеристик высокотемпературных переходов (Таблица 17). Также свой вклад во все вышесказанное могут вносить и незначительные различия молекулярно-массовое распределение, хотя в целом ММР варьирует в достаточно узких пределах.

Таким образом, исследование термического поведения полученных полимеров показало, фрагменты *трет*-бутилового эфира в телехеликовом положении подавляют кристаллизацию ПДМС при $n \leq 33$, а в положении в цепи при содержании $> 0,9$ мол. %. Фрагменты ундеценовой кислоты в телехеликовом положении подавляют кристаллизацию ПДМС, но склонны к кристаллизации в отдельной фазе, в положение в цепи подавляют кристаллизацию ПДМС при

содержании $\geq 0,9$ мол. %, но кристаллизуются в отдельной фазе при содержании > 16 мол. %. Фрагменты бензойной кислоты подавляют кристаллизацию при содержании $\geq 0,8$ мол. % в любом положении при этом сами не кристаллизуются в отдельной фазе. Фрагменты 4-карбокспирролидона в телехеликовом положении подавляют кристаллизацию ПДМС, но кристаллизуются в отдельной фазе (Таблица 18).

Таблица 18 Сравнительная таблица термических свойств синтезированных полимеров

	Полимер	Модификатор	Содержание, мол.% $^1\text{H ЯМР}$	M_n	n	T_c	$T_{пл}$
Телехелики	ПДМС-Э-3	т-бут.эфир. ундец. к-ты	5	2900	33	-120	-
	ПДМС-Э-5	т-бут.эфир. ундец. к-ты	3	5200	64	-123	-48
	ПДМС-К-2	ундец. к-та	5	2100	24	-124	-67
	ПДМС-К-5	ундец. к-та	3	5200	65	-125	-72
	ПДМС-Т-2,6	бензойная к-та	5	2800	32	-123	-
	ПДМС-Т-2,6	бензойная к-та	3	4600	56	-123	-
	ПДМС-П-2	4-карбокспирролидон	7	2300	26	-123	-19, +72
	ПДМС-П-4	4-карбокспирролидон	4	3800	46	-124	-
Модификатор в цепи	ПДМС-Э-4-7,7	т-бут.эфир. ундец. к-ты	7,7	4800	53	-115	-
	ПДМС-Э-6-1,7	т-бут.эфир. ундец. к-ты	1,7	6100	78	-124	-
	ПДМС-Э-5-0,9	т-бут.эфир. ундец. к-ты	0,9	5400	71	-125	-
	ПДМС-К-3-40	ундец. к-та	40	3200	23	-	-6
	ПДМС-К-3-16,6	ундец. к-та	16,6	3000	29	-96	-52
	ПДМС-К-2-6,5	ундец. к-та	6,5	2400	28	-117	-
	ПДМС-К-5-2,5	ундец. к-та	2,5	5700	72	-125	-
	ПДМС-К-6-0,9	ундец. к-та	0,9	6400	84	-126	-
	ПДМС-С-36	бензойная к-та	36	3200	22	28	-
	ПДМС-С-19	бензойная к-та	19	3000	27	-56	-
	ПДМС-С-8	бензойная к-та	8	4300	48	-112	-
	ПДМС-С-2,3	бензойная к-та	2,3	2800	35	-122	-
	ПДМС-С-0,8	бензойная к-та	0,8	3500	46	-125	-

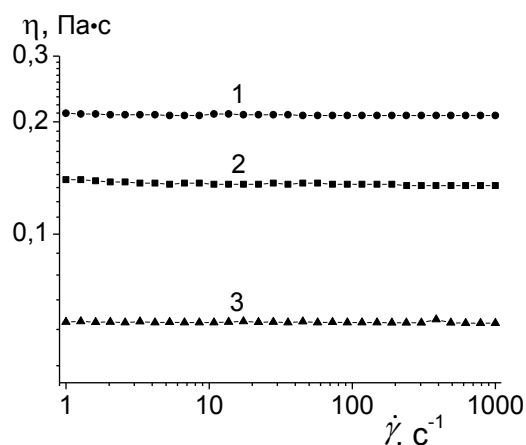
4.3 Реологические свойства синтезированных сополимеров.

Реологические свойства также являются важнейшей характеристикой материала и определяют их перспективность. Следующим этапом исследования свойств синтезированных телехеликовых полимеров и сополимеров с фрагментами карбоновых кислот и эфиров было проведение реологических

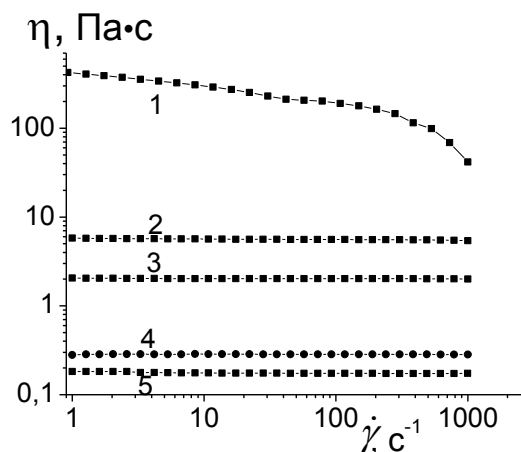
измерений. Наличие рядов полимеров с различными параметрами и в этом случае позволяло получить информативные и особенно интересные сравнительные результаты, напрямую касающиеся упрочняющего эффекта введенных заместителей.

4.3.1 ПДМС с фрагментами ундеценовой кислоты и ее эфира, распределенными по цепи сополимера

На рисунке 49 показаны кривые течения ПДМС, модифицированных эфирсодержащими *трет*-бутилдеcanoатными (ПДМС-Э) и карбоксилсодержащими 10-карбоксидецильными (ПДМС-К) заместителями с близкой молекулярной массой в координатах скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) - вязкость (η).



(а)



(б)

Рисунок 49 а) Кривые течения ПДМС-Э-4-7,7(1), ПДМС-Э-6-1,7(2), ПДМС-Э-5-0,9 (3). б) Кривые течения ПДМС-К-3-40(1), ПДМС-К-3-16,6(2), ПДМС-К-2-6,5(3), ПДМС-К-5-2,5(4), ПДМС-К-6-0,9(5).

Как видно из рисунка 49, практически для всех полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение этих полимеров является ньютоновским, а вязкость полимеров с одинаковым содержанием модифицирующих звеньев всегда выше у ПДМС-К, чем у ПДМС-Э.

С увеличением содержания модифицирующих звеньев вязкость полимеров возрастает, а для полимера ПДМС-К, содержащего 40 мол. % таких звеньев, течение становится неньютоновским и соответствует поведению псевдопластической жидкости.

На рисунке 50 приведены кривые течения ПДМС-К с различной молекулярной массой, большинство полимеров являются ньютоновскими жидкостями, отклонение от ньютоновского поведения наблюдается для полимеров с высокой молекулярной массой, при которой даже немодифицированный ПДМС является псевдопластической жидкостью [162].

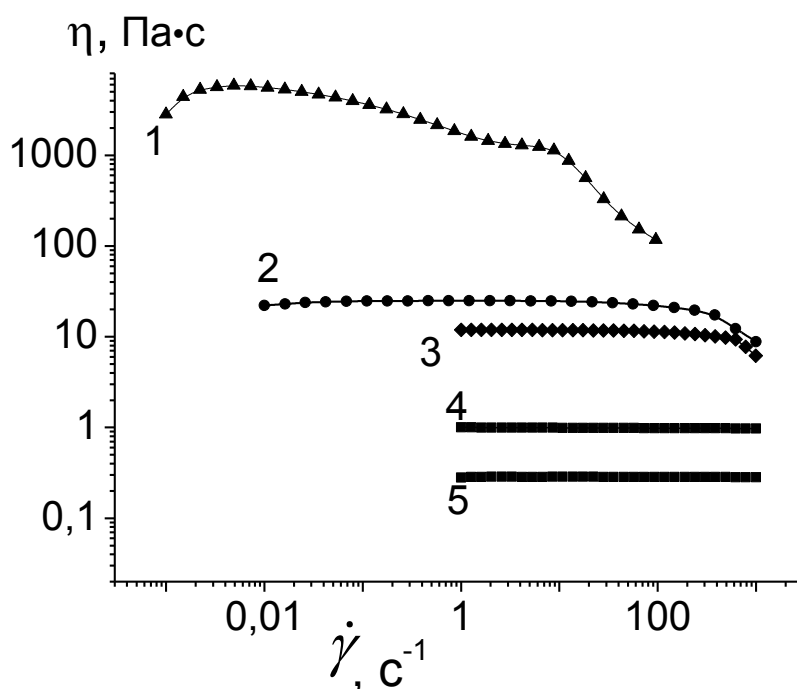


Рисунок 50 Кривые течения ПДМС-К-30-0,6(1), ПДМС-К-14-2,6(2), ПДМС-К-14-0,2(3), ПДМС-К-10-0,5(4), ПДМС-К-5-2,5(5)

Наличие в макромолекуле ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы, предполагает различный уровень межмолекулярного взаимодействия, характеризуемого энергией активации вязкого течения E_a . Величина E_a определяется из температурной зависимости η согласно уравнению Аррениуса:

$$\eta = A e^{E_a/RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – температура, выраженная в К. Для расчета E_a были получены кривые течения полимеров (рисунок 51) в температурном интервале 20-80 °С.

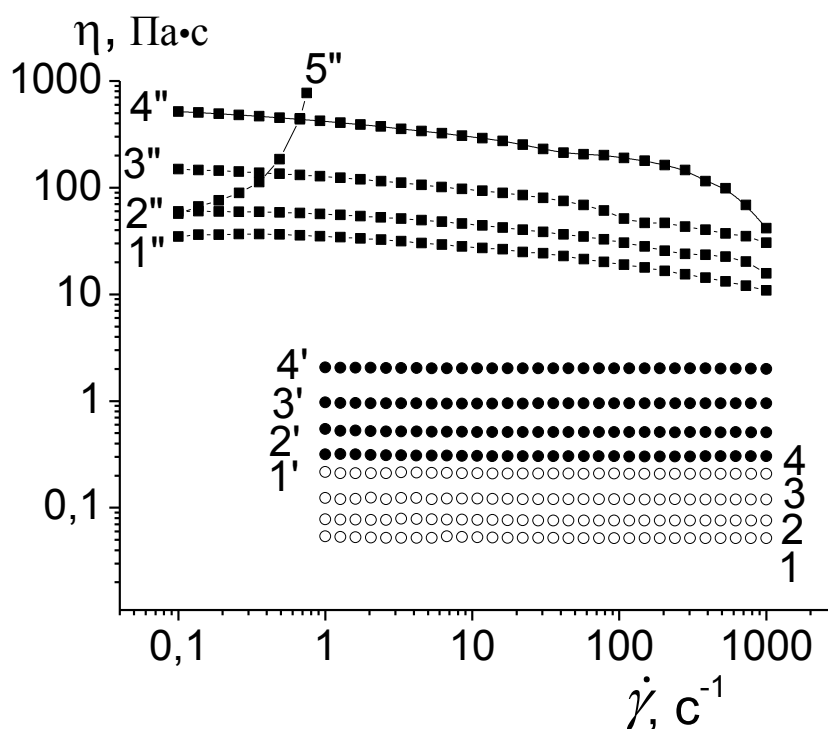
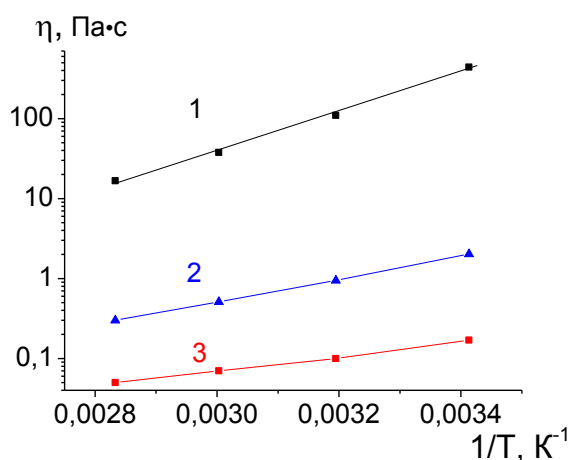


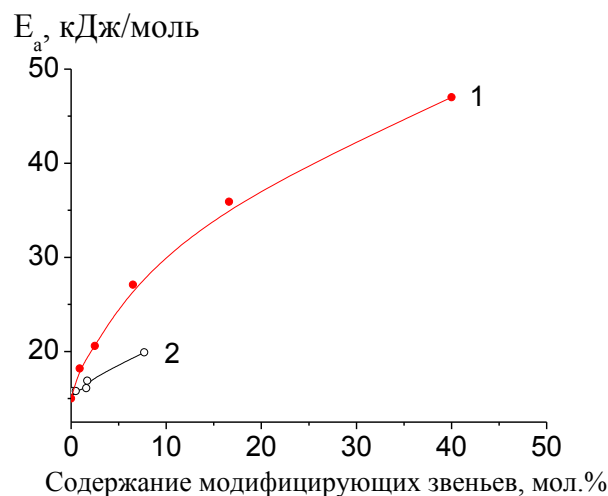
Рисунок 51 Кривые течения ПДМС-Э-4-7,7 (1-4), ПДМС-К-2-6,5 (1'-4') и ПДМС-К-3-40 (1''-5'') при 20 - 1, 1', 40 – 2, 2', 60- 3, 3', 80 - 4, 4' и 5' – 100 °С

Как видно из рисунка 51 для ПДМС-Э и ПДМС-К, содержащих 7,7 и 6,5 мол. % модифицирующих звеньев соответственно, течение при всех температурах является ньютоновским. В ПДМС-К-40, в котором содержится 40 мол. % модифицирующих звеньев, вязкость уменьшается с ростом скорости сдвига, но при температуре 100 °С в ПДМС-К не удается достичь установившегося течения, вследствие постепенного нарастания вязкости. Вероятно, при температурах выше 80 °С в полимере происходит структурообразование, аналогичное тому, как это наблюдалось ранее в модифицированных ПДМС [28,29,30]. Специфика структурообразования в ПДМС, содержащих модифицирующие звенья, требует дополнительного исследования. На рисунке 52, в качестве примера, показаны температурные зависимости η некоторых полимеров в координатах уравнения Аррениуса; поскольку все зависимости представляют собой прямые линии, то по тангенсу угла наклона можно рассчитать E_a . Как видно из рисунка 52, с ростом содержания модифицирующих звеньев в макромолекуле наблюдается повышение E_a , что свидетельствует об увеличении межмолекулярного взаимодействия. Из рис. 52 также следует, что E_a ПДМС с модифицирующими звеньями,

содержащими сложноэфирные группы ниже, чем у аналогичных полимеров с карбоксильными группами в модифицирующем звене.



(а)



(б)

Рисунок 52 а) Температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса для ПДМС-К-3-40(1), ПДМС-К-2-6,5(2), ПДМС-К-6-0,9(3)

б) Зависимость E_a от содержания модифицирующих звеньев в полимерах ПДМС-К и (1) и ПДМС-Э (2)

Таким образом, получено экспериментальное подтверждение усиления межмолекулярного взаимодействия при введении в основную цепь макромолекул ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы, что проявляется в увеличении E_a при возрастании содержания таких звеньев. Для большинства модифицированных ПДМС характерно ньютоновское течение и лишь при большом содержании модифицирующих звеньев или высокой молекулярной массе, течение становится неньютоновским.

4.3.2 Телехеликовые ПДМС с 10-карбоксидецильными и *трет*-бутилдеcanoатными группами

Течение 10-карбоксидецильных и *трет*-бутилдеcanoатных телехеликовых производных ПДМС, также как и ПДМС с расположенными в

основной цепи модифицирующими звеньями, носит ньютоновский характер (рис. 53).

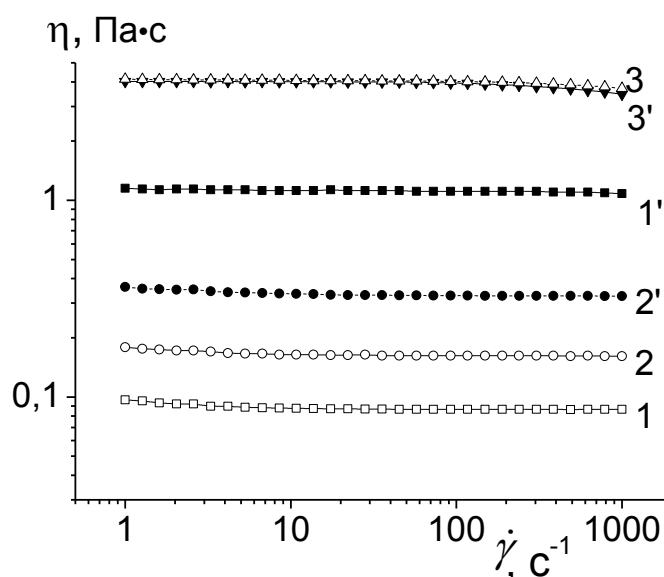


Рисунок 53 Кривые течения телехеликовых *трет*-бутилдеcanoатных ПДМС-Э-3(1), ПДМС-Э-5(2), ПДМС-Э-17(3) и телехеликовых 10-карбоксидецильных ПДМС-К-2(1'), ПДМС-К-5(2'), ПДМС-К-16(3')

Увеличение молекулярной массы полимеров приводит к росту вязкости, причем в случае ПДМС-К, при невысоких ее значениях величина значения η всегда выше, чем для ПДМС-Э гомологов, а при высоких значения молекулярных масс влияние природы концевой группы на η нивелируется и она не зависит от типа модифицирующих звеньев.

Для расчета E_a были получены кривые течения телехеликов в температурной области от 20 до 80 °С, при более высоких температурах также, как и в полимерах с расположенными в основной цепи модифицирующими звеньями с карбоксильными группами происходит постепенное нарастание вязкости.

На рис. 54 в качестве примера представлены кривые течения ПДМС-Э и ПДМС-К с одинаковой молекулярной массой при различных температурах. Из рисунка видно, что при всех температурах течение является ньютоновским.

