

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ ИМ. Н. С. ЕНИКОЛОВА РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

---

На правах рукописи



**ТЕМНИКОВ МАКСИМ НИКОЛАЕВИЧ**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОЙ АЦИКЛИЧЕСКОЙ  
ФОРМЫ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА И  
ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ НА БАЗЕ БЕСХЛОРОЙ  
МОНОМЕРНОЙ ПЛАТФОРМЫ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Акад.РАН,

доктор химических наук,

Музафаров А.М.

Москва – 2017

## Оглавление

<b>Оглавление .....</b>	<b>2</b>
<b>Список используемых сокращения .....</b>	<b>5</b>
<b>1 Введение .....</b>	<b>6</b>
<b>2 Обзор литературы .....</b>	<b>12</b>
2.1 Синтез, исследование свойств и практическое применение полифенилсилсесквиоксанов - перспективное направление современной химии силиконов.....	12
2.2 Взаимосвязь структуры и свойств полифенилсилсесквиоксанов.....	14
2.2.1 ПФС лестничного строения .....	15
2.2.2 Полиэдрические олигофенилсилсесквиоксаны .....	23
2.2.3 Макроциклические фенилсилсесквиоксаны.....	31
2.2.4 ПФС сложного состава .....	33
2.3 Получение органосилоксановых сверхразветвленных полимеров ...	42
2.3.1. Способы получения силоксановых сверхразветвленных полимеров.....	44
2.3.1.1 Получение силоксановых сверхразветвленных полимеров реакцией Пирса-Рубинштейна.....	44
2.3.1.2 Получение СРПС путем гидролитической поликонденсации	47
2.3.1.3 Получение СРПС на основе мономеров АВ <sub>3</sub> - типа .....	48
2.4 Получение фенилтриалкоксисилана .....	52
2.5. Прямой синтез алкоксисиланов .....	53
2.5.1 Механизм реакции прямого синтеза алкоксисиланов .....	55
2.5.2 Способы проведения прямого синтеза.....	58
2.6 Выводы из литературного обзора .....	62
<b>3 Обсуждение результатов.....</b>	<b>65</b>
3.1 Прямой синтез алкоксисиланов .....	65
3.1.1 Подготовка контактной массы.....	66

3.1.2 Жидкофазный процесс.....	66
3.1.3 Газофазный процесс.....	71
3.1.4 Газофазный процесс с добавлением MeCl.....	75
3.1.5 Газофазный процесс с УФ-облучением .....	78
3.1.6 Влияние высокого давления на процесс прямого синтеза.....	83
3.1.7 Промежуточные выводы .....	84
3.2 Получение ациклической формы полифенилсисесвиоксана .....	85
3.2.1 Получение СРПФЭОС путем нейтрализации фенилдиалкоксисиланолята натрия.....	87
3.2.2 Получение функциональных и нефункциональных производных путем замещения алкоксильных групп в составе СРПФС .....	102
3.2.3 Синтез полифенилсилоксановых наногелей .....	105
3.2.4 Физические свойства полученных фенилсилсесквиоксановых наногелей.....	108
3.3 Заключение .....	122
<b>4 Экспериментальная часть.....</b>	<b>124</b>
3.1. Исходные материалы и методы исследования .....	124
3.2 Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов – общие процедуры ....	125
3.2.1 Удаление оксидной пленки с поверхности кремния .....	125
3.2.2 Подготовка контактной массы.....	126
3.2.3 Расчет основных параметров процесса прямого синтеза алкоксисиланов.....	126
3.2.4 Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов.....	126
3.3 Получение натровой соли фенилтриэтоксисилана .....	127
3.4 Получение натровой соли фенилтриэтоксисилана в толуоле.....	127
3.5 Получение натровой соли фенилтриметоксисилана.....	127
3.6 Реакция триметилсилилирования полученной натровой соли фенилтриэтоксисилана .....	127
3.7 Получение сверхразветвленного полифенил(этокси)силоксана: .....	128