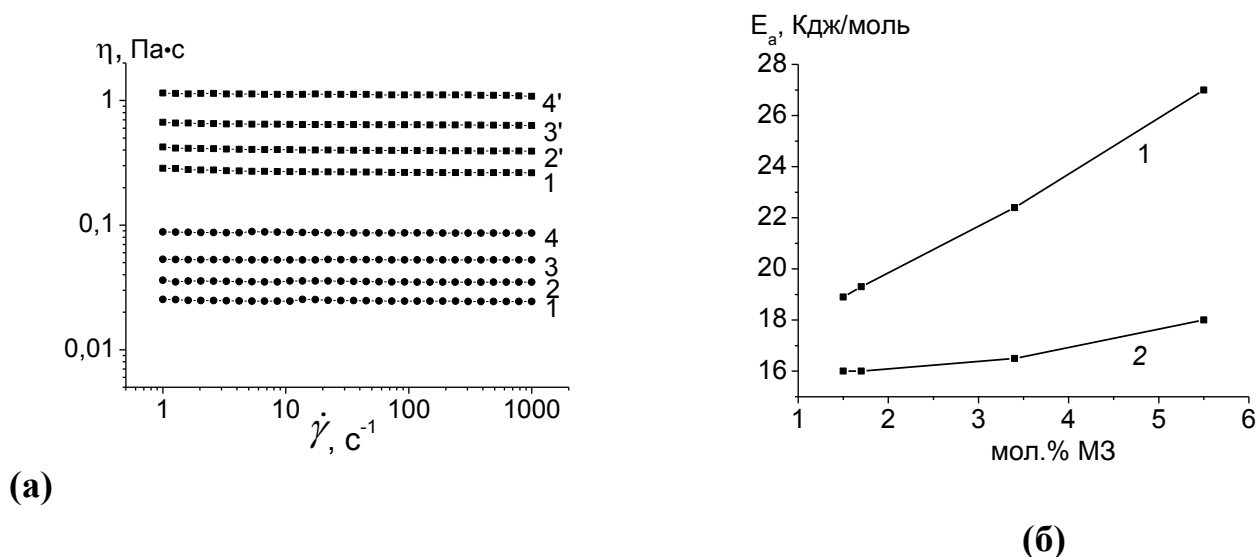


Рисунок 54 а) Кривые течения ПДМС-Э-3 (1-4) и ПДМС-К-2 (1'-4') при 20 -1, 1', 40 – 2, 2', 60- 3, 3' и 80 °С -4, 4' б) Зависимость E_a от содержания модифицирующих звеньев, (1) –ПДМС-К, (2) - ПДМС-Э

Температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса, представляют собой прямые, что позволяет по углу наклона этой прямой определить энергию активации вязкого течения E_a . Из рисунка 54, на котором представлена зависимость E_a от содержания модифицирующих звеньев видно, что для ПДМС-Э E_a слабо меняется с увеличением доли модифицирующих звеньев, в то время как для ПДМС-К это влияние выражено гораздо сильнее.

В целом введение полярных концевых групп в полимерную цепь ПДМС увеличивает размеры сегмента и вызывает повышение величины E_a , характеризующей силу межмолекулярного взаимодействия. Следует отметить, что, хотя вязкость ПДМС-Э-17 и ПДМС-К-16, имеющих близкие значения содержания модифицирующих звеньев, практически одинакова (рис.53), E_a у этих полимеров различна.

Таким образом, введение в макромолекулу ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих сложноэфирные или карбоксильные группы в децильном заместителе у атома кремния при их статистическом расположении по цепи, усиливает межмолекулярное взаимодействие, что проявляется в увеличении E_a с увеличением доли таких звеньев. Показано что, для большинства модифицированных ПДМС характерно ньютоновское течение, т.е. небольшое

количество полярных заместителей слабо влияет на специфику силоксановой цепи и лишь при большом их содержании (в случае карбоксилсодержащих ПДМС), течение становится неньютоновским. Наличие концевых модифицирующих звеньев в макромолекуле ПДМС также приводит к возрастанию E_a , а величина вязкости в большей степени определяется молекулярной массой полимера, чем присутствием полярных фрагментов. Специфической особенностью модифицированных ПДМС, содержащих 10-карбокситецильные и *трет*-бутилдеcanoатные заместители, распределенные по цепи, является структурообразование, проявляющееся в нарастании вязкости при температурах выше 80 °С, выяснение особенностей этого процесса, требует дальнейших исследований.

4.3.3 Структурообразование в ПДМС, содержащих фрагменты ундеценовой кислоты

Как было показано ранее [28,30,31,33,37,38,43], наличие в макромолекуле ПДМС боковых заместителей, содержащих функциональные группы, способные образовывать межмолекулярные водородные или диполь-дипольные связи, приводит к образованию пространственной сетчатой структуры, формирующейся при повышенных температурах, причем наиболее интенсивно процесс образования сетчатой структуры происходит при 160 °С. При нагревании ПДМС, содержащих расположенные вдоль цепи боковые карбоксифункциональные модифицирующие заместители, выше температуры 100 °С наблюдается постепенное возрастание вязкости.

На рис.55а, в качестве примера, показаны кривые течения ПДМС-К-3-40 в координатах $\dot{\gamma}$ - η , содержащего 40 мол.% звеньев модифицированных фрагментами ундеценовой кислоты, при различных температурах. Из рис. 55а видно, что в температурном интервале 20–80 °С вязкость полимера уменьшается с ростом температуры, а уменьшение η с ростом $\dot{\gamma}$, свидетельствует о псевдопластическом характере течения полимера. При 100 °С происходит рост η с

увеличением $\dot{\gamma}$ вплоть до прекращения течения, вследствие образования физически-сшитого эластомера.

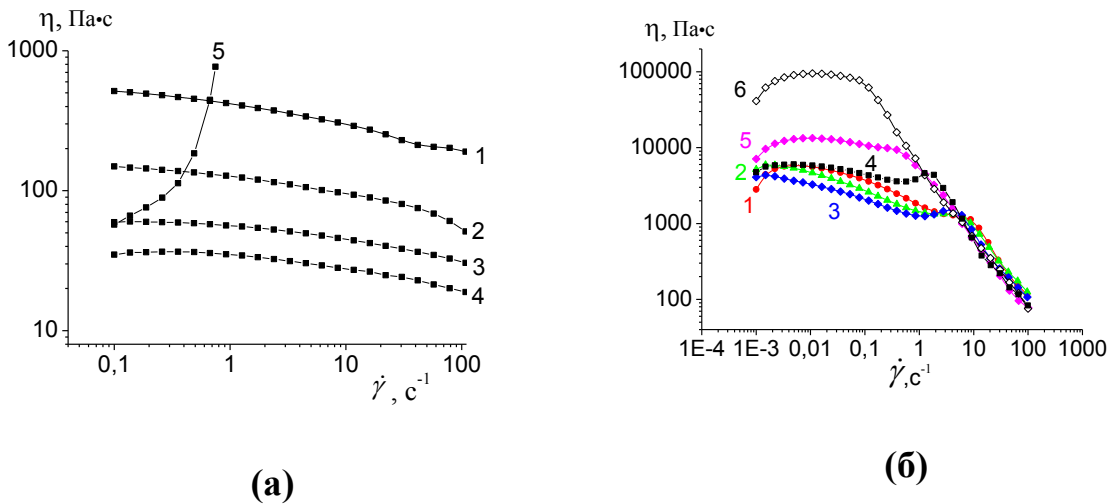


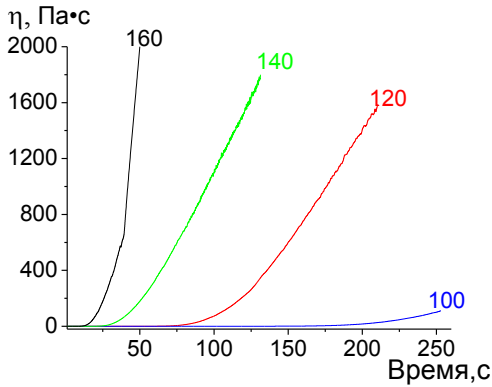
Рисунок 55 (а) Кривые течения ПДМС-К-3-40 при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100 (5) °С. (б) Кривые течения ПДМС-К-30-0,6 при 20 (1), 60 (2), 100 (3), 120 (4), 140 (5) и 160 (6) °С.

В полимере ПДМС-К-30-0,6, содержащем 0,6 моль.% звеньев с фрагментами ундеценовой кислоты (рис. 55б), с ростом температуры происходит лишь возрастание вязкости, сопровождаемое эффектом дилатансии, но образования пространственной сетки не наблюдается.

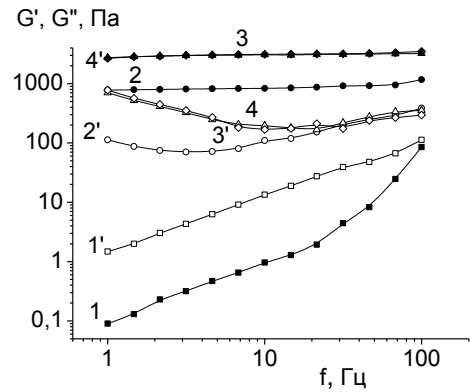
Влияние температуры на процесс формирования пространственной сетчатой структуры детально было изучено для полимера ПДМС-К-2-6,5. Как видно из рис.56а, с увеличением температура прогрева, возрастание $\eta_{эф}$ тем раньше, и более интенсивно, свидетельствующее о происходящем в полимере структурообразовании. Наиболее медленно рост $\eta_{эф}$ происходит при 100 °С, а полимер даже после 6 часов прогрева остается в вязко-текучем состоянии.

Вязкоупругие характеристики ПДМС-К-2-6,5, прогретого при различных температурах, были определены из динамического-механического эксперимента (рис.56б). Из представленных на рисунке частотных зависимостей G' и G'' видно, что прогрев при 120 °С не приводит к формированию пространственной сетки, поскольку во всем интервале частот упругая составляющая комплексного модуля

упругости меньше его вязкой составляющей ($G' < G''$). При более высоких температурах прогрева во всей области исследованных частот $G' > G''$, что свидетельствует о поведении характерном для эластомеров и наличии пространственной сетки физических связей.



(а)



(б)

Рисунок 56 а) Нарастание $\eta_{\text{эф}}$ в процессе прогрева ПДМС-К-2-6,5 при 100-1, 120-2, 140-3 и 160-4 °С, $\tau=10$ Па б) Частотные зависимости G' (1-4) и G'' (1' - 4') ПДМС-К-2-6,5 при температурах 100 (1,1'), 120 (2, 2'), 140 (3,3') и 160 °С (4, 4').

4.3.3.1 Влияние содержания модифицирующих звеньев на структурообразование.

На рис.57а показано, влияние содержания модифицирующих звеньев, на рост вязкости при 160 °С. Как видно из рисунка в ПДМС-К-3-40 вязкость возрастает сразу после достижения заданной температуры и уже через несколько минут течение становится невозможным. В ПДМС-К-3-16 и ПДМС-К-2-6,5 вязкость начинает увеличиваться через 5 и 10 мин соответственно, а в ПДМС-К-5-2,5 вязкость меняется незначительно.

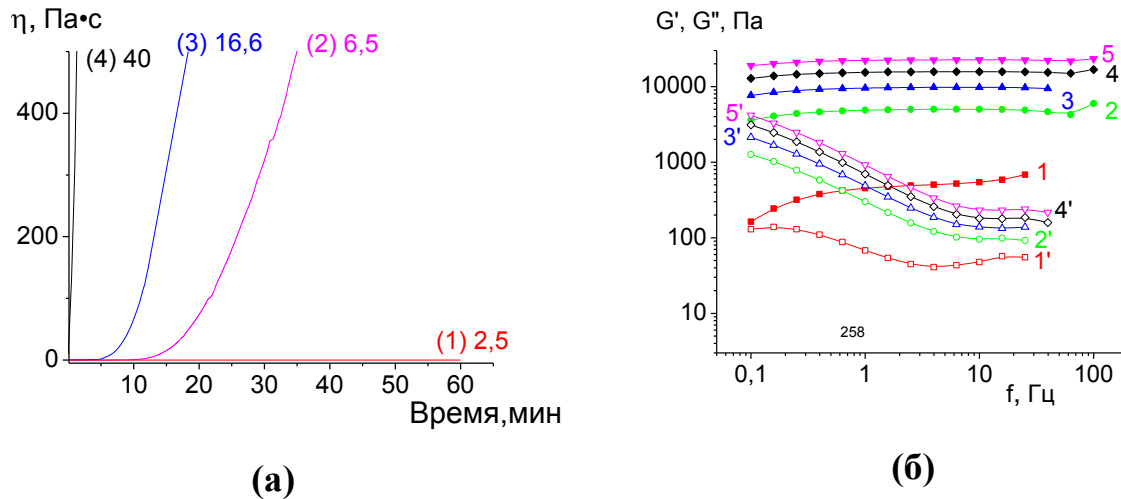
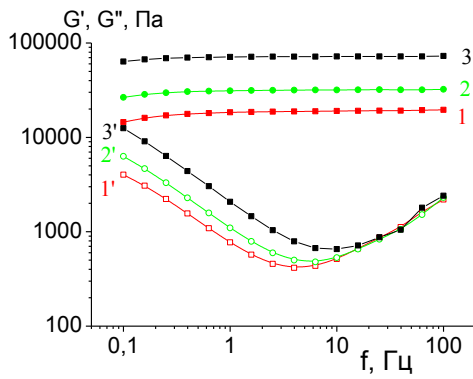
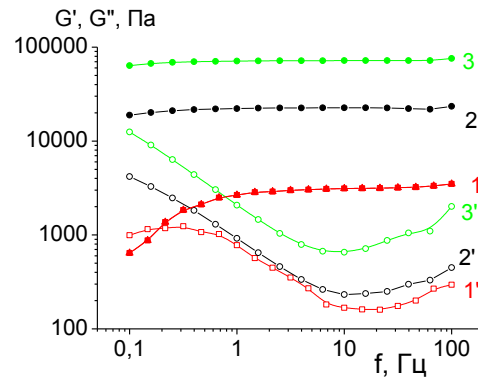


Рисунок 57 а) Нарастание $\eta_{\text{эф}}$ в процессе прогрева при 160 °С ПДМС-К-5-2,5 (1), ПДМС-К-2-6,5 (2), ПДМС-К-3-16,6 (3) и ПДМС-К-3-40 (4). б) частотные зависимости G' (1-5) и G'' (1' - 5') ПДМС-К-3-16,6 при 160 °С и времени прогрева 1 ч (1,1'), 1,5 ч (2,2'), 2 ч (3, 3'), 2,5 ч (4,4') и 3 ч (5,5')

После того, как процесс течения в полимерах становится невозможным в режиме течения, дальнейшее измерение реологических характеристик проводили динамическим-механическим методом. На рис. 57б показано изменение G' и G'' в процессе дальнейшей выдержки при 160 °С, как видно из рисунка в течение 3 часов наблюдается возрастание G' и G'' и формирование плато высокоэластичности, что свидетельствует об увеличении числа эластически-активных цепей. Формирование равновесной сетчатой структуры достаточно длительный процесс и зависит от количества модифицирующих звеньев, как видно из рис.58 на котором представлены частотные зависимости G' и G'' ПДМС-К-2-6,5, ПДМС-К-3-16,6 и ПДМС-К-3-40 после 3 часов прогрева при 160 °С. Как видно из рисунка 58б, величина G' на плато высокоэластичности возрастает с увеличением количества модифицирующих звеньев, однако при низких частотах для ПДМС-К-2-6,5 $G' < G''$, что свидетельствует о вязко-текучем состоянии полимера.



(а)



(б)

Рисунок 58 а) Частотные зависимости G' (1-3) и G'' (1' - 3') ПДМС-3-40 (б) при 160 °С и времени прогрева 1 часа (1,1'), 2 часа (2, 2') и 3 часа (3,3'). б) Частотные зависимости G' (1-3) и G'' (1' - 3') ПДМС-2-6,5 (1,1'), ПДМС-3-16,6 (2, 2') и ПДМС-3-40 (3,3') при 160 °С и времени прогрева 3 часа.

Таким образом, увеличение содержания в полимере модифицирующих звеньев способствует формированию сетчатой структуры с большим числом эластически активных цепей.

Для изучения влияния молекулярной массы на процесс структурообразования при 160 °С были выбраны ПДМС с различной молекулярной массой, но близким содержанием модифицирующих звеньев.

На рис.59а показано изменение вязкости в процессе прогрева полимеров ПДМС-К-3-0,6, ПДМС-К-14-2,6, ПДМС-К-10-0,5, ПДМС-К-5-2,5. Из рисунка видно, что в полимерах с большей молекулярной массой, рост вязкости происходит существенно быстрее, чем в ПДМС с меньшей молекулярной массой. Такое различие может быть обусловлено существованием в непрогретых высокомолекулярных ПДМС сетки зацеплений, узлы которой вносят дополнительный вклад в формирование пространственной сетки.

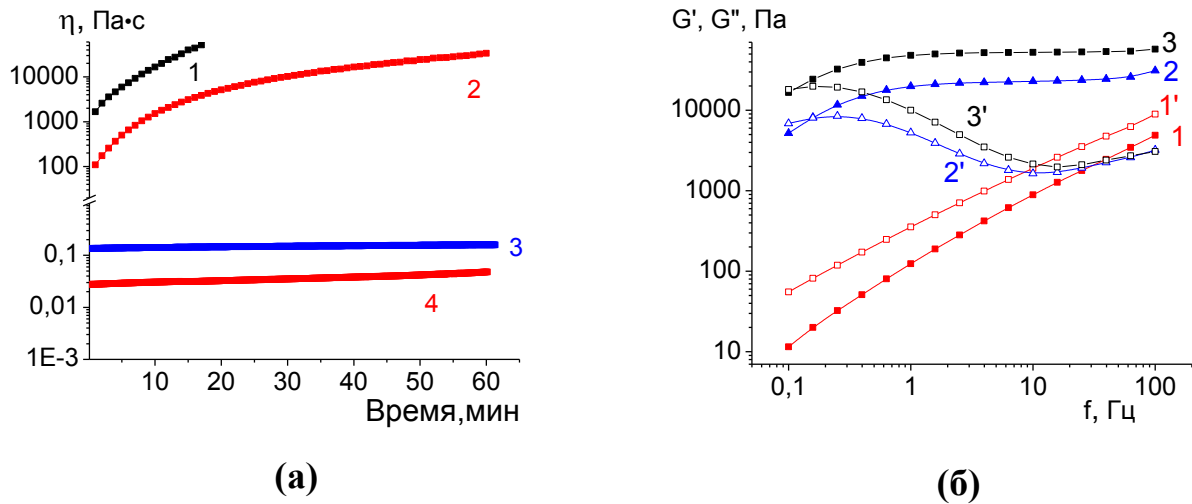


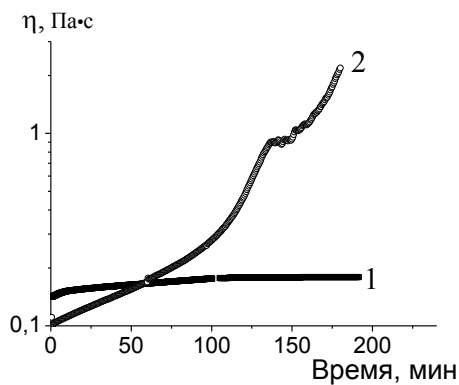
Рисунок 59 а) Изменение вязкости при 160 °С ПДМС-К-3-0,6 (1), ПДМС-К-14-2,6 (2), ПДМС-К-10-0,5 (3), ПДМС-К-5-2,5 (4) б) Частотные зависимости G' (1-3) и G'' (1'-3') ПДМС-К-14-2,6 с временем прогрева при 160 °С 1 час (1), 2 часа (2) и 3 часа (3).

На рис. 59б показаны частотные зависимости G' и G'' ПДМС-К-14-2,6. Из рисунка видно, что через час прогрева, несмотря на значительное возрастание вязкости, полимер представляет собой вязкую жидкость, поскольку $G' < G''$, дальнейший прогрев приводит к возрастанию G' более чем на 3 порядка, но в области низких частот $G' < G''$. Таким образом, в процессе прогрева образуются физические узлы, с достаточно короткими временами жизни, которые могут реализовываться при частотах, находящихся выше точки кроссовера $G'=G''$. После охлаждения полимера до 20 °С его вязкоупругие характеристики значительно отличаются от характеристик непрогретого полимера. Исходный непрогретый полимер во всем частотном диапазоне проявляет свойства жидкости ($G' < G''$), а предварительно прогретый полимер представляет собой эластомер с протяженным плато высокоэластичности и устойчивой пространственной сеткой. Спустя трое суток полимер возвращается в первоначальное состояние.

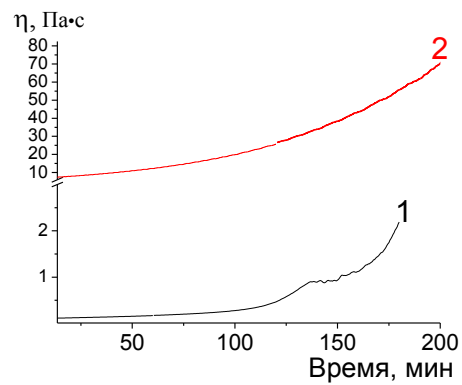
4.3.3.2 Особенности ПДМС с телехелеликовым расположением модифицирующих звеньев

В телехелеликовых ПДМС с увеличением молекулярной массы, содержание модифицирующих звеньев закономерно уменьшается и, соответственно, их влияние на вязкость полимера также снижается.

Для сравнения рассмотрим реологическое поведение полимеров ПДМС-К-5 и ПДМС-К-16. Для полимера ПДМС-К-5 рост вязкости во времени становится заметным начиная со 120 °С (рис.60а), однако при этой температуре процесс идет очень медленно и после небольшого увеличения в первые 2 ч прогрева, дальнейший рост $\eta_{\text{эф}}$ практически прекращается. Повышение температуры прогрева до 160 °С существенным образом ускоряет процесс нарастания эффективной вязкости (Рис.60 а и б). При этом независимо от молекулярной массы полимера, т.е. как для ПДМС-К-5 так и для ПДМС-К-16, процесс нарастания вязкости начинается практически сразу же после достижения образцом температуры 160 °С. Следует заметить, что за время проведения эксперимента (3 ч), вязкость обоих полимеров непрерывно росла.



(а)



(б)

Рисунок 60 а) Изменение $\eta_{\text{эф}}$ в процессе прогрева телехелеликового ПДМС-К-5 при 120 (1) , и 160 (2) °С. б) Изменение $\eta_{\text{эф}}$ в процессе прогрева телехелеликовых ПДМС–К-5 (1) и ПДМС-К-16 (2) при 160 °С.

На рис.60б показано изменение $\eta_{\text{эф}}$ в процессе прогрева полимеров при 160 °С, как видно из рисунка, независимо от ММ полимера (мол.% МЗ).

Наблюдаемый рост вязкости свидетельствует о происходящих в модифицированных телехеликовых ПДМС процессах структурообразования, однако в этих полимерах не наблюдается образования пространственной сетчатой структуры и полимер всегда остается в вязко-текучем состоянии.

4.3.4 ПДМС содержащие фрагменты бензойной кислоты в различных положениях

На рисунке 61 показаны кривые течения телехеликовых ПДМС, модифицированных бензойной кислотой, в координатах скорость сдвига ($\dot{\gamma}$) - вязкость (η) при различных температурах. Как видно из рисунков, для данных полимеров вязкость не зависит от скорости сдвига, т.е. течение этих полимеров является ньютоновским. Увеличение молекулярной массы с 2800 до 4600 приводит к двукратному возрастанию вязкости.

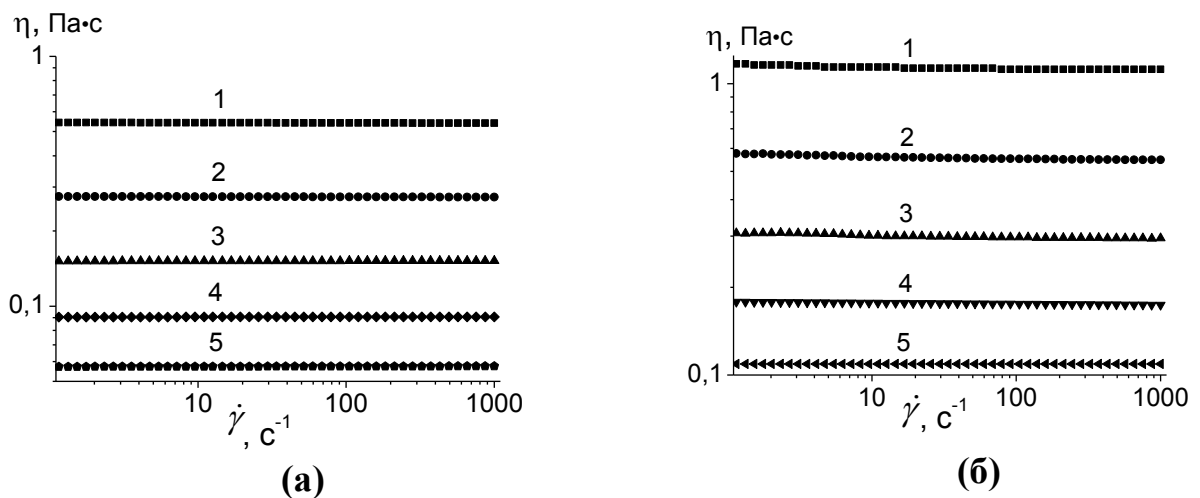
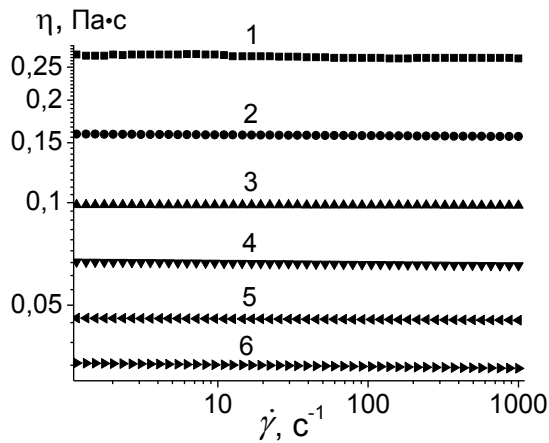
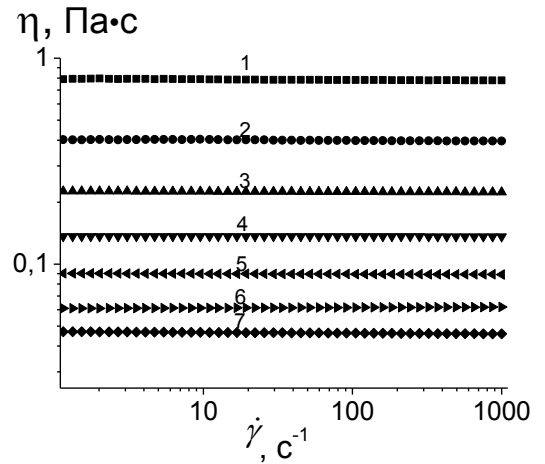


Рисунок 61 а) Кривые течения ПДМС-Т-2,6 при 20 -1, 40 – 2, 60- 3, 80 - 4 и 5- 100 °С б) Кривые течения ПДМС-Т-2,3 при 20 -1, 40 – 2, 60- 3, 80 - 4 и 5 – 100 °С

В полимерах ПДМС-С-2,3 и ПДМС-С-2,9, содержащих фрагменты бензойной кислоты, распределенные по цепи полимера, характер течения также является ньютоновским (рис.62).



(а)



(б)

Рисунок 62 а) Кривые течения ПДМС-С-2,3 при 20 -1, 40 – 2, 60- 3, 80 - 4, 100 - 5 и 6- 120 °С б) Кривые течения ПДМС-С-2,9 при 20 -1, 40 – 2, 60- 3, 80 - 4, 100 – 5, 120 – 6 и 7 - 140 °С

С увеличением содержания модифицирующих звеньев вязкость ПДМС-С-8 возрастает на несколько порядков (рис.63), а зависимость вязкости от $\dot{\gamma}$, имеет экстремальный характер, что свидетельствует о неньютоновском характере течения этого полимера. При низких значениях $\dot{\gamma}$, вязкость возрастает с ростом $\dot{\gamma}$, а при дальнейшем увеличении $\dot{\gamma}$, после достижения максимума происходит падение η , аналогичный характер течения наблюдается и при других температурах. Следует отметить, что положение максимума вязкости с ростом температуры смещается в сторону больших $\dot{\gamma}$.

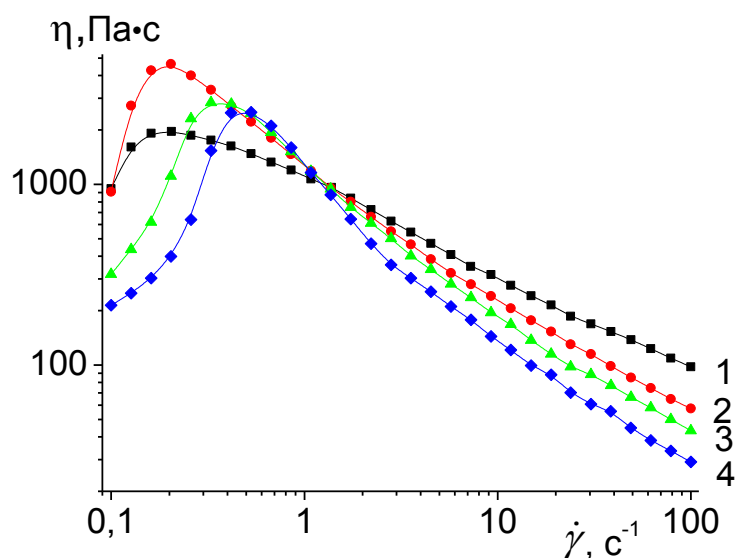


Рисунок 63 Кривые течения ПДМС-С-8 при 20-1, 40-2, 60-3 и 4 80 °C

Рост η с увеличением $\dot{\gamma}$ типичен для дилатантных жидкостей. Явление дилатансии (shear thickening) наиболее часто встречается у дисперсных систем и связано с объемными эффектами, вызванными сдвиговым деформированием [167].

Для полимеров в блочном состоянии теоретически предсказана возможность дилатантного поведения, например, в иономерах, за счет растяжения цепей в процессе течения и перераспределения баланса между внутри и межмолекулярными связями [168]. Экспериментально дилатантное поведение было обнаружено в иономерах на основе карбоксилсодержащих ПДМС [169]. Проявление дилатансии в модифицированных неиономерных ПДМС обнаружено нами впервые и, вероятно, связано с растяжением полимерных цепей под действием механического поля. В процессе ориентации цепей происходит перераспределение внутримолекулярных водородных связей в межмолекулярные, что способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, сопровождающегося возрастанием вязкости. После достижения максимума η дальнейшее увеличение $\dot{\gamma}$ приводит к разрушению образовавшейся системы межмолекулярных связей и постепенному падению η . С ростом температуры эффект дилатансии проявляется значительно сильнее, о чем свидетельствуют

возрастание η в максимуме и большее значение γ , начиная с которого η начинает падать.

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a), согласно уравнению Аррениуса.

На рис.64 показаны температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса для полимеров, являющихся, ньютоновскими жидкостями. Как видно из рисунка все зависимости представляют собой прямые, что позволяет рассчитать E_a , которая характеризует силу межмолекулярного взаимодействия.

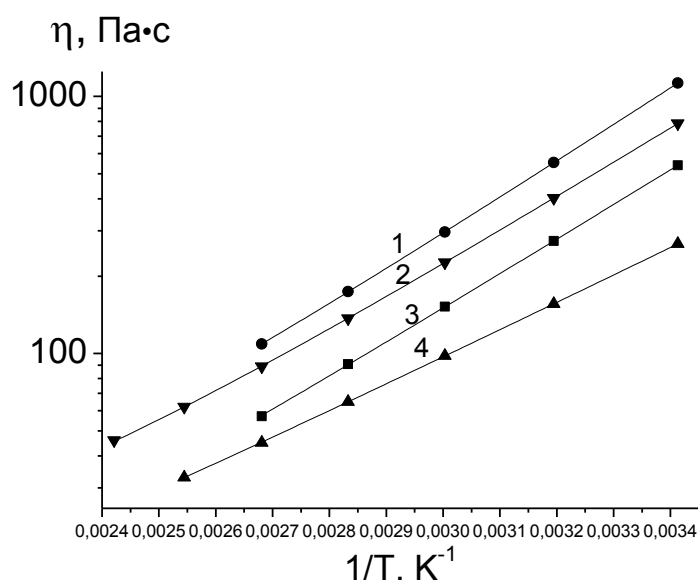


Рисунок 64 Температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса. 1-ПДМС-Т-2,3, 2- ПДМС-С-2,9, 3- ПДМС-Т-2,6, 4- ПДМС-С-2,3

Из таблицы 19, в которой приведены величины E_a и вязкость при 20 °С, для исследуемых полимеров, видно, что введение в ПДМС модифицирующих звеньев, содержащих фрагменты бензойной кислоты, приводит к возрастанию E_a , по сравнению с немодифицированным ПДМС ($E_a=15$ кДж/моль), что связано с увеличением размера сегмента Куна вследствие введения объемных боковых

групп. Причем с увеличением содержания модифицирующих звеньев величина E_a также возрастает.

Таблица 19 Значение энергии активации вязкого течения

Полимер	E_a, кДж/моль	Вязкость при 20 °С, (Па·с)
ПДМС-Т-2,6	25,5	0,540
ПДМС-Т-2,3	26,6	1,127
ПДМС-С-2,3	20,0	0,785
ПДМС-С-2,9	23,9	0,267

Сравнивая два ряда карбоксилсодержащих ПДМС (с фрагментами ундеценовой кислоты и бензойной кислоты) между собой можно сказать, что при близких значениях молекулярных масс и одинаковом содержании модифицирующих звеньев, полимеры, содержащие фрагменты бензойной кислоты, имеют более высокие значения энергии активации вязкого течения. Это свидетельствует о более сильном влиянии фрагментов бензойной кислоты [171] на уровень межмолекулярных взаимодействий в модифицированных ПДМС по сравнению с фрагментами ундеценовой кислоты [172].

Синтезированные полидиметилфенилкарбоксисилоксановые олигомеры представляют интерес как компоненты полимерных композиций, способных к дальнейшим химическим превращениям (формирование физических и химических сеток с различными молекулярными параметрами) с широким спектром практических применений.

4.3.5 Реологические свойства сополимеров ПДМС с концевыми фрагментами карбоксипирролидоновых групп

На рисунке 65 показаны кривые течения исследованных полимеров при различных температурах.

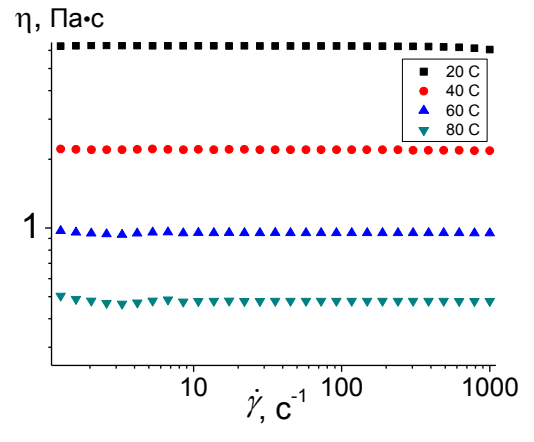
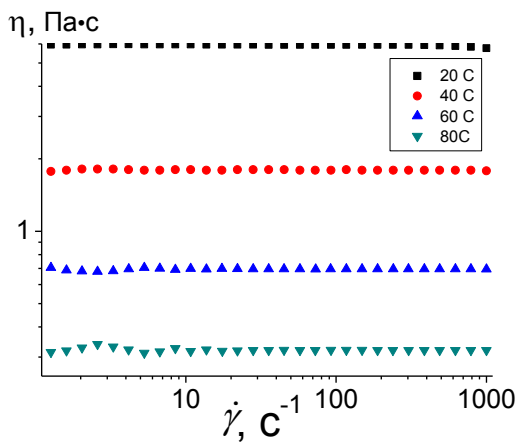
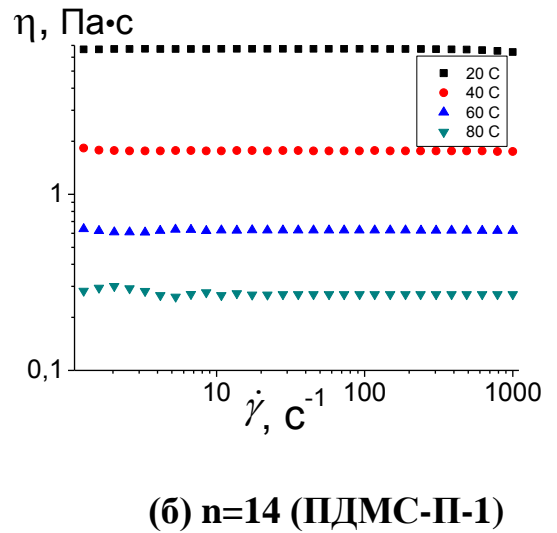
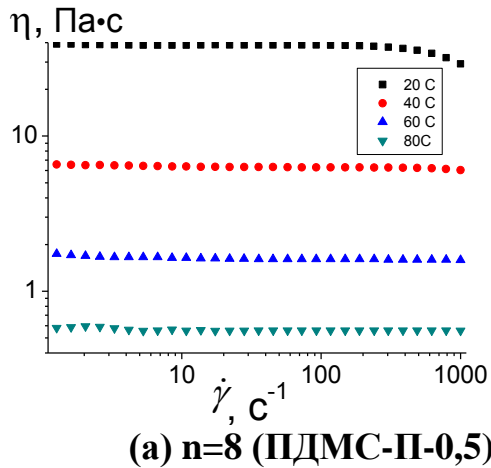


Рисунок 65 Кривые течения ПДМС с карбоксипирролидоном.