3.8	Получение сверхразветвленного полифенил(метокси)силоксана:...	130
3.9	Получение фенилдипропоксисилана .....	130
3.10	Конденсация фенилдипропоксисилана в условиях реакции Пирса - Рубинштейна: .....	130
3.11	Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу I: .....	131
3.12	Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу II: .....	131
3.13	Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу III: .....	131
3.14	Получение ПФС - наногелей с диметилвинилсилокси терминальными группами.....	134
3.15	Получение ПФС - наногелей с диметилфенилсилокси терминальными группами.....	135
3.16	Фракционирование ПФС – наногелей. ....	135
3.17	Получение пленок на основе ПДМС и ПФС – наногеля с диметилвинилсилилильной оболочкой .....	136
3.18	Получение пленки на основе ПФС – наногеля и фенилированного сополимера. ....	136
<b>4</b>	<b>Выводы .....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Список используемой литературы .....</b>	<b>139</b>

## Список используемых сокращения

- 1) ПФС — полифенилсилсесквиоксан
- 2) ПДМС — полидиметилсилоксан
- 3) ФТХС — фенилтрихлорсилна
- 4) ФТМОС — фенилтриметоксисилана
- 5) ФТЭОС — фенилтриэтоксисилана
- 6) ТБАФ — тетрабутиламмонийфторид
- 7) ТрМОС — триметоксисилан
- 8) ТМОС — тетраметоксисилан
- 9) ТрЭОС — триэтоксисилан
- 10) ТЭОС — тетраэтоксисилан
- 11) ПОФС — полиэдрический олигофенилсилсесквиоксан
- 12) ПОС — Полиэдрические силсесквиоксаны
- 13) ЯМР — спектроскопия ядерного магнитного резонанса
- 14) ИК — инфракрасная спектроскопия
- 15) ГПХ — гельпроникающая хроматография
- 16) СРПС — сверхразветвленный полисилоксан
- 17) СРПФАС — сверхразветвленный полиалкоксисилоксан
- 18) СРПМОС — сверхразветвленный полиметоксисилоксан
- 19) СРПЭОС — сверхразветвленный полиэтоксисилоксан
- 20) СРППОС — сверхразветвленный полипропоксисилоксан
- 21) СРПФС — сверхразветвленный полифенилсилсесквиоксана

# 1 Введение

## Актуальность исследования.

Настоящее время характеризуется очень высокими темпами научно-технического прогресса. Отрасли промышленности требуют все новые и новые материалы, заметно превосходящие уже известные по своим свойствам. Основными составляющими таких материалов, безусловно, являются полимеры. Это факт делает химию высокомолекулярных соединений одним из востребованных разделов науки. В этой связи поиск новых методов синтеза полимеров представляется безусловно актуальной задачей. Одним из подходов к созданию новых полимеров – является создание новых архитектурных форм при сохранении химического состава уже известных образцов. Таким образом появились молекулярные щетки, лестничные полимеры, дендримеры, многолучевые звезды и сверхразветвленные полимеры (СРП) имеющие близкие по составу, но принципиально отличающиеся по структуре известные аналоги. Такие соединения представляют большой интерес благодаря сочетанию простоты их получения с комплексом уникальных свойств. Новые архитектурные формы позволили «вдохнуть новую жизнь» в такие широко известные объекты как полиэтиленгликоли, полиизоцианаты, полиарилены и др. [1]. В связи с этим безусловно интересными объектами являются сверхразветвленные органосилсесквиоксаны. Эти первые коммерческие кремнийорганические соединения [2] благодаря своим качествам, присущим органическим и неорганическим полимерам, нашли широкое применение в промышленности и быту. Среди органосилсесквиоксанов особое место занимают фенилсилсесквиоксаны (ПФС). Эти соединения все больше привлекают внимание исследователей как у нас в стране, так и за рубежом. Такое положение обусловлено как практической, так и

фундаментальной составляющей. Присутствие фенильного заместителя у атома кремния придает им повышенную термо- и термоокислительную стабильность, радиационную и электростойкость, высокий показатель преломления, что, безусловно, имеет большую прикладную значимость. С другой стороны, ПФС обладают уникальной среди органосилоксанов склонностью к образованию регулярных полициклических структур, что открывает дополнительные возможности с точки зрения изучения взаимосвязи структура - свойства. Таким образом, расширив «линейку» сверхразветвленных полиорганосилсесквиоксанов путем введения в этот ряд фенил-замещенных структур удастся получить полимерную систему известного состава, уже обладающую ценным комплексом свойств, с новыми физико-химическими параметрами, выходящими за рамки достигнутого уровня. Решение такой задачи имеет и важную фундаментальную составляющую, поскольку позволит оценить различия между ациклическими и полициклическими формами полифенилсилсесквиоксана и, следовательно, внести вклад в решение задачи структура-свойства для этой группы объектов.