Из приведенных кривых видно, что полимеры представляют собой ньютоновские жидкости, поскольку вязкость не зависит от скорости сдвига при всех исследованных температурах. Вязкость полимеров, как следует из рис. 6б, сначала уменьшается с ростом их молекулярной массы, а затем при $M_n = 3800$ слегка возрастает. Такой характер изменения вязкости связан с присутствием в олигомере концевых карбоксильных групп, которые способны образовывать друг с другом внутри- и межмолекулярные водородные связи. В телехелековых полимерах, имеющих меньшую молекулярную массу, мольный процент карбоксильных групп существенно выше, чем в полимерах с большей молекулярной массой, что и объясняет резкое падение их вязкости (рис.6б), однако с дальнейшим увеличением молекулярной массы влияние концевых групп

на вязкость уменьшается, и наблюдается её небольшое возрастание, обусловленное ростом молекулярной массы полимера.

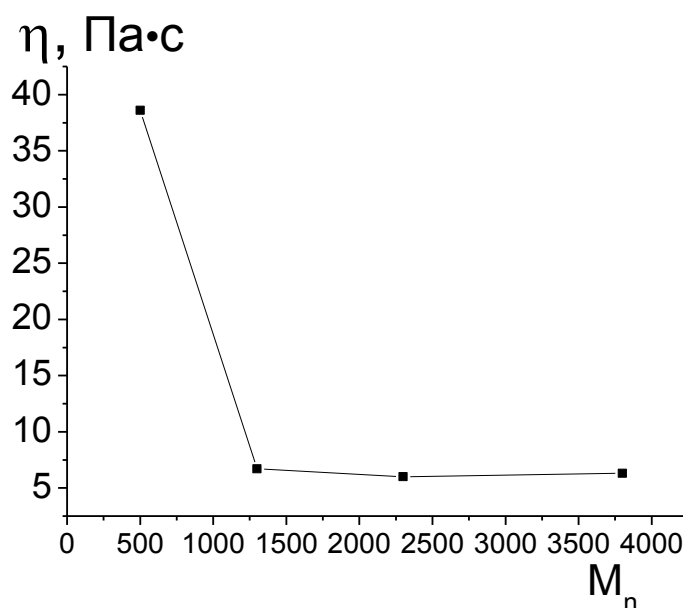
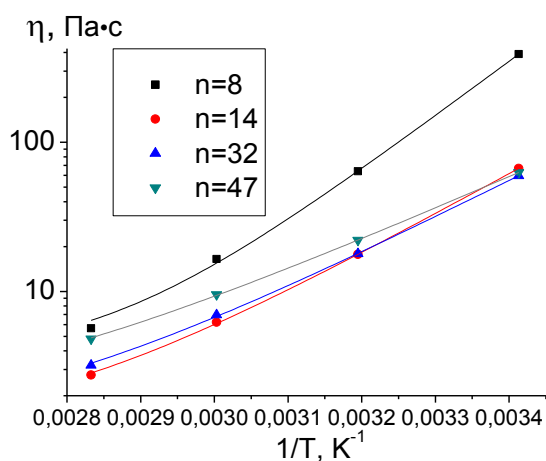


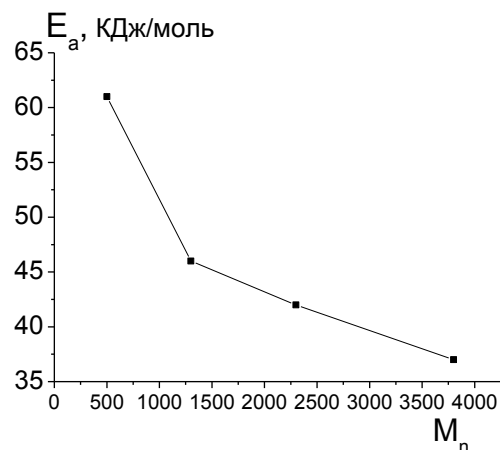
Рисунок 66 Зависимость вязкости от M_n для ПДМС с карбокси-пирролидоновыми фрагментами

На основании температурных зависимостей вязкости полимеров была рассчитана энергия активации вязкого течения (E_a), согласно уравнению Аррениуса.

На рис. 67 показаны температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса, как видно из рис. 67, все зависимости представляют собой прямые, что позволяет рассчитать E_a , которая характеризует силу межмолекулярного взаимодействия. В таблице 20 приведены величины E_a для исследованных полимеров, видно, что с ростом молекулярной массы, наблюдается уменьшение E_a , это обусловлено уменьшением мол. % карбоксильных групп в макромолекуле.



(а)



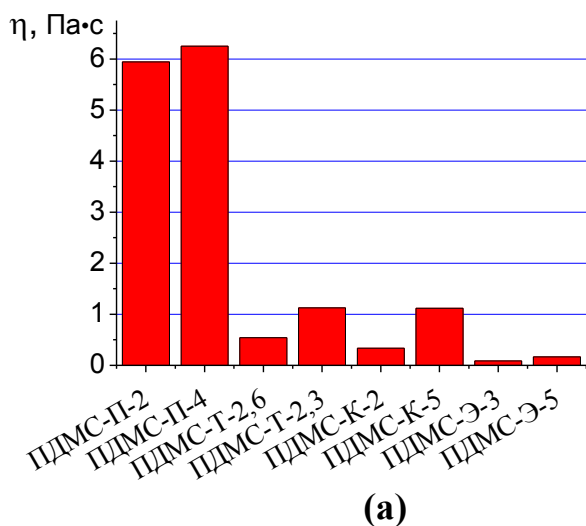
(б)

Рисунок 67 а) Температурные зависимости вязкости в координатах уравнения Аррениуса б) Зависимость энергии активации вязкого течения телехеликовых сополимеров от молекулярной массы полимера

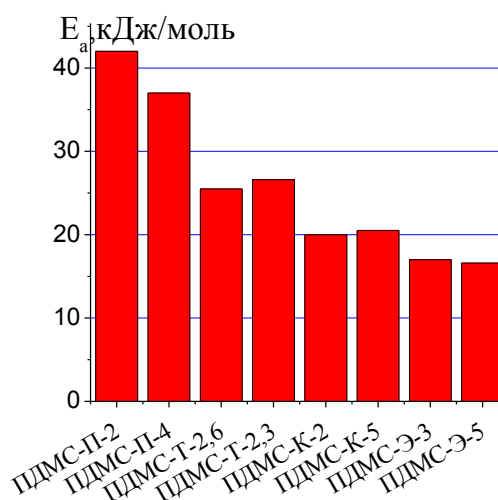
Таким образом, суммируя полученные результаты, можно сделать следующий общий вывод. Исследование реологических свойств телехеликовых полидиметилсилоксанов, содержащих фрагменты пирролидона с карбоксильной группой, показало, что примененная в данной работе такая модифицирующая система наиболее эффективна по сравнению с ранее полученными нами гомологами ПДМС, содержащими *трет*-бутилдеcanoатные, 10-карбокситецильные, а также содержащих фрагменты бензойной кислоты (Таблица 20, Рисунок 68). Энергии активации вязкого течения и вязкости полимеров с фрагментами карбоксипирролидона выше, чем у аналогичных ПДМС с *трет*-бутилдеcanoатными, 10-карбокситецильными и бензойно-кислотными фрагментами, что говорит о том, что карбоксипирролидоновые наиболее эффективно увеличивают межмолекулярное взаимодействие силоксановых цепей.

Таблица 20 Сравнительная таблица сополимеров с различными функциональными группами в телехеликовом положении

Образец	Модификатор	E_a , кДж/ моль	T_c , °C	M_n	M_w/M_n	Вязкость при 20 °C, (Па·с)
ПДМС-П-2	карбоксихирролидон	42,0	-123	2300	2,4	5,943
ПДМС-П-4	карбоксихирролидон	37,0	-124	3800	1,9	6,254
ПДМС-Т-2,6	бензойная к-та	25,5	-123	2800	2,4	0,540
ПДМС-Т-2,3	бензойная к-та	26,6	-123	4600	2,6	1,127
ПДМС-Э-3	<i>m</i> -бут. эфир ундец. к-ты	17,0	-120	2900	2,1	0,088
ПДМС-Э-5	<i>m</i> -бут. эфир ундец. к-ты	16,6	-123	5200	2,3	0,165
ПДМС-К-2	ундеценовая кислота	20,0	-124	2100	3,5	0,335
ПДМС-К-5	ундеценовая кислота	20,5	-125	5200	3,5	1,118



(a)



(б)

Рисунок 68 Сравнение а) вязкостей б) энергии активации вязкого течения ПДМС с различными функциональными группами в телехеликовом положении

Среди ряда полимеров с модифицирующей группой в цепи наиболее эффективной для увеличения межмолекулярного взаимодействия оказалась система с фрагментом бензойной кислоты, затем с фрагментом ундеценовой кислоты, затем с *трет*-бутиловым эфиром ундеценовой кислоты. Отклонения от ньютоновского характера течения проявляются в случае с бензойной кислотой при 8 мол.%, в случае с ундеценовой кислотой при 40 мол.%. Оптимальным является содержание модифицирующих групп от 0,8 до 8 моль.%. Полимеры с

карбоксылной группой с любым типом спейсера и в телехеликовом и в распределенном расположении склонны к обратимому гелеобразованию при повышенных температурах (Таблица 21, Рисунок 69).

Таблица 21 Сравнительная таблица реологических свойств сополимеров с модифицирующими группами в цепи

Образец	Модификатор	E_a , кДж/моль	T_c , °C	M_n	Сод. мод. зв., мол. %	M_w/M_n	Вязкость при 20°C, (Па·с)
ПДМС-С-8	бензойная к-та	-	-112	4300	8,0	***	-
ПДМС-С-2,3	бензойная к-та	23,9	-122	2800	2,3	2,9	0,785
ПДМС-С-0,8	бензойная к-та	20,0	-125	3500	0,8	2,3	0,267
ПДМС-К-2-6,5	ундеценовая кислота	27,0	-117	2400	6,5	2,8	2,035
ПДМС-К-5-2,5	ундеценовая кислота	20,8	-125	5700	2,5	2,1	0,284
ПДМС-К-6-0,9	ундеценовая кислота	18,5	-126	6400	0,9	1,6	0,179
ПДМС-Э-4-7,7	<i>m</i> -бут. эфир ундец. к-ты	19,3	-115	4800	7,7	2,4	0,213
ПДМС-Э-6-1,7	<i>m</i> -бут. эфир ундец. к-ты	17,6	-124	6100	1,7	1,7	0,150
ПДМС-Э-5-0,9	<i>m</i> -бут. эфир ундец. к-ты	15,7	-125	5400	0,9	1,5	0,056
ПДМС-4к*	-	15	-123	4100	-	1,2	0,053

*Данные по немодифицированному ПДМС взяты из [103].

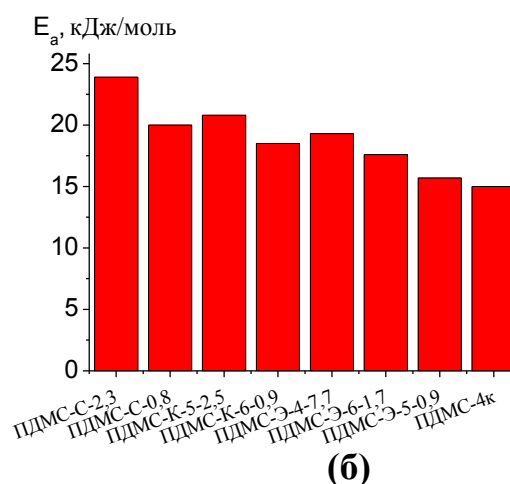
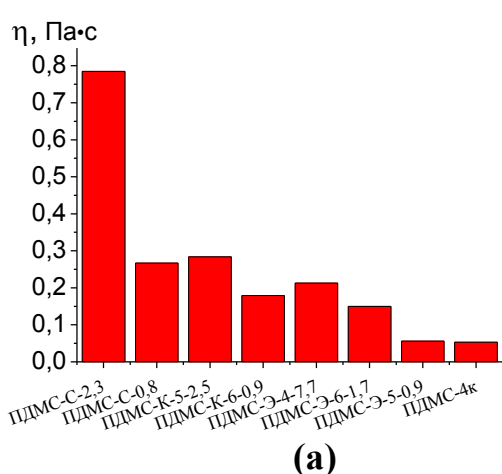


Рисунок 69 Сравнение а) вязкостей б) энергии активации вязкого течения ПДМС с различными функциональными группами в цепи полимера

4.4 Структурные свойства

Для исследования структуры полидиметилсилоксанов, содержащих 4-карбокспирролидоновые фрагменты в телехеликовом положении макромолекулы, были выполнены рентгеноструктурные исследования в мало- и

широкоугловом диапазоне при различных температурах. При комнатной температуре для всех исследованных образцов, кроме ПДМС-П-5, наблюдаются рефлексы в малоугловой области, что свидетельствует о наличии упорядоченных структур с характерным размером 47,6; 53,9 и 64 Å (Рис. 70а). Для образца ПДМС-П-0,5 также явно различим малоугловой пик, соответствующий межплоскостному расстоянию $d = 18 \text{ Å}$, являющийся, по-видимому, третьим порядком от первого рефлекса. Кроме того, для всех образцов, кроме ПДМС-П-4, наблюдаются два слабовыраженных максимума в большеугловой области $q = 1,53$ и $1,62 \text{ Å}^{-1}$. Так как наблюдаемые малоугловые рефлексы достаточно узкие, то, вероятно, наблюдаются смектические мезофазы с упорядочением вдоль направления слоя.

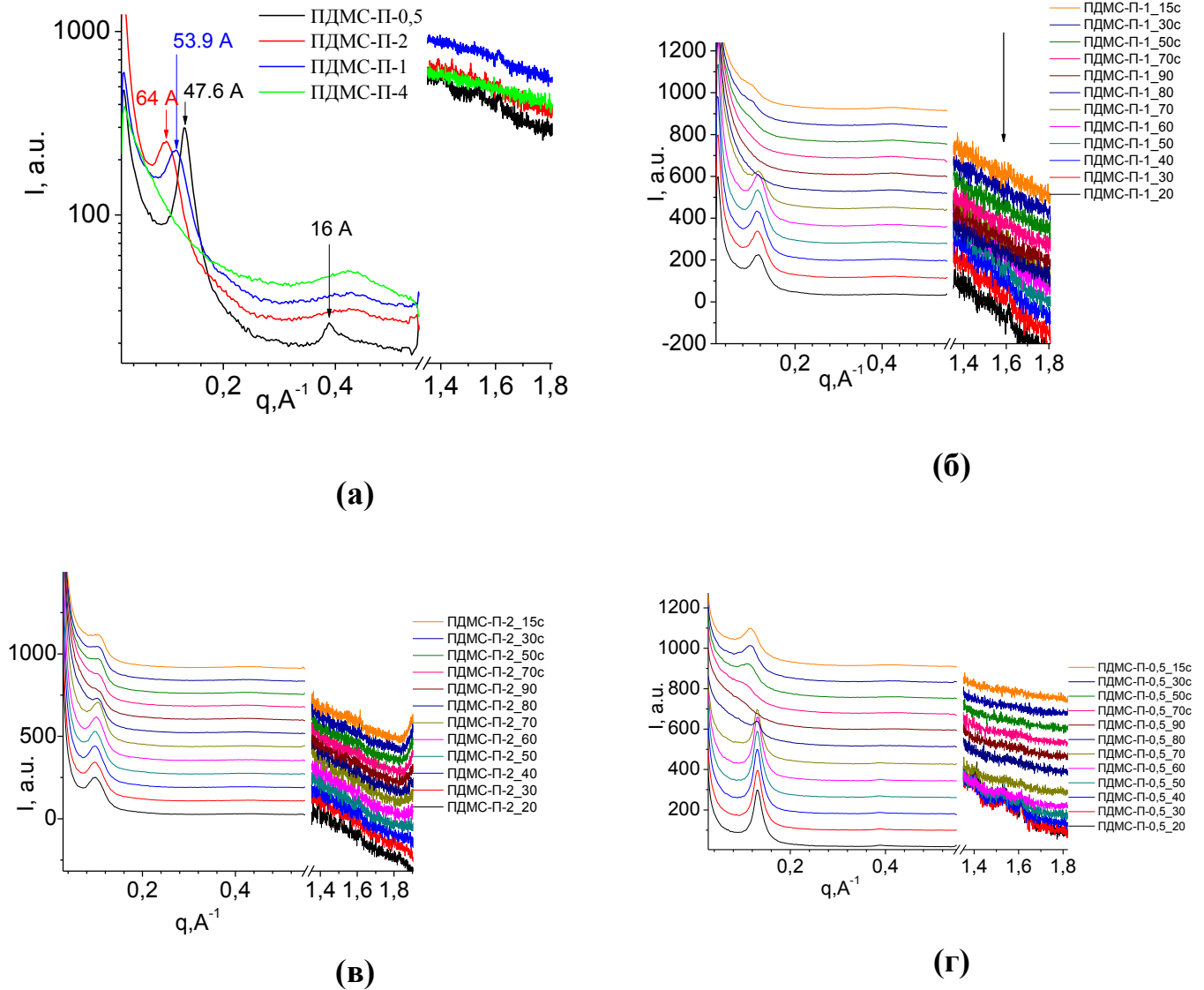


Рисунок 70 Мало- и широкоугловые дифрактограммы исследованных образцов при комнатной температуре в логарифмическом масштабе интенсивности (а), а также для образцов ПДМС-П-1(б), ПДМС-П-2 (в) и ПДМС-П-0,5 (г) при нагревании и последующем охлаждении. Кривые сдвинуты по вертикали для наглядности.

Нагревание образцов в процессе измерения мало- и широкоугловых дифрактограмм приводило к исчезновению структурных пиков при 80 °С для ПДМС-П-1 и при 90 °С для ПДМС-П-2 и ПДМС-П-0,5 (Рис. 70 б-г). Последующее охлаждение приводило к постепенному восстановлению малоуглового рефлекса, однако в больших углах восстановления структуры не наблюдалось. Сравнивая результаты рентгеноструктурного анализа с данными калориметрических исследований можно сделать вывод, что общая картина

фазовых переходов совпадает; небольшие отклонения в значениях температур переходов можно отнести к различной скорости нагревания/охлаждения образцов. Для подтверждения смектического типа упорядочения были выполнены температурные эксперименты в поляризационном оптическом микроскопе. На рис. 71 приведены микрофотографии для соединений ПДМС-П-1, ПДМС-П-2 и ПДМС-П-0,5 в скрещенных поляроидах при комнатной температуре. Наблюдаемые при комнатной температуре крестообразные структуры характерны для частично-кристаллических полимеров, при этом они исчезают при нагревании полимеров выше 90 °С.

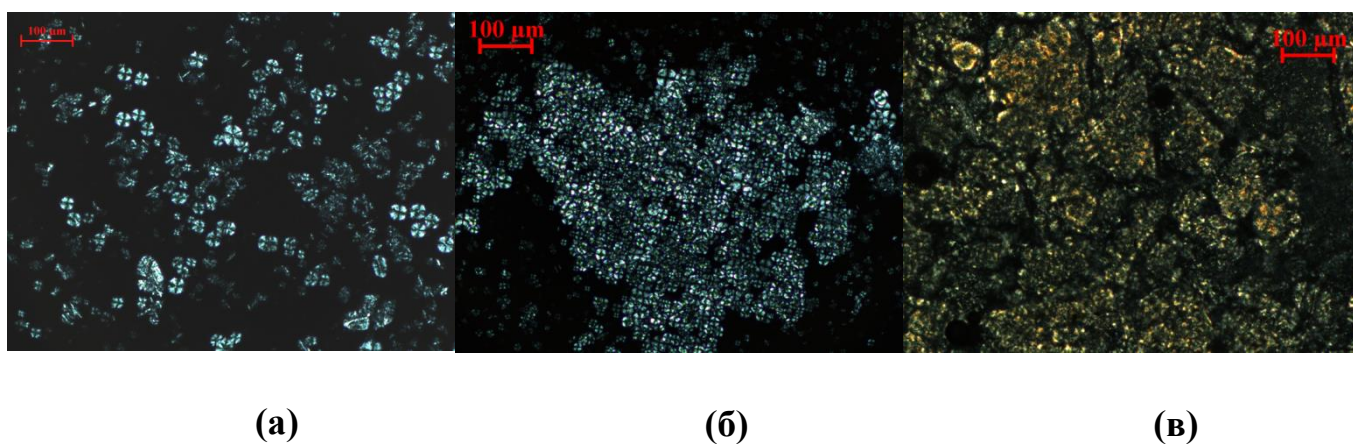


Рисунок 71 Оптические микрофотографии в скрещенных поляроидах при комнатной температуре для ПДМС-П-1(а), ПДМС-П-2(б) и ПДМС-П-0,5(в)

4.5 Обработка частиц карбонильного железа карбоксилсодержащими ПДМС

Известно, что карбоксилсодержащие полидиметилсилоксаны способны к созданию структур ядро-оболочка на магнитных частицах [104]. Представляло интерес исследовать способность синтезированных нами образцов к образованию подобных структур. В качестве магнитных частиц мы выбрали карбонильное железо марки Р-20, а в качестве карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов для обработки частиц железа использовали 3 типа ПДМС: содержащие фрагменты ундеценовой кислоты статистически распределенной по цепи

(Рисунок 72,А), фрагменты ундеценовой кислоты в телехеликовом положении (Рисунок 72,В) и содержащие статистически распределенные по цепи фрагменты бензойной кислоты (Рисунок 72, С). Характеристики карбоксилсодержащих ПДМС представлены в таблице 22. Обработку частиц проводили в растворе толуола при 110 °С при механическом перемешивании (Схема 9).

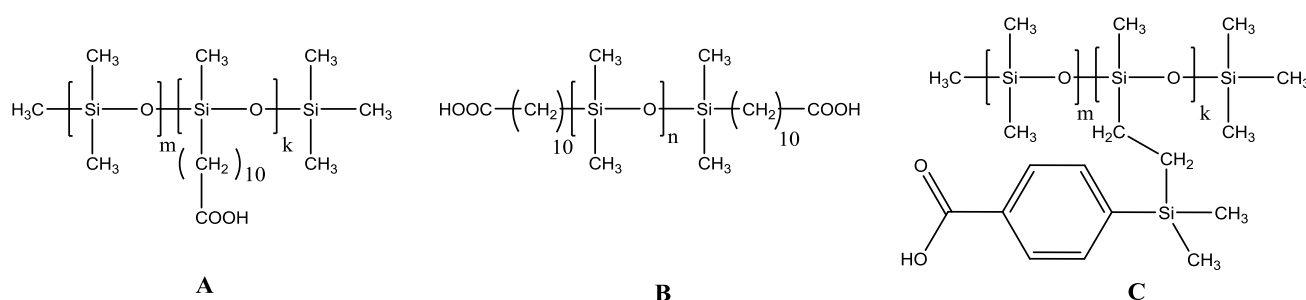


Рисунок 72 Структуры карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов, используемых для обработки частиц железа.

Таблица 22 Характеристики карбоксилсодержащих ПДМС

	Шифр полимера*	Mn**	Mw/Mn**	Содержание модифицирующих звеньев (мол. %) (¹ H ЯМР)
А	ПДМС-С-У-4	4300	2,8	5,3
В	ПДМС-Т-У-5	5500	3,3	3,3
С	ПДМС-С-Б-4	4300	***	8,0

* - здесь и далее название полимера – ПДМС – положение модифицирующеих звеньев (Т- телехелик, С – в составе основной цепи сополимера), –фрагмент какой кислоты содержит (У-ундеценовая, Б-бензойная), – молекулярная масса · 10⁻³,

** - определено методом ГПХ относительно полистирольных стандартов,

*** - сополимер малорастворим в толуоле, молекулярная масса исходного ПДМС с кремнийгидридными группами

Образец железа 1- это результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС содержащим фрагмент ундеценовой кислоты, статистически распределенной по цепи. Данные электронной микроскопии демонстрируют присутствие неоднородной пленки на поверхности частиц железа (рис. 73а), результаты ЭРМ показывают присутствие кремния и углерода в пленке этого и

других образцов (рис. 73d), что позволяет идентифицировать ее как привитой ПДМС.

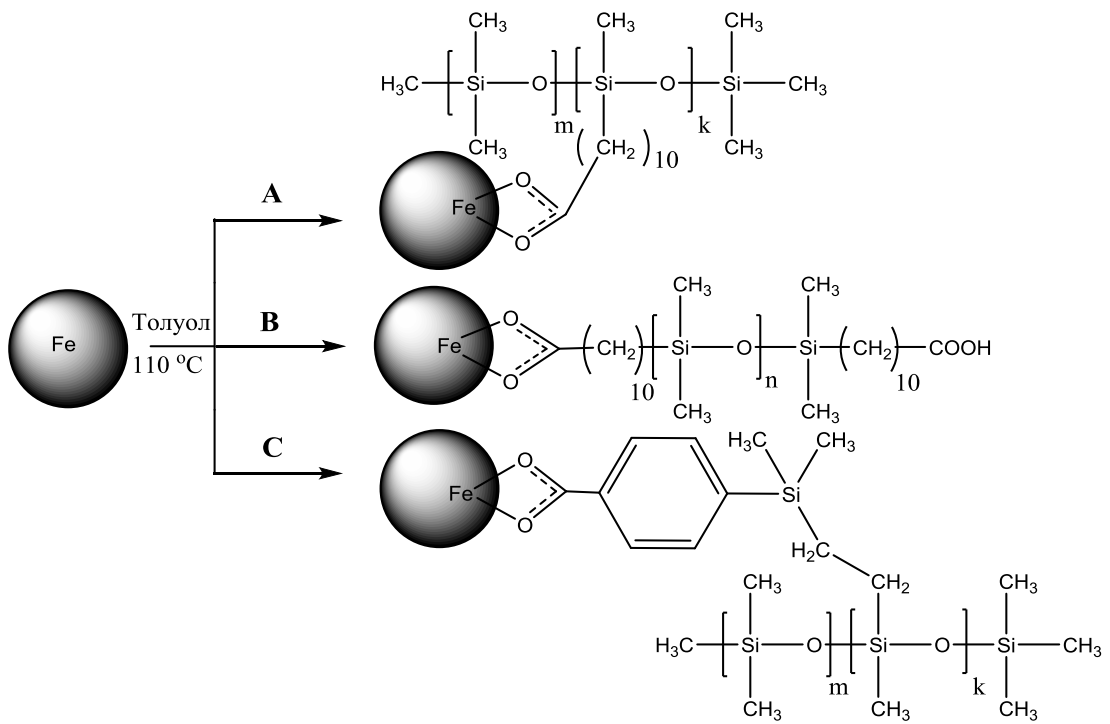


Схема 9 Образование оболочки на поверхности частиц карбонильного железа

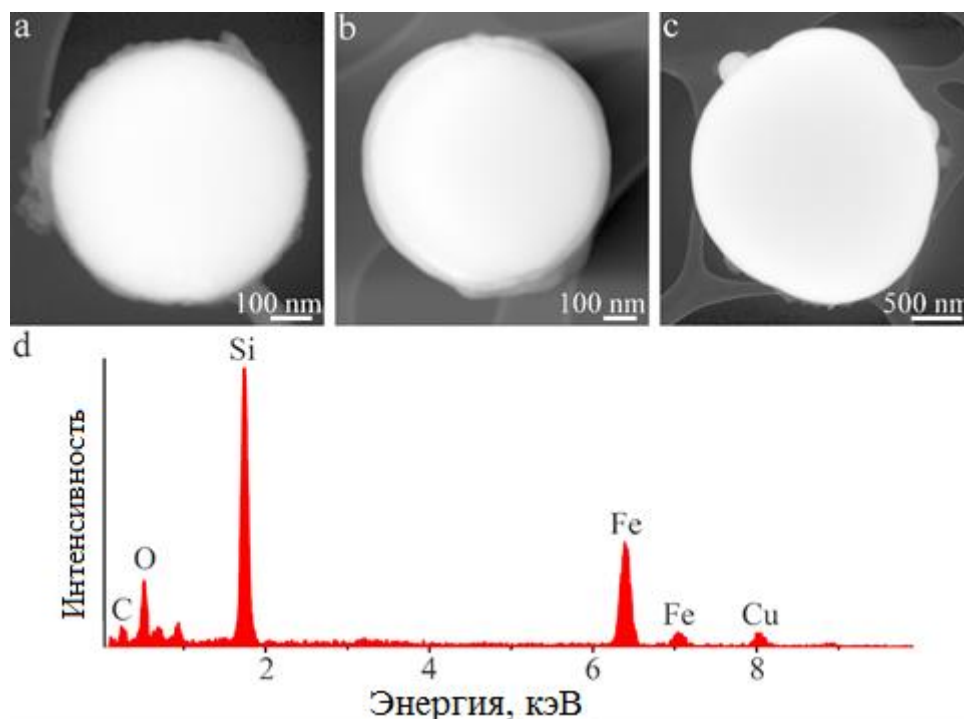


Рисунок 73 ПРЭМ изображения образцов 1 (а), 2 (b) и 3 (с); ЭРМ спектр пленки ПДМС (d)

Образец железа 2 - результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС содержащим фрагмент ундеценовой кислоты в телехеликовом положении. На рисунке 73b продемонстрировано неравномерное распределение пленки ПДМС на поверхности сферической частицы.

Образец железа 3 - результат взаимодействия частиц карбонильного железа с ПДМС, содержащим фрагмент бензойной кислоты, статистически распределенной по цепи (рис. 73с).

Для исследования влияния предварительной обработки (травления) поверхности частиц железа на степень прививки оболочки был взят полидиметилсилоксановый олигомер с высоким содержанием карбоксилсодержащих звеньев распределенных по цепи олигомера (ПДМС-С-У-4).

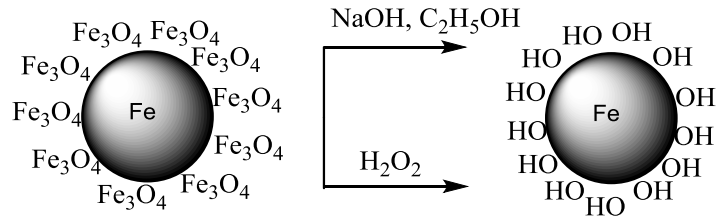


Рисунок 74 Схема травления поверхности карбонильного железа

В образце 4 частицы железа были предварительно обработаны раствором гидроксида натрия в этаноле (Рисунок 74), затем частицы с протравленной поверхностью были обработаны ПДМС-С-У-4. Полученные изображения частиц и их агломератов представлены на рисунке 75а. Вероятно, травление поверхности увеличивает активность поверхностного слоя, и сразу несколько частиц могут взаимодействовать с макромолекулой полимера, что приводит к их агломерации.

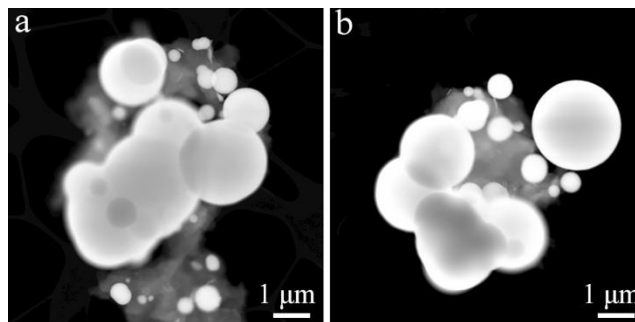


Рисунок 75 ПРЭМ изображения образцов 4 (а), 5 (b)

В образце 5 железо предварительно обработано раствором перекиси водорода (Рисунок 74), затем ПДМС-С-У-4. На рисунке 75b представлены изображения полученных после обработки частиц. Аналогично образцу 4 присутствует много агломератов частиц. То есть, химическая активация поверхности, в комбинации с олигомером с высоким содержанием карбоксильных групп приводит к агрегации частиц, за счет взаимодействия функциональных оболочек соседних частиц.

Таким образом, активация поверхности требует подбора условий позволяющих избежать агломерацию частиц. Возможно, использование

монофункциональных карбоксилсодержащих ПДМС позволит создать оболочку на поверхности частиц железа не приводя к их агрегации, такая система требует дальнейшего исследования. Для дальнейшего исследования седиментации, реологии магнитных жидкостей и эластомеров, краевого угла смачивания в данной работе использовали образец 1, полученный обработкой железа полимером ПДМС-С-У-4 без предварительной активации (травления) поверхности.

4.5.1 Седиментация

Для изучения влияния силоксановой оболочки на седиментацию частиц железа была приготовлена суспензия с 30 % масс. частиц в ДВК-5. В качестве исследуемых были взяты частицы железа без предварительно травления поверхности, обработанные полимером ПДМС-С-У-4. Для лучшего диспергирования частиц смесь была механически перемешана и затем озвучена в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Скорость седиментации частиц при качественной оценке примерно одинакова, первые признаки расслоения появляются через сутки (Рисунок 76). Таким образом, обработка карбонильного железа полимером ПДМС-С-У-4 не ускоряет седиментацию.

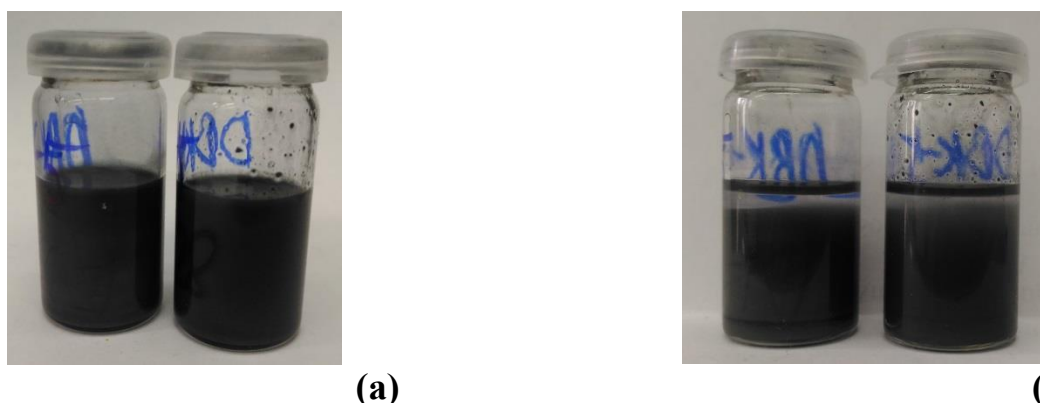


Рисунок 76 а) 30 % масс. суспензии необработанного железа Р-20 (слева) и обработанного ПДМС-С-У-4 (справа), б) седиментация спустя 5 дней

4.5.2 Реология магнитных жидкостей

Для изучения влияния модификации поверхности магнитных частиц на свойства полимерных композитов на их основе были приготовлены две

магнитные жидкости (МЖ), содержащие 80 % карбонильного железа и 20 % ДВК-5. В первой композиции было использовано исходное необработанное железо, во второй – частицы железа, модифицированные ПДМС-С-У-4 без предварительного травления поверхности железа.

Зависимости вязкости от скорости сдвига для полученных МЖ представлены на рисунке 77. Измерение вязкости проводилось после тщательного перемешивания композиций в разных магнитных полях, величина которых варьировалась путем изменения величины тока катушки электромагнита.

Из рисунков 77 а и б видно, что в отсутствие поля вязкость МЖ с обработанным железом сильно отличается от вязкости МЖ с обычным железом. Магнитная жидкость на основе необработанного железа демонстрирует поведение, близкое к ньютоновскому – вязкость этой композиции слабо зависит от скорости сдвига. Напротив, МЖ на основе обработанного железа демонстрирует неньютоновское поведение во всем исследуемом диапазоне скоростей сдвига. Отклонение от ньютоновского характера течения ранее наблюдалось в работах [170,173] для МЖ на основе сверхразветвленных поликарбосиланов и необработанных частиц железа с массовым содержанием от 72 %, что объяснялось высоким содержанием магнитного наполнителя, при котором магнитные частицы сильно взаимодействуют, образуя трехмерную сетку. Возможно, более ярко выраженное неньютоновское течение МЖ на основе обработанного железа связано с эффективным увеличением размера частиц за счет появления дополнительного слоя полимера на поверхности или слипания нескольких частиц в большие агрегаты. При больших скоростях сдвига следует ожидать структурирования частиц вдоль направления сдвига, в этом режиме основной вклад в вязкость вносит жидкость, а не частицы, поэтому в этой области скоростей сдвига вязкости различных магнитных жидкостей примерно равны.

Приложение магнитного поля приводит к резкому росту вязкости МЖ, при этом не только характер зависимостей вязкости от скорости сдвига оказывается

одинаковым для обеих МЖ, но и сами значения вязкости МЖ в максимальном магнитном поле близки. В результате МЖ на основе необработанного железа демонстрирует гораздо более высокий рост вязкости в магнитном поле: магнито-реологический эффект – относительное увеличение вязкости – в области малых скоростей сдвига более 4.5 порядка величины. Модификация частиц железа ПДМС-С-У-4 приводит к снижению относительного роста вязкости из-за высоких значений вязкости соответствующей МЖ в отсутствие магнитного поля.