Имея в виду серьёзные практические перспективы этих объектов, нужно учитывать современные экономические и экологические требования к производству данных полимеров, начиная от элементарного кремния и заканчивая синтезом сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. Соблюдение этих требований на каждой стадии, от синтеза мономеров до переработки полимеров, позволит перевести эту область химии силиконов на полностью бесхлорную платформу, что полностью соответствует современным тенденциям [3].

**Цель работы:** Синтез и исследование свойств сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана на базе бесхлорной мономерной платформы.

В основные задачи работы входило:

- 1) Разработка оптимального варианта осуществления прямого синтеза алкоксисиланов на основе сравнительного анализа известных подходов
- 2) Изучение путей синтеза ациклического полифенилсилсесквиоксана и выбор наиболее эффективного среди них
- 3) Получение полициклических наночастиц на основе сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана с регулируемым соотношением ядро/оболочка и возможностью модификации периферийного слоя
- 4) Исследование свойств полученных объектов, а также иллюстрация возможного практического применения.

#### **Научная новизна и практическая ценность работы.**

В ходе работы, впервые было проведено сравнительное исследование различных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов. Было показано, что наиболее перспективным для реализации в промышленности является газофазный метод синтеза. Он отличается высокой производительностью, простотой аппаратного оформления и модернизационным потенциалом. Продемонстрировано влияние УФ – излучение на процесс прямого синтеза алкоксисиланов. Его использование приводит к стационарности процесса, а метиленовые сигналы, детектируемые в высокомолекулярных продуктах реакции, указывают на активацию радикальных процессов.

Была получена новая ациклическая форма полифенилсилсесквиоксана на основе нейтрализации фенилдиалкоксисиланолята натрия и последующей конденсации **Si-OH** и **Si-OAlk** групп. Проведено исследование факторов, таких как скорость введения уксусной кислоты, температуры и природа алкокси группы, влияющих на образование сверхразветвленного полифенил(алкокси)силоксана. Благодаря этим данным, показано, что

снижение скорости нейтрализации приводит к получению более высокомолекулярного продукта.

Было установлено, что конденсация  $\text{PhSiH}(\text{On-Pr})_2$  в условиях реакции Пирса – Рубинштейна, приводит к образованию линейных полифенил(пропокси)силоксанов. Этот факт весьма нетривиален, учитывая то, что исходное соединение является мономером  $\text{AB}_2$  - типа, удовлетворяющему условию Флори для получения сверхразветвленных полимеров.

В рамках концепции «макромолекула-частица» на основе синтезированных сверхразветвленных полифенил(этокси)силоксанов был получен ряд функциональных и нефункциональных производных как ациклического строения, так и наногелей с плотным полициклическим ядром, с молекулярными массами от 1000 до 8000. При этом, изменяя природу периферийных групп или плотности сшивки ядра можно, регулировать такие физические свойства как температура стеклования (от -58 °С и до 104 °С), энергия активации вязкого течения (от низких значений до 195 кДж/моль) полученных продуктов в широких пределах.

В качестве возможного практического применения полученные соединения могут быть использованы в качестве сшивающих агентов в составе полимерных композиций на основе диметилсилоксановых и метилфенилсилоксановых олигомеров. Использование нового сшивающего агента приводит к повышению физико-механических свойств и показателей преломления прозрачных силоксановых композиций, перспективных для применения в светотехнических устройствах

### **Степень достоверности и апробация работы**

Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЯМР, ИК- спектроскопии, ГЖХ, ГПХ.