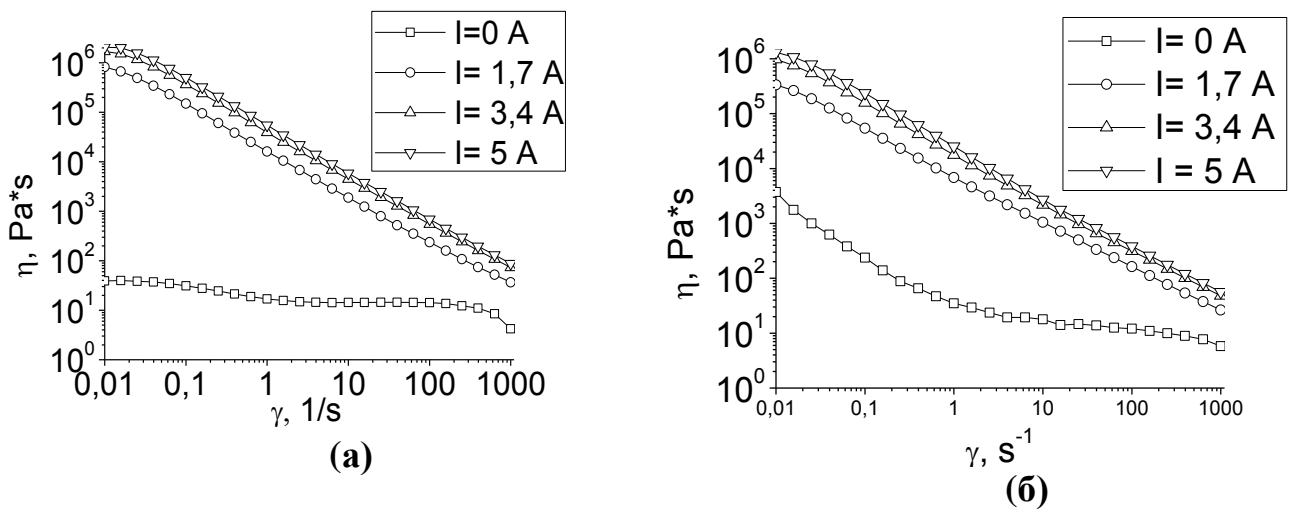


Рисунок 77 Зависимости вязкости от скорости сдвига МЖ (а) на основе исходных частиц железа и (б) частиц железа, модифицированных ПДМС-С-У-4, измеренные в разных магнитных полях (при разной величине тока электромагнита).

4.5.3 Реология магнитных эластомеров

Также была изучена относительная эффективность использования магнитных частиц с различной обработкой поверхности в эластомерных композитах. Для получения магнитных эластомеров (МЭ) была приготовлена композиция для матрицы (КДМ) в составе: 4,98 г ДВК-5, 0,1405 г α,ω -дигидридолигодиметилсилоксана; 0,0536г полидиметилсилоксана, содержащего метилгидридсилоксановые звенья, распределенные по цепи.

Смешение композиции для вулканизации проводили в политетрафторэтиленовой чаше. В чашу загружали КДМ и к ней присыпали частицы железа, тщательно перемешивали, затем вводили катализатор Карстеда и

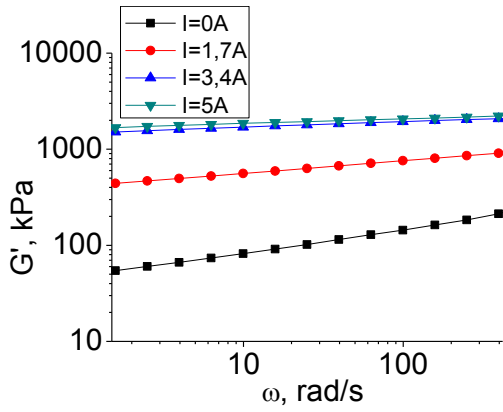
тщательно перемешивали. Выдерживали композицию при комнатной температуре в течение 0,5 ч, затем отжигали при температуре 100 °С в течение 1 ч.

Были приготовлены два типа образцов МЭ: на основе обработанного и необработанного карбонильного железа, наполнение в обоих случаях составляло 80 % по массе. Результаты исследования реологических свойств полученных МЭ представлены на рисунках 78,79,80: рисунок 78 демонстрирует поведение действительной части и мнимой части динамического модуля образцов (модуля накопления G' и модуля потерь G'' , соответственно) от частоты сдвиговой деформации при фиксированной амплитуде сдвига 0,1 %, рисунок 79 показывает зависимости соответствующих величин от амплитуды сдвига при фиксированной частоте механического воздействия. Модуль накопления характеризует упругие свойства материала, определяя количество накопленной энергии во время механической нагрузки, тогда как модуль потерь показывает, какое количество энергии рассеивается в цикле деформации в виде тепла и количественно определяет вязкостные свойства материала. Видно, что значения модулей обоих образцов растут при увеличении магнитного поля, что характерно для МЭ [174,175,176,177,178].

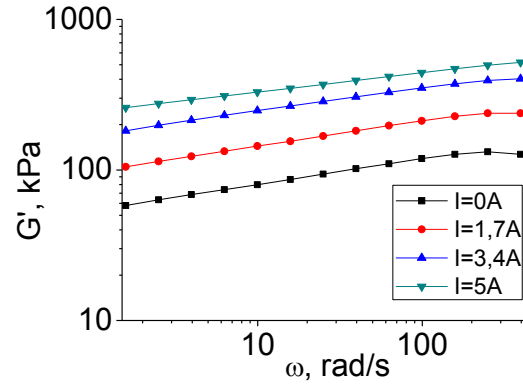
Величину магнитореологического (МР) эффекта можно оценить как относительное изменение модуля накопления $\Delta G' = \frac{G'(I_{max}) - G'(I=0)}{G'(I=0)}$ материала в области линейной вязкоупругости, в которой модуль накопления не зависит от величины деформации. МР эффект для матрицы с необработанным железом оказывается ~20 при частоте сдвиговых осцилляций равной 10 рад/с, магнитный отклик композита, полученного на основе обработанного железа, несколько меньше и составляет 4. Скорее всего, МР эффект образца с обработанным железом уменьшается из-за уменьшения эффективной магнитной проницаемости частиц. Магнитные эластомеры в работе [179], полученные из частиц железа покрытых, фторированным стиролом в силиконовой матрице, проявляли схожую тенденцию.

Амплитудные зависимости компонент динамического модуля, представленные на рис.79 показывают, что для полученного материала характерен ярко выраженный эффект Пейна – уменьшение модуля накопления с ростом амплитуды деформации и наличие максимума модуля потерь в области деформаций, соответствующей падению G' . Известно, что эффект Пейна является особенностью поведения зависимостей напряжения от деформации наполненных резин [180], его связывают, в частности, с разрушением агрегатов частиц при больших деформациях. В МЭ эффект Пейна проявляется гораздо ярче при приложении магнитного поля, когда магнитные частицы начинают сильно взаимодействовать друг с другом [176,178,181].

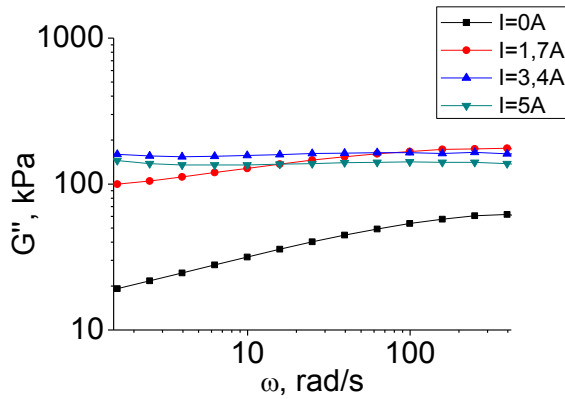
Поведение МЭ на основе обработанного и необработанного наполнителя качественно одинаково, однако наблюдаются количественные отличия. Действительно, на рис.79 мы видим, что в полученных МЭ эффект Пейна усиливается при приложении магнитного поля. Однако, его величина, которую можно оценить как $\frac{G'(\gamma_{max})-G'(\gamma_0)}{G'(\gamma_0)}$, различна для двух образцов. В максимальном магнитном поле для матриц с необработанным и обработанным железом она составляет 23 и 8, соответственно. Следует также отметить, что область линейной вязкоупругости, в которой модуль накопления примерно постоянный, шире для образца, содержащего железные частицы с модифицированной поверхностью. Можно предполагать, что связь полимер-полимер сильнее, чем связь железо-полимер, поэтому обработанное железо имеет лучшую совместимость с полимерной матрицей. В соответствии с этим эффект Пейна в магнитном поле проявляется меньше, а область линейного поведения становится шире. Это может помочь создавать более стабильные по отношению к деформации устройства на основе магнитных эластомеров. В работе [182] наблюдаются похожие результаты при исследовании магнитоэологических эластомеров основанных на частицах карбонильного железа с оболочкой из ПММА.



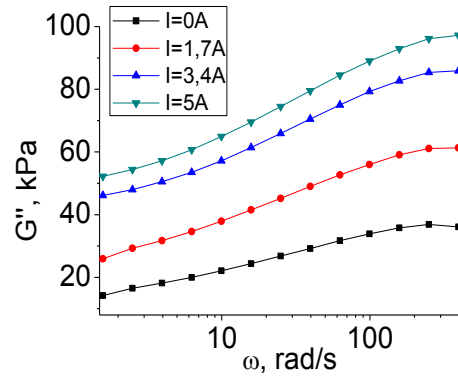
(a)



(б)

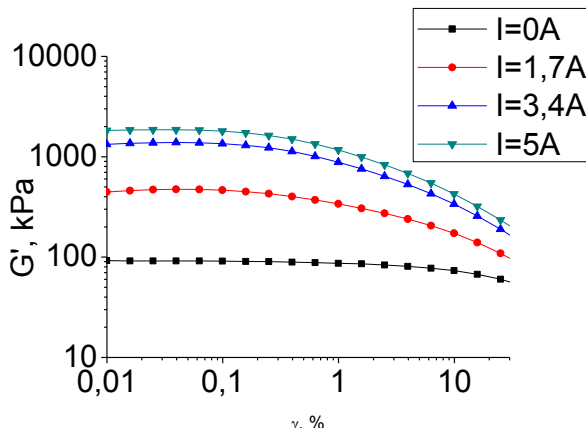


(в)

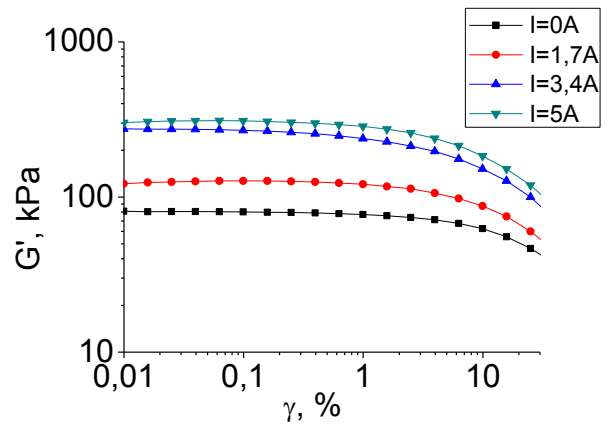


(г)

Рисунок 78 Зависимости от угловой частоты сдвиговых осцилляций модуля накопления (а,б) и модуля потерь (в,г) образцов МЭ на основе необработанных (а,в) и обработанных (б,г) частиц железа.



(a)



(б)

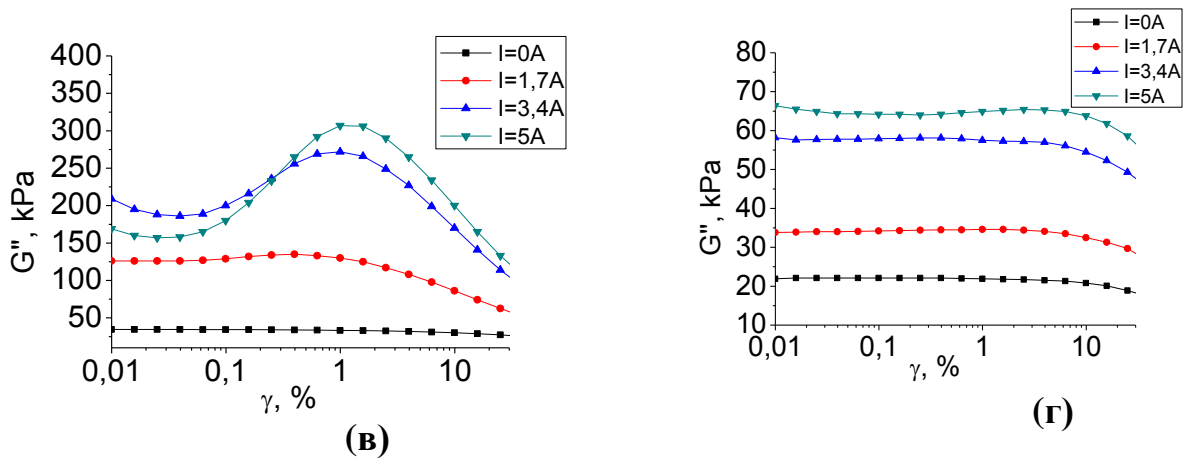


Рисунок 79 Зависимости от амплитуды деформаций модуля накопления (а,б) и модуля потерь (в,г) образцов МЭ на основе необработанных (а,в) и обработанных (б,г) частиц железа.

Существенные количественные различия проявляются в зависимости коэффициента потерь, который определяется как отношение модуля потерь к модулю накопления, от магнитного поля. Из рис.80 видно, что значение $\text{tg}(\delta)$ в отсутствие поля меньше для образца с обработанным железом, при этом его значение в максимальном поле больше. Таким образом, несмотря на значительные изменения самих модулей с магнитным полем, их отношение изменяется слабо от 0.28 до 0.21. Интервал изменения $\text{tg}(\delta)$ для образца с немодифицированным железом шире, от 0.38 в отсутствие поля до 0.09 в максимальном поле.

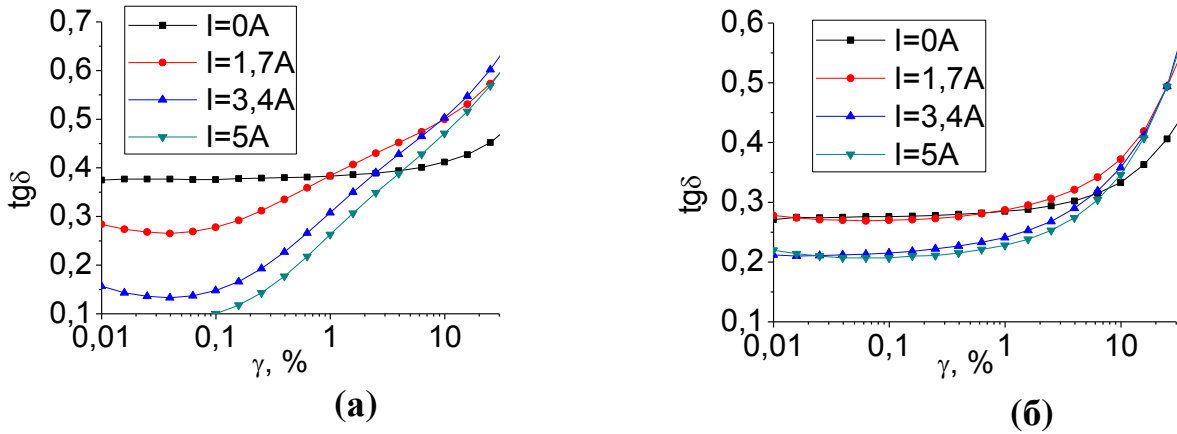


Рисунок 80 Зависимость коэффициента потерь от амплитуды деформации для МЭ на основе необработанного (а) и обработанного (б) железа

Для магнитного эластомера наполненного частицами карбонильного железа обработанного ПДМС-С-У-4 были исследованы краевые углы смачивания капли воды без приложения магнитного поля и в магнитном поле трех магнитов. Без приложения поля угол составлял в среднем за все время измерения $120 \pm 2^\circ$, при приложении поля $116 \pm 2^\circ$. Таким образом, полученные углы с учетом погрешности измерений прибора практически совпадают в пределах ошибки. В заключение можно сказать, что обработка частиц олигомерами с карбоксилсодержащими звеньями – эффективный метод модификации магнитных частиц с целью придания им большого сродства к основе композиции. При этом система является чувствительной к активации поверхности и выбору модифицирующего агента, что требует дальнейшей оптимизации во избежание агрегации частиц. Таким образом, предложенный подход имеет перспективу к получению магнитных частиц с регулируемой оболочкой.

5. ВЫВОДЫ

1. Синтезирован представительный ряд карбоксилсодержащих полидиметилсилоксановых олигомеров с различными молекулярными параметрами. Исследованы методы введения карбоксилсодержащих группировок: *трет*-бутилдеcanoатных, 10-карбоксидецильных, 4-[этенил(диметил)силил]-фенилкарбоксии, N-пропил-4-карбоксихирролидоновых, в качестве заместителя к атомам кремния в составе линейных полидиметилсилоксановых олигомеров, распределенными по цепи или занимающих терминальное положение.
2. Определены концентрационные пределы карбоксилсодержащих модифицирующих звеньев, оказывающих влияние на свойства полидиметилсилоксановых олигомеров. Найдено, что введение менее 0,8 мол. % не вносит изменений в поведение макромолекулы, а введение более 30 мол. % превращает олигомер в хрупкую субстанцию.
3. Показано, что среди телехеликовых полидиметилсилоксанов – олигомеры, содержащие диметил(N-пропил-4-карбоксихирролидон)силильные группировки, наиболее перспективны с точки зрения простоты синтеза, доступности реагентов и модифицирующего эффекта. Благодаря наличию двух полярных группировок в составе терминальных звеньев в полидиметилсилоксановых олигомерах наблюдается эффект слоевого упорядочения, причем толщина силоксанового слоя коррелирует с длиной используемого олигомера.
4. Составлен ряд: *трет*-бутилдеcanoат < 10-карбоксидецил < 4-[этенил(диметил)силил]-фенилкарбоксии < N-пропил-4-карбоксихирролидон, отражающий повышение уровня влияния модифицирующих групп на свойства ПДМС на основе сравнения величин энергии активации вязкого течения для всех синтезированных олигомеров при сопоставимых концентрациях и величинах молекулярных масс.

5. Карбоксилсодержащие ПДМС-олигомеры обладают широкими перспективами практического применения, в составе композиций различного назначения на основе ПДМС-матриц, благодаря хорошей совместимости с полидиметилсилоксановыми полимерами. Показано, в частности, возможность образования ковалентных и координационных связей с металлами позволяет использовать новые модификаторы для обработки частиц карбонильного железа с последующим их применением в составе эластомерных магнитных композиций с повышенной суспензионной устойчивостью.

6. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

T_c - температура стеклования

$T_{пл}$ -температура плавления

$T_{кр}$ – температура максимальной скорости кристаллизации

мол. % - мольный процент

ММР – молекулярно-массовое распределение

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография

ГПХ – гель-проникающая хроматография

ДМСО - диметилсульфоксид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

MeOH - метанол

ММР – молекулярно-массовое распределение

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПДМС - полидиметилсилоксан

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

ТГФ - тетрагидрофуран

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

АИБН – азобисизобутиронитрил

СКТ – синтетический каучук термостойкий (силоксановый)

СКИ – синтетический каучук изопреновый

СКД - синтетический каучук дивиниловый (бутадиеновый)

СКЭП - синтетический каучук этилен-пропиленовый

СКУ - синтетический каучук уретановый

ТЭП – термоэластопласт

D_4 – 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметилциклотетрасилоксан (ОМЦТС)

D_3 – 1,1,3,3,5,5-гексаметилциклотрисилоксан (ГМЦТС)

ТМДС – 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

ГМДС – гексаметилдисилоксан

ГМДСз - гексаметилдисилазан

ПМГС – полиметилгидридсилоксан

ПОС – полиорганосилоксан

7. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большой справочник резинщика. Ч.2. Резины и резинотехнические изделия / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ».– 2012. –С. 648.
2. А.Е. Корнев. Технология эластомерных материалов / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Шевердяев.– Москва: Эксим. –2000. –С. 288.
3. Анионная полимеризация метилфенилциклосилоксанов / К.А. Андрианов, Ц.Н. Вардосанидзе //Высокомолекулярные соединения. – 1968. – Т.(А) X, №2. – с. 257-261.
4. Siffrin S. G. Cyclo-and poly(di-n-alkylsiloxane)s with ethyl, propyl and butyl side groups.– Enschede: Universiteit Twente. – 1993.–160p.
5. В.Д. Лобков. Синтез СКТЭ с заданной структурой и его свойства / В.Д. Лобков, А.В. Карлин, И.Г. Колокольцева, Г.Е. Новикова, А.И. Марей, Э.Я. Четволинская //В сб. «Кремнийорганические материалы» Под ред. В.О. Рейхсфельда. – Ленинград: Наука.–1971.– С. 167.
6. В.Д. Лобков. Влияние условий синтеза сополимера СКТФВ-803 на его свойства / В.Д. Лобков, И.Г. Колокольцева, Г.Е. Новикова, А.В. Карлин // Каучук и резина, 1973. –№ 1.– С. 4.
7. Bukhina M. F., Bukhina M. F., Kurllyand S. K. Low-temperature behaviour of elastomers. – Brill, 2007. – Т. 31.
8. М.В. Соболевский. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов / М.В. Соболевский, О.А. Музовская, Г.С. Попелева. – Москва: Химия.– 1975 г.– С. 296.
9. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под.ред С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» Международной академии информатизации».– 2012. –С. 744.

10. М. Шетц. Силиконовый каучук.— Ленинград: Химия.— 1971.— С. 192.
11. Jones, R.G. Silicon-containing polymers the science and technology of their synthesis and applications / R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski // Dordrecht: Springer. - 2000. - 768 p.
12. Ganachaud, F. Silicon based polymers advances in synthesis and supramolecular organization / F. Ganachaud, S. Boileau, B. Boury // Dordrecht: Springer. - V. 1. - 2008. - 285 p
13. Dvornic, P.R. Silicon-containing dendritic polymers / P.R. Dvornic, M.J. Owen // Dordrecht: Springer. - V. 2. - 2009. - 428 p.
14. Hartmann-Thompson, C. Applications of polyhedral oligomeric silsesquioxanes / C. Hartmann-Thompson // Dordrecht: Springer. - V. 3. - 2011. - 420 p.
15. Owen, M. J. Silicone surface science / M.J. Owen, P.R. Dvornic // Dordrecht: Springer. - V. 4. - 2012. - 388 p.
16. Zelisko, P. Bio-inspired silicon-based materials / P. Zelisko // Dordrecht: Springer. - V. 5. - 2014. - 127 p.
17. Muzafarov A. M. (ed.). Silicon polymers. – Springer Science & Business Media, 2010. – Т. 235.
18. Hatton, F. Hyperbranched polydendrons a new macromolecular architecture / F. Hatton // Thun: Springer. - 2015. - 260 p.
19. Xue L. et al. Preparation and characterization of novel UV-curing silicone rubber via thiol-ene reaction //Materials Letters. – 2013. – Т. 106. – С. 425-427.
20. Laengert S. E. et al. Sequential Functionalization of a Natural Crosslinker Leads to Designer Silicone Networks //Chemistry—An Asian Journal. – 2017. – Т. 12. – №. 11. – С. 1208-1212.

21. Lim K. T., Webber S. E., Johnston K. P. Synthesis and Characterization of Poly (dimethylsiloxane) – Poly[alkyl (meth) acrylic acid] Block Copolymers //Macromolecules. – 1999. – Т. 32. – №. 9. – С. 2811-2815.
22. Zhang Z., Feng S., Zhang J. Facile and Efficient Synthesis of Carbosiloxane Dendrimers via Orthogonal Click Chemistry Between Thiol and Ene //Macromolecular rapid communications. – 2016. – Т. 37. – №. 4. – С. 318-322.
23. Zuo Y. et al. A new approach for the synthesis of sulfur-bridged polysiloxanes via thiol–ene “click” reaction and their post-functionalization to obtain luminescent materials //RSC Advances. – 2016. – Т. 6. – №. 51. – С. 45193-45201.
24. Zuo Y. et al. Preparation and characterization of luminescent silicone elastomer by thiol–ene “click” chemistry //Journal of Materials Chemistry C. – 2014. – Т. 2. – №. 15. – С. 2724-2734.
25. Madsen F. B., Yu L., Skov A. L. Self-healing, high-permittivity silicone dielectric elastomer //ACS Macro Letters. – 2016. – Т. 5. – №. 11. – С. 1196-1200.
26. Yu L. et al. Dielectric elastomers, with very high dielectric permittivity, based on silicone and ionic interpenetrating networks //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 61. – С. 49739-49747.
27. А.А. Жданов и др. Линейные полидиметилкарбосилоксаны, содержащие в боковых радикалах карбоксильные группы // Высокомолекулярные соединения.– 1980.– Том (А) XXII.– №7.– С. 1551-1557.
28. О.И. Щеголихина и др. Особенности структурообразования в карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанах/ О.И. Щеголихина, В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, В.Ю. Левин, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский // Высокомолекулярные соединения.– Том (А) 33.– 1991.– №11.– С. 2370-2377.

29. В.Г. Васильев и др. Развитие новых принципов технологии получения силиконовых эластомеров / В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков // Каучук и резина.– 1994.– №5.– С.4-8.
30. В.Г. Васильев и др. Реологическое поведение карбоксилсодержащих полидиметилкарбосилоксанов и природа образования обратимой физической сетки / В.Г. Васильев, Л.З. Роговина, Г.Л. Слонимский, В.С. Папков, О.И. Щеголихина, А.А. Жданов // Высокомолекулярные соединения.– Серия А.– 1995.– том 37.– №2.– С. 242-247.
31. Rogovina L. Z., Vasil'Ev V. G. Comparison of the association process in physical gels and in polymers with small amounts of stickers //Macromolecular Symposia. – Hüthig & Wepf Verlag, 1996. – Т. 106. – №. 1. – С. 299-309.
32. Cheng L. et al. Synthesis and characterization of carboxyl terminated polydimethylsiloxanes //Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2014. – Т. 51. – №. 1. – С. 16-26.
33. Zhang A. et al. Self-healing supramolecular elastomers based on the multi-hydrogen bonding of low-molecular polydimethylsiloxanes: Synthesis and characterization //Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 129. – №. 5. – С. 2435-2442.
34. Yang L. et al. The synthesis and characterization of supramolecular elastomers based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers //Polymer Chemistry. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 153-160.
35. Zhang A. et al. Novel supramolecular elastomer films based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers: preparation, characterization, biocompatibility, and application in wound dressings //Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2014. – Т. 25. – №. 13. – С. 1346-1361.

36. Guan R. F., Dong Y. R. The Properties and Hydrolysis of Polysiloxanes with Cyanoethyl Groups //Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications, 2011. – T. 306. – C. 1663-1666.
37. Klok H. A. et al. Reversible gelation of poly (dimethylsiloxane) with ionic and hydrogen-bonding substituents //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1999. – T. 37. – №. 6. – C. 485-495.
38. Batra A., Cohen C., Duncan T. M. Synthesis and rheology of tailored poly(dimethylsiloxane) zinc and sodium ionomers //Macromolecules. – 2006. – T. 39. – №. 1. – C. 426-438.
39. Batra A., Cohen C., Duncan T. M. Scaling behavior of the viscosity of poly(dimethylsiloxane) ionomer solutions //Macromolecules. – 2006. – T. 39. – №. 6. – C. 2398-2404.
40. Batra A., Cohen C. Reversible modulus reinforcement of end-linked polydimethylsiloxane ionomer networks //Polymer. – 2005. – T. 46. – №. 26. – C. 12416-12421.
41. Berger A., Fost D. L. Organosilicone having a carboxyl functional group thereon : пат. 5596061 CIIA. – 1997.
42. Ohyanagi M., Ikeda K., Sekine Y. Formation of poly (2-carboxyethylmethylsiloxane)-poly (dimethylsiloxane) complexes with hydrogen bonds in the absence of solvent //Macromolecular Rapid Communications. – 1983. – T. 4. – №. 12. – C. 795-799.
43. Ohyanagi M. et al. Thermal properties of poly (2-carboxyethylmethylsiloxane)-poly (dimethylsiloxane) complexes //Macromolecular Chemistry and Physics. – 1986. – T. 187. – №. 5. – C. 1169-1174.

44. Ohyanagi M. et al. Oxygen-permselectivity in new type polyorganosiloxanes with carboxyl group on the side chain //Polymer Bulletin. – 1990. – Т. 23. – №. 6. – С. 637-642.
45. Li X. et al. Miscibility and interactions in blends of carboxyl-containing polysiloxane with poly (1-vinylimidazole) //Polymer. – 2001. – Т. 42. – №. 12. – С. 5463-5469.
46. Li X. et al. Miscibility and interactions in blends of carboxyl-containing polysiloxane with poly (1-vinylimidazole) //Polymer. – 2001. – Т. 42. – №. 12. – С. 5463-5469.
47. Eisenberg A., Kim J. S. Introduction to ionomers. – Wiley, 1998.
48. Mortimer D. A. Synthetic polyelectrolytes—a review //Polymer International. – 1991. – Т. 25. – №. 1. – С. 29-41.
49. Miura N. et al. Complex formation by electrostatic interaction between carboxyl-terminated dendrimers and oppositely charged polyelectrolytes //Langmuir. – 1999. – Т. 15. – №. 12. – С. 4245-4250.
50. Global silicones council. Socio-economic evaluation of the global silicones industry, final report. – Amec Foster Wheeler Environment & Infrastructure UK Limited. – 2016
51. М.Г. Воронков. Силоксановая связь / М.Г. Воронков, В.П. Милешкевич, Ю.А. Южелевский. – Москва: Наука. – 1976.– С. 413.
52. Warrick E. L., Hunter M. J., Barry A. J. Polymer chemistry of the linear siloxanes //Industrial & Engineering Chemistry. – 1952. – Т. 44. – №. 9. – С. 2196-2202.
53. Rochow E. G., LeClair H. G. On the molecular structure of methyl silicone //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1955. – Т. 1. – №. 1-2. – С. 92-111.

54. К.А. Андрианов. Химическая промышленность / К.А. Андрианов, Н.Н. Соколов 1955.– С.329.
55. Noll W. Chemistry and technology of silicones. – Elsevier, 2012.
56. Kantor S. W., Grubb W. T., Osthoff R. C. The mechanism of the acid-and base-catalyzed equilibration of siloxanes //Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Т. 76. – №. 20. – С. 5190-5197.
57. McGrath J. E., An Overview of the Polymerization of Cyclosiloxanes / Riffle J. S., Banthia A. K., Yilgor I., Wilkes G. L. // Initiation of Polymerization, Chapter 13, ACS Symposium Series, 1983, Vol. 212, 145–172.
58. Matyjaszewski K. Advances in polymer science, volume 86, polysiloxane copolymers/anionic polymerization, by I. Yilgör, JE McGrath, M. van Beylen, S. Bywater, G. Smets, P. Rempp, E. Franta, J.-E. Herz, P. Hallpap, M. Bölke, and G. Heublein, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1988, 255 pp. //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters. – 1989. – Т. 27. – №. 6. – С. 216-217.
59. Carmichael J. B., Winger R. Cyclic distribution in dimethylsiloxanes //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1965. – Т. 3. – №. 3. – С. 971-984.
60. Morton M., Bostick E. E. Anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane in tetrahydrofuran solution //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1964. – Т. 2. – №. 2. – С. 523-538.
61. Kučera M., Jelinek M. Base-catalysed polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane. I. Mechanism of the reaction //Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1960. – Т. 25. – №. 2. – С. 536-546.

62. Flory P. J., Semlyen J. A. Macrocyclization equilibrium constants and the statistical configuration of poly (dimethylsiloxane) chains //Journal of the American Chemical Society. – 1966. – T. 88. – №. 14. – C. 3209-3212.
63. Carmichael J. B., Gordon D. J., Isackson F. J. Dilution effects on dimethylsiloxane ring-chain equilibria //The Journal of Physical Chemistry. – 1967. – T. 71. – №. 7. – C. 2011-2015.
64. Wright P. V. Cyclization equilibrium constants and the conformations of polydimethylsiloxane chains //Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 1973. – T. 11. – №. 1. – C. 51-64.
65. Wright P. V., Semlyen J. A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 3. Substituent effects in polysiloxane systems //Polymer. – 1970. – T. 11. – №. 9. – C. 462-471.
66. Beevers M. S., Semlyen J. A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 5. Stereoisomeric cyclics in poly (phenylmethylsiloxane) equilibrates //Polymer. – 1971. – T. 12. – №. 6. – C. 373-382.
67. Brown Jr J. F., Slusarczuk G. M. J. Macrocyclic polydimethylsiloxanes //Journal of the American Chemical Society. – 1965. – T. 87. – №. 4. – C. 931-932.
68. Yuzhelevskii Yu. A., Kagan E. G., Frolov V. N., Klebanskii A. L. The Rearrangement of 3,3,3- Trifluoropropyl(methyl)dimethyloxytetrasiloxanes in Solution // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1968. – T. 4. – №. 1. – C. 24-28
69. Kagan E. G. et al. 3, 3, 3-Trifluoropropyl (methyl) cyclosiloxanes //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1971. – T. 4. – №. 4. – C. 467-469.
70. Yuzhelevskii Yu. A., Kagan E. G., Dmokhovskaya E. B. Effect of substituent nature on the equilibrium in the catalytic rearrangement of cyclosiloxanes in

- solution. //Chemistry of Heterocyclic Compounds. –1967.– T. 3.–№. 5.– C. 951-953.
71. Carmichael J. B., Winger R. Cyclic distribution in dimethylsiloxanes //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1965. – T. 3. – №. 3. – C. 971-984.
72. Brown E. D., Carmichael J. B. Cyclic distribution in 3,3,3-trifluoropropylmethylsiloxane polymers //Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters. – 1965. – T. 3. – №. 6. – C. 473-482.
73. Davydova V. P., Lebedeva Z. S., Gryaznykh I. A. Study of molecular weight distribution changes in polydimethylsiloxane elastomers during the anionic polymerization of octamethylcyclotetrasiloxane //Polymer Science USSR. – 1968. – T. 9. – №. 5. – C. 2518-2522.
74. Harris F. W., Spinelli H. J. (ed.). Reactive oligomers. – American Chemical Society, 1985. Brunelle D. J. Ring-Opening Polymerization. Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility //Hanser Publishers, 1993,. – 1993. – C. 361.
75. Chawla A. S., St-Pierre L. E. The chemically initiated solid-state polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane //Journal of Applied Polymer Science. – 1975. – T. 19. – №. 2. – C. 353-359.
76. Jones R. G., Ando W., Chojnowski J. (ed.). Silicon-containing polymers: the science and technology of their synthesis and applications. – Springer Science & Business Media, 2013.
77. Boileau S. Ring opening polymerization of cyclic organosilicon compounds: Recent progress //Macromolecular Symposia. – Hüthig & Wepf Verlag, 1993. – T. 73. – №. 1. – C. 177-181.
78. Goff J. et al. Silicone elastomers by step-growth polymerization of monodisperse dual functional silicones //Polymer Preprints. – 2012. – T. 53. – №. 1. – C. 486.

79. Hawkrigde A. M., Gardella Jr J. A. Evaluation of matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry for studying the sec-butyllithium and n-butyllithium initiated ring-opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (D3) //Journal of the American Society for Mass Spectrometry. – 2003. – T. 14. – №. 2. – C. 95-101.
80. Ninago M. D. et al. Controlled synthesis of poly (dimethylsiloxane) homopolymers using high-vacuum anionic polymerization techniques //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – T. 47. – №. 18. – C. 4774-4783.
81. Saxena A., Rajaraman S., Leatherman M. Synthesis of narrowly dispersed bis-hydride-capped polydimethylsiloxane using difunctional anionic initiator based on 1, 3-diisopropenylbenzene //Macromolecules. – 2007. – T. 40. – №. 3. – C. 752-755.
82. Elkins C. L., Long T. E. Living anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (D3) using functionalized initiation //Macromolecules. – 2004. – T. 37. – №. 17. – C. 6657-6659.
83. Kazama H., Tezuka Y., Imai K. A new bifunctional initiator for the living polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane //Polymer Bulletin. – 1989. – T. 21. – №. 1. – C. 31-37.
84. Tilley T. D., Patai S., Rappoport Z. The chemistry of organic silicon compounds //by S. Patai and Z. Rappoport, Wiley, New York. – 1989. – C. 1415.
85. Speier J. L., Webster J. A., Barnes G. H. The addition of silicon hydrides to olefinic double bonds. Part II. The use of group VIII metal catalysts //Journal of the American Chemical Society. – 1957. – T. 79. – №. 4. – C. 974-979.
86. Lewis L. N. et al. Platinum catalysts used in the silicones industry //Platinum Metals Review. – 1997. – T. 41. – №. 2. – C. 66-75.

87. Stein J. et al. In situ determination of the active catalyst in hydrosilylation reactions using highly reactive Pt (0) catalyst precursors //Journal of the American Chemical Society. – 1999. – T. 121. – №. 15. – C. 3693-3703.
88. Hitchcock P. B., Lappert M. F., Warhurst N. J. W. Synthesis and Structure of a rac-Tris (divinyldisiloxane) diplatinum (0) Complex and its Reaction with Maleic Anhydride //Angewandte Chemie International Edition. – 1991. – T. 30. – №. 4. – C. 438-440.
89. Karstedt B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes : пат. 3775452 США. – 1973.
90. Chalk A. J., Harrod J. F. Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes1 //Journal of the American Chemical Society. – 1965. – T. 87. – №. 1. – C. 16-21.
91. Kaftory M., Kapon M., Botoshansky M. In The Chemistry of Organic Silicon Compounds; Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds. – 1998.
92. Zhang C., Laine R. M. Hydrosilylation of allyl alcohol with [HSiMe₂OSiO_{1.5}]₈: octa (3-hydroxypropyldimethylsiloxy) octasilsesquioxane and its octamethacrylate derivative as potential precursors to hybrid nanocomposites //Journal of the American Chemical Society. – 2000. – T. 122. – №. 29. – C. 6979-6988.
93. Marciniec B. Hydrosilylation of alkenes and their derivatives //Hydrosilylation. – Springer, Dordrecht, 2009. – C. 3-51.
94. Mukbaniani O. et al. Dehydrocondensation and hydrosilylation reactions of methylhydridesiloxane with allyl alcohol //International Journal of Polymeric Materials. – 2003. – T. 52. – №. 10. – C. 861-876.