Отдельные материалы диссертации представлены на Международной конференции «2013-9th International Workshop on Silicon-based Polymers»,

Москва 2013; Шестой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры - 2014» Москва 2014; Международной конференции «ISOS XVII, The 17th International Symposium on Silicon Chemistry» Берлин 2014. V Всероссийской с международным участием конференции и школе для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область 2015; VI Бакеевской Всероссийской с международным участием школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокompозиты», Московская область 2016.

По результатам работы опубликованы 2 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК:

**Temnikov, Maksim N.**, Zhiltsov, Andrey S., Kotov, Valery M., Krylova, Irina V., Egorov, Mikhail P., Muzafarov, Aziz M. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes // Silicon. 2015. Vol. 7. P. 69-78

**Temnikov, Maxim N.**, Buzin, Mikhail I., Demchenko, Nina V., Cherkaev, Georgii V., Vasilenko, Nataliya G., Muzafarov, Aziz M., Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties // Mendeleev Communications. 2016. Vol. 26. P. 121-123

### **Основное содержание работы**

Диссертационная работа изложена на 158 страницах. Основная часть – обсуждение результатов разделена на две составляющие. Первая направлена на рассмотрение различных бесхлорных способов получения кремнийорганических мономеров. Вторая посвящена синтезу новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана. В соответствии с этим в литературном обзоре рассмотрены имеющиеся данные по особенностям получения полифенилсилсесквиоксанов, а также по взаимосвязи свойств образующихся продуктов с их структурой. Также рассмотрены и проанализированы современные методы синтеза сверхразветвленных

полисилоксанов. Дополнительный раздел литературного обзора описывает современные проблемы бесхлорного синтеза кремнийорганических мономеров. Описание используемых в работе реагентов методов исследования а также методики проведения экспериментов приведены в экспериментальной части работы. Библиография насчитывает 179 литературных источников.

## 2 Обзор литературы

### 2.1 Синтез, исследование свойств и практическое применение полифенилсилсесквиоксанов - перспективное направление современной химии силиконов

Полиорганосилсесквиоксаны общей формулы  $\text{RSiO}_{1,5}$  являются важным классом кремнийорганических полимеров благодаря сочетанию свойств органических (R – органическая группа) и неорганических ( $-\text{SiO}_{1,5}$ ) полимеров [2,4,5]. Это обуславливает их широкое применение в самых разных областях промышленности и быта.

Особое место среди этого класса полимеров занимают полифенилсилсесквиоксаны. Фенильный радикал при атоме кремния придает данным соединениям повышенную термо- и радиационную [6] стабильность, что в сочетании с хорошими диэлектрическими свойствами и растворимостью в большинстве органических растворителей позволяет широко использовать их в качестве защитных покрытий для электронных приборов. [7–9]. На основе вулканизатов блок-сополимеров полифенилсилсесквиоксанов (ПФС) и диорганосилоксанов были получены маслобензостойкие и морозостойкие покрытия [10]. Авторам работы [11] удалось получить супергидрофобное покрытие на основе композитного материала, в состав которого входил ПФС и коммерчески доступный наносиликагель. Такое покрытие имело прекрасные гидрофобные свойства (контактный угол смачивания  $151^\circ$  и угол соскальзывания воды  $3 - 4,5^\circ$ ) и сохраняло их даже при  $500^\circ\text{C}$ .

Оптическая прозрачность и высокий показатель преломления делают полифенилсилсесквиоксаны привлекательными объектами для оптики и оптоэлектроники. Они находят широкое применение в качестве волноводов [12–14] и покрытий для оптических приборов [15,16].

Большим достоинством ПФС является независимость показателя преломления от толщины полученных на основе этого полимера плёнок (что позволяет получать их методом распыления на вращающуюся подложку) и температуры их эксплуатации вплоть до 400 - 500 °С [17–19].

Включение различных комплексов лантаноидов [20–22] в полифенилсилсесквиоксаны позволяет получать пластические люминесцентные материалы. Еще более привлекательным выглядит добавление в ПФС люминофоров путем химической реакции [23]. Полученные таким образом материалы, перспективны для образования мульти-зонных люминесцентных оптоэлектронных приборов.

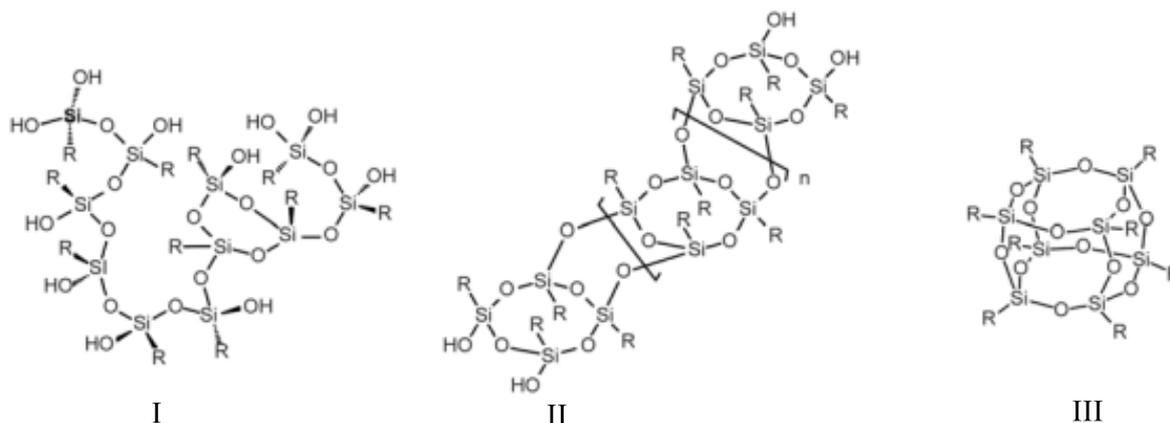
Весь перечисленный комплекс характеристик ПФС часто используют в сочетании с другими полимерами. Большое количество работ посвящено исследованию свойств различных сополимеров и композиционных материалов, в состав которых входит ПФС. Так, например, его сополимер с полиуретаном обладает повышенными электроизоляционными свойствами [24], а введение 25% полифенилсилсесквиоксанового блока в полидиметилсилоксан (ПДМС) приводит к заметному увеличению радиационной стабильности и механической прочности последнего [25]. Изучение пиролиза композита на основе поликарбоната и ПФС показало, что такой материал благодаря повышенной огнестойкости может служить отличным пламя-изолятором [26,27]. Композиты на основе ПФС/полиметилметакрилата [28] и ПФС/полипропилена [29,30] обладают повышенной термо- и термоокислительной стабильностью в отличие от соответствующих чистых органических полимеров.

Таким образом, благодаря своим полезным качествам ПФС находят широкую область применения в различных направлениях человеческой деятельности. Однако, вряд ли какой-либо полимер одной определенной структуры мог бы обладать таким комплексом свойств, чтобы находить

столь разнообразное применение во всех выше перечисленных направлениях. Такое замечание не случайно, так как одно из главных достоинств ПФС - значительная чувствительность структуры получаемого полимера к условиям синтеза.

## 2.2 Взаимосвязь структуры и свойств полифенилсилесквиоксанов

Как уже говорилось выше, структура и, соответственно, свойства полифенилсилесквиоксановых полимеров существенно зависят от способа их получения. В общем случае ПФС получают гидролитической поликонденсацией трехфункционального мономера  $\text{PhSiX}_3$ , где  $\text{X}$  может быть  $\text{Cl}$ ,  $\text{OAlk}$  или  $\text{OAc}$  группа.

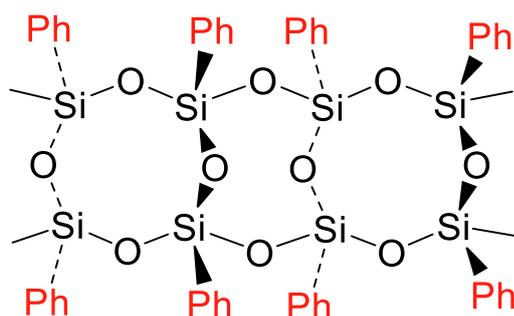


**Рисунок 1:** Органосилесквиоксаны с различной структурой макромолекул

Одной из главных отличительных черт ПФС от продуктов, полученных на основе поликонденсации других трифункциональных органосиланов является возможность получать наряду со смешанными, так называемыми циклолинейными полимерами I соединения с регулярной структурой II и III. (Рис. 1) [2]. В этом смысле они являются весьма перспективными объектами для исследования взаимосвязи структуры и свойств, а также развития селективных методов синтеза.