95. Mukbaniani O. et al. Hydrosilylation and dehydrocondensation reactions of methylhydridesiloxane to acrylic and methacrylic acids //Journal of applied polymer science. – 2007. – Т. 103. – №. 5. – С. 3243-3252.
96. Cummings M. et al. Use of ionomeric silicone thermoplastic elastomers in electronic devices : пат. 8633478 США. – 2014.
97. Knebelkamp A., Lersch P., Weitemeyer C. Process for preparing carboxyl-functional silanes and siloxanes : пат. 5637746 США. – 1997.
98. Matisons J. G., Provatas A. Synthesis and characterization of amino acid functional siloxanes.// ACS Symposium Series. - 2000.-Т.729.-С. 128-163.
99. Horstman J. B., Schmidt R. G., Swier S. Ionomeric silicone thermoplastic elastomers : пат. 8808680 США. – 2014.
100. Hatanaka H., Hori S. Room-temperature-curable silicone elastomer composition : пат. 5705587 США. – 1998.
101. Kawakami Y. et al. Synthesis of dicarboxylic acid functionalized polysiloxane macromers //Polymer bulletin. – 1991. – Т. 25. – №. 5. – С. 521-527.
102. Ścibiorek M., Gladkova N. K., Chojnowski J. Controlled synthesis of amphiphilic siloxane-siloxane block copolymers with carboxyl functions //Polymer Bulletin. – 2000. – Т. 44. – №. 4. – С. 377-384.
103. Mills N. J. The rheological properties and molecular weight distribution of polydimethylsiloxane //European Polymer Journal. – 1969. – Т. 5. – №. 5. – С. 675-695.
104. O'Brien K. W. Synthesis of functionalized poly (dimethylsiloxane) s and the preparation of magnetite nanoparticle complexes and dispersions : дис. – Virginia Tech, 2003.

105. Chan W. L., Yana H., Szeto Y. S. Synthesis of mesoionic side-chain liquid crystal poly (siloxane) s //Materials Letters. – 2004. – Т. 58. – №. 6. – С. 882-884.
106. Пряхина Т.А. Синтез и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных децильными и метилундециленатными заместителями / Пряхина Т.А., Шрагин Д.И., Стрелкова Т.В., Котов В.М., Бузин М.И., Демченко Н.В., Музафаров А.М.// Изв. АН. Сер. хим. – 2014. - №6. - С. 1416-1422.
107. Пряхина Т.А. Синтез, реологические и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных длинноцепными углеводородными заместителями с полярными фрагментами / Пряхина Т.А., Шрагин Д.И., Кононевич Ю.Н., Васильев В.Г., Бузин М.И., Папков В.С., Музафаров А.М. // Изв. АН. Сер. хим. – 2015. - №3. – С. 605- 612
108. Schäfer W. et al. Imparting water-repellency with polysiloxanes containing carboxyl groups : пат. 6379751 США. – 2002.
109. Eigen P., Strijbos L. Composition and its use for imparting water repellency to leather or furskins, textiles and other fibrous materials : пат. 7250456 США. – 2007.
110. Грицкова И.А. и др. Полимеризация стирола в присутствии карбоксилсодержащего полидиметилсилоксана и его смеси с оксиэтилированным полипропиленгликолем / Грицкова И.А., Адиканова Д.Б., Папков В.С., Прокопов Н.И., Шрагин Д.И., Гусев С.А., Левачев С.М., Милушкова Е.В., Ежова А.А., Лукашевич А.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т.58. - №2. – С. 147-151.
111. Грицкова И.А и др. Влияние строения кремнийорганических поверхностно активных веществ на кинетические закономерности гетерофазной полимеризации метилметакрилата и поведение в

- ленгмюровских пленках на поверхности воды / Грицкова И.А., Малахова Ю.Н., Копылов В.М., Шрагин Д.И., Милушкова Е.В., Бузин А.И., Ежова А.А., Лукашевич А.Д., Левачев С.М., Прокопов Н.И // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т.57. - №6. – С. 396-403.
112. Zawadzki M. E. Polysiloxane cosmetic composition : пат. 4844888 США. – 1989.
113. Rajagopalan M., Sullivan M. J., Harris K. M. Golf ball formed from a poly-(dimethyl siloxane) ionomer : пат. 7897670 США. – 2011.
114. Saxena A. et al. Polymer composites of silicone ionomers : пат. 8772422 США. – 2014.
115. Gang L. Synthesis of silicone ionomer membranes and the use thereof : МПК WO2013070912. – 2013
116. Ganicz T., Stańczyk W. Side-chain liquid crystal polymers (SCLCP): methods and materials. An overview //Materials. – 2009. – Т. 2. – №. 1. – С. 95-128.
117. Hu J. S. et al. Synthesis, structures, and properties of side-chain cholesteric liquid-crystalline polysiloxanes //Journal of applied polymer science. – 2003. – Т. 89. – №. 14. – С. 3944-3950.
118. Zhi J. et al. Synthesis and properties of photochromic cholesteric liquid crystalline polysiloxane containing chiral mesogens and azobenzene photochromic groups //Journal of applied polymer science. – 2002. – Т. 85. – №. 10. – С. 2155-2162.
119. Jia Y. et al. Synthesis and characterization of side-chain liquid crystalline polymer containing dichroic dye monomer //European polymer journal. – 2003. – Т. 39. – №. 8. – С. 1701-1706.

120. Wang Y. et al. Side-chain cholesteric liquid crystalline polymers containing menthol and cholesterol—synthesis and characterization //Colloid and Polymer Science. – 2007. – T. 285. – №. 10. – C. 1077-1084.
121. He X. Z. et al. Side-chain copolymers containing smectic monomer and chiral reagent—Synthesis and characterization //Journal of applied polymer science. – 2008. – T. 108. – №. 2. – C. 1265-1272.
122. Ganicz T. et al. Linear and hyperbranched liquid crystalline polysiloxanes //Polymer. – 2005. – T. 46. – №. 25. – C. 11380-11388.
123. Ganicz T., Pakuła T., Stańczyk W. A. Novel liquid crystalline resins based on MQ siloxanes //Journal of organometallic chemistry. – 2006. – T. 691. – №. 23. – C. 5052-5055.
124. Ganicz T., Stańczyk W. A. Synthesis of novel tri-podal mesogenic alkenes and side-chain polysiloxanes //Journal of organometallic chemistry. – 2004. – T. 689. – №. 16. – C. 2606-2613.
125. Li X., Goh S. H., Lai Y. H. Effect of electron donor-acceptor interaction on the thermal stability of supramolecular side chain liquid crystalline polymers based on poly (3-carboxypropylmethylsiloxane). – 2002.
126. Goh S. H., Lai Y. H., Cheng S. X. Supramolecular side chain liquid crystalline polymers assembled via hydrogen bonding between carboxylic acid-containing polysiloxane and azobenzene derivatives //Liquid Crystals. – 2001. – T. 28. – №. 10. – C. 1527-1538.
127. Li X., Hong Goh S., Hing Lai Y. Effects of the H-bond donor structure on the properties of supramolecular side chain liquid crystalline polymers based on poly (3-carboxypropylmethylsiloxane-co-dimethylsiloxane) s and stilbazoles //Liquid crystals. – 2003. – T. 30. – №. 7. – C. 811-821.

128. Li X. et al. Miscibility of carboxyl-containing polysiloxane/poly (vinylpyridine) blends // *Polymer*. – 2000. – Т. 41. – №. 17. – С. 6563-6571.
129. Kipping F.S., Blackburn J.C. Organic derivatives of silicon. Part XLIX. The reduction of the tetranitrotetraphenylsilicanes // *J.Chem. Soc.* 1935. P. 1085 – 1088.
130. Kipping F.S., Guss N.W. Organic derivatives of silicon. Part L. The nitration of phenyl-triethyl-, diphenyldiethyl-, and triphenylethyl-silicane // *J.Chem. Soc.*, 1935, 1088 - 1091.
131. Speck S.B. Silicon-Containing Condensation Polymers // *J.Org.Chem.* 1953. V. 18 (12). P. 1689 – 1700.
132. Кремнийорганические алкиламины и их гидрохлориды: Фр. Пат. 1033132 Франц.; опубл. 08.07.1953; РЖХим. 1955. 18. 41313П.
133. Aminoalkylsilicon compounds and process for producing same: пат. 2930809 US; заявл. 12.10.1956; опубл. 29.03.1960.
134. Organo silicon compounds and method of making them: пат. 2386452 US; заявл. 25.09.1942; опубл. 09.10.1945.
135. Gilman H., Marschall F.J. Cleavage of Some Organosilanes by Hydrogen Chloride // *J.Am.Chem. Soc.* 1949. V. 71 (6). P 2066 - 2069.
136. Gilman H., Smart G.N.R., Steric hindrance in highly – substituted organosilicon compounds. I. The reaction of aryllithium compounds with some chlorosilanes, ethoxysilanes, and related compounds. // *J. Org. Chem.* 1950. V. 15 (4). P. 720 -740.
137. Gilman H., Plunkett M.A., Dunn G.E. Some Organosilicon Compounds Containing the p-Dimethylaminophenyl Group // *J.Am. Chem. Soc.* 1951V. 73 (4). P. 1686 – 1688.

138. Gilman H., Hofferth B., Melvin H.W., Dunn G.E. The Preparation of Some Triarylamino-silanes // J.Am.Chem. Soc. 1950. V. 72 (12). P. 5767 – 5768.
139. Gilman H., Melvin H.W. Meta Rearrangement in the Reaction of Triphenyl-(p-bromophenyl)-silane with Lithium Dimethylamide // J.Am.Chem. Soc. 1950. V. 72 (2). P. 995 – 996.
140. Noll J.E., Speier J.L., Daubert B.F. The preparation of aminomethylsilicon compounds and their derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73 (8). P. 3867 – 3871.
141. Sommer L.H., Rockett J. The polar effects of organosilicon substituents in aliphatic amines // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73 (11). P. 5130 – 5134.
142. Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез фениламинометилалкоксисиланов // ДАН СССР. – 1954.– V. 98 (1).– С. 67 – 70.
143. Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами // Изв. АН СССР. ОХН.– 1957.– № 5.– С. 577 – 584.
144. Андрианов К.А., Волкова Л.М. О реакции α -хлорметилэтоксисиланов с аминами // Изв. АН СССР. ОХН. – 1959.– № 2.– С. 278 – 282.
145. Organosiloxane amines: пат. 2762823 US; заявл. 17.12.1953; опубл. 11.09.1956
146. Saam J., Speier J. Notes. Preparation of 3-Triethoxysilylpropylamine and 1,3-Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane // J.Org.Chem. 1959. V. 24 (1). P. 119 -120.
147. Preparation of 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane: пат. 6087520 US; заявл. 20.01.1999; опубл. 11.07.2000.

148. McGrath J.E.; Dunson D.L.; Mecham S.J.; Hedrick J.L. Synthesis and characterization of segmented Polyimide – Polyorganosiloxane Copolymers // *Adv. Polymer. Sci.* 1998. V. 140. P. 61 – 105.
149. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Т.И., Ляшенко И.Н. Присоединение гидридсиланов к аллиламину // *ДАН СССР.* 1961. Т. 140 (2). С. 384 - 390.
150. Sabourault N., Mignani G., Wagner A., Mioskowski C. Platinum Oxide (PtO₂): A Potent Hydrosilylation Catalyst // *Org. Let.* 2002. V.4 (13). P.2117 – 2119.
151. Synthesis and characterization of amine terminated cycloaliphatic substituted polysiloxanes: пат. 2011275778 A1 US; заявл. 24.07.2008; опубл. 10.11.2011
152. Li C. Preparation of Nitrile Containing Siloxane Triblock Copolymers and their Application as Stabilizers for Siloxane Magnetic Fluids : дис. – Virginia Tech, 1996.
153. Belyaeva I. A., Kramarenko E. Y., Shamonin M. Magnetodielectric effect in magnetoactive elastomers: Transient response and hysteresis // *Polymer.* – 2017. – Т. 127. – С. 119-128.
154. Bica I. Magnetorheological suspension electromagnetic brake // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2004. – Т. 270. – №. 3. – С. 321-326.
155. Choi S. B., Han Y. M. MR seat suspension for vibration control of a commercial vehicle // *International Journal of Vehicle Design.* – 2003. – Т. 31. – №. 2. – С. 202-215.
156. Cho M. S. et al. Encapsulation of spherical iron-particle with PMMA and its magnetorheological particles // *IEEE Transactions on magnetics.* – 2004. – Т. 40. – №. 4. – С. 3036-3038.

157. Choi J. S. et al. Preparation and magnetorheological characteristics of polymer coated carbonyl iron suspensions //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – Т. 304. – №. 1. – С. e374-e376.
158. Ko S. W. et al. Magnetorheological carbonyl iron particles doubly wrapped with polymer and carbon nanotube //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 105. – №. 7. – С. 07E703.
159. Qiao X. et al. Microstructure and magnetorheological properties of the thermoplastic magnetorheological elastomer composites containing modified carbonyl iron particles and poly (styrene-b-ethylene-ethylenepropylene-b-styrene) matrix //Smart Materials and Structures. – 2012. – Т. 21. – №. 11. – С. 115028.
160. Filipcsei G. et al. Magnetic field-responsive smart polymer composites //Oligomers-Polymer Composites-Molecular Imprinting. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. – С. 137-189.
161. Mironov V. F., Fedotov N. S., Rybalka, I. G. 2-Silalactones //Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii.–1969.–Т.3.–С.440-445.
162. М.В. Соболевский. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / М.В. Соболевский, И.И. Скороходов, К.П. Гриневич. – Москва: Химия.– 1985.– С. 264.
163. Larson G. L., Ortiz M., de Roca M. R. The Reaction of Trimethylsilyl Esters with Metal Hydride Reducing Agents. Protection of Carboxylic Acids as Their Trimethylsilyl Ester During Hydroboration //Synthetic Communications. – 1981. – Т. 11. – №. 7. – С. 583-590.
164. Malferrari D. et al. Surfactants from Itaconic Acid: Physicochemical Properties and Assessment of the Synthetic Strategies //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Т. 3. – №. 7. – С. 1579-1588.

165. Clarson S. J., Dodgson K., Semlyen J. A. Studies of cyclic and linear poly (dimethylsiloxanes): 19. Glass transition temperatures and crystallization behaviour //Polymer. – 1985. – Т. 26. – №. 6. – С. 930-934.
166. Jovanovic J. D. et al. The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes //Polymer Degradation and Stability. – 1998. – Т. 61. – №. 1. – С. 87-93.
167. Malkin A. Y., Isayev A. I. Rheology: concepts, methods, and applications. – Elsevier, 2017.
168. Witten Jr T. A., Cohen M. H. Crosslinking in shear-thickening ionomers //Macromolecules. – 1985. – Т. 18. – №. 10. – С. 1915-1918.
169. Васильев В.Г., Щеголихина О.И., Мягков Р.Ф., Роговина Л.З., Жданов А.А., Папков В.С. Иономеры на основе карбоксилсодержащего полидиметилсилоксана // Высокомогл. соед., сер. А. – 1997.- Т.39.- №.4.- С. 699-707.
170. Tarasenkov A. N. et al. Rheological properties of sulfur-containing hyperbranched polycarbosilanes and related magnetic compositions //Russian Chemical Bulletin. – 2016. – Т. 65. – №. 4. – С. 1086-1096.
171. Городов В. В. и др. Синтез, термические и реологические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных фрагментами бензойной кислот // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2018. – том 60. – №3. – С. 201-210.
172. Городов В. В. и др. Синтез, термические и реологические свойства карбоксилсодержащих полидиметилсилоксанов //Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – №. 7. – С. 1290-1299.

173. Vasiliev V. G. et al. Magnetorheological fluids based on a hyperbranched polycarbosilane matrix and iron microparticles //Smart Materials and Structures. – 2016. – T. 25. – №. 5. – C. 055016.
174. Chertovich A. V. et al. New composite elastomers with giant magnetic response //Macromolecular materials and engineering. – 2010. – T. 295. – №. 4. – C. 336-341.
175. Molchanov V. S. et al. Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers for damping applications //Macromolecular Materials and Engineering. – 2014. – T. 299. – №. 9. – C. 1116-1125.
176. Sorokin V. V. et al. Experimental study of the magnetic field enhanced Payne effect in magnetorheological elastomers //Soft Matter. – 2014. – T. 10. – №. 43. – C. 8765-8776.
177. Sorokin V. V. et al. Magnetorheological behavior of magnetoactive elastomers filled with bimodal iron and magnetite particles //Smart Materials and Structures. – 2017. – T. 26. – №. 3. – C. 035019.
178. Sorokin V. V. et al. Magnetorheological response of highly filled magnetoactive elastomers from perspective of mechanical energy density: Fractal aggregates above the nanometer scale? //Physical Review E. – 2017. – T. 95. – №. 6. – C. 062501.
179. Fuchs A. et al. Surface polymerization of iron particles for magnetorheological elastomers //Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – T. 117. – №. 2. – C. 934-942.
180. Payne A. R. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. Part I //Journal of applied polymer science. – 1962. – T. 6. – №. 19. – C. 57-63.

181. An H., Picken S. J., Mendes E. Nonlinear rheological study of magneto responsive soft gels //Polymer. – 2012. – T. 53. – №. 19. – C. 4164-4170.
182. Li J. et al. Influence of particle coating on dynamic mechanical behaviors of magnetorheological elastomers //Polymer Testing. – 2009. – T. 28. – №. 3. – C. 331-337.

8. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., академику РАН **Музафарову А.М.** за руководство, поддержку и помощь на всех этапах работы.

Хотелось бы также выразить благодарность людям, без участия которых данная работа бы не состоялась: **Шрагину Д.И.** за руководство, помощь в освоении методов лабораторной работы, **Василенко Н.Г.** за поддержку и доброжелательное отношение, **Мякушеву В.Д.** за поддержание работоспособности всех приборов и установок, **Демченко Н.В.** за проведение исследований методом ГПХ; **Бузину М.И.** за проведение теплофизических исследований; **Черкаеву Г.В.** за регистрацию спектров ЯМР и помощь в их интерпретации; **Красовскому В.Г.** за регистрацию ИК спектров; **Васильеву В.Г.** за проведение реологических исследований.

Отдельную благодарность хотелось бы выразить **Калининой А.А., Кононевичу Ю.Н., Миленину С.А., Тихонову П.А.,** за помощь и поддержку на всем протяжении работы в лаборатории. А также всему коллективу **лабораторий №1 и №7** ИСПМ РАН за поддержку, дружественное отношение и возможность работать в приятной и теплой обстановке.