### 2.2.1 ПФС лестничного строения

Одним из наиболее известных представителей ПФС – являются полимеры лестничного строения. Эти уникальные соединения уже на протяжении нескольких десятилетий находятся в фокусе исследований многих научных центров по всему миру. Впервые они были синтезированы Brown в 1960 г [31] в результате ставшего уже классическим трехступенчатого подхода [2]. На первой стадии гидролиз фенилтрихлорсилана (ФТХС) протекает в растворителе с избытком воды. Образовавшиеся продукты реакции обладают низким молекулярным весом, порядка  $10^3$ . На второй стадии полученный гидролизат подвергают равновесной перегруппировке в присутствии сильного основания, такого как **КОН**. Полученный на этой стадии, так называемый преполимер, имеет массу  $10^4$ . На заключительной стадии преполимер в концентрированном растворе, подвергают высокотемпературной ( $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) полимеризации в присутствии **КОН** в качестве катализатора. В результате образовавшийся полимер имеет молекулярную массу  $10^5$ - $10^6$  с температурой стеклования выше температуры разложения. Структура такого полимера имеет полициклическое линейное двухтяжевое строение (Рис.2).

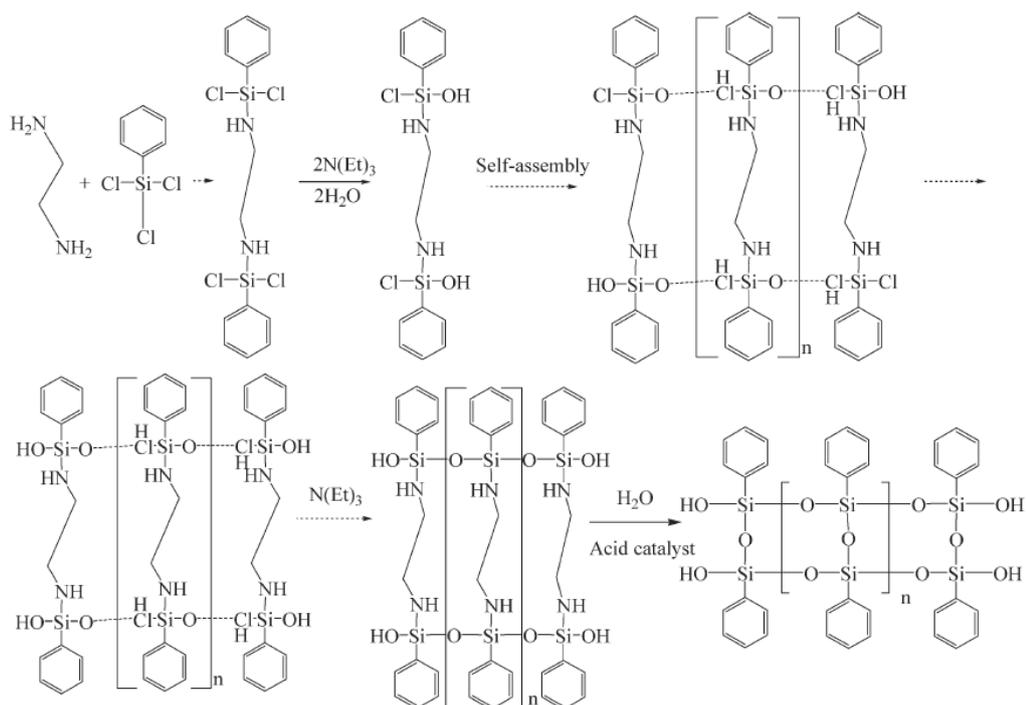


**Рисунок 2:** Идеализированное представление о строении лестничного ПФС

Благодаря лестничной структуре, ПФС обладают рядом уникальных свойств, а именно: высокая термо- и термоокислительная (до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) стабильность, способность образовывать высокопрочные пленки [32].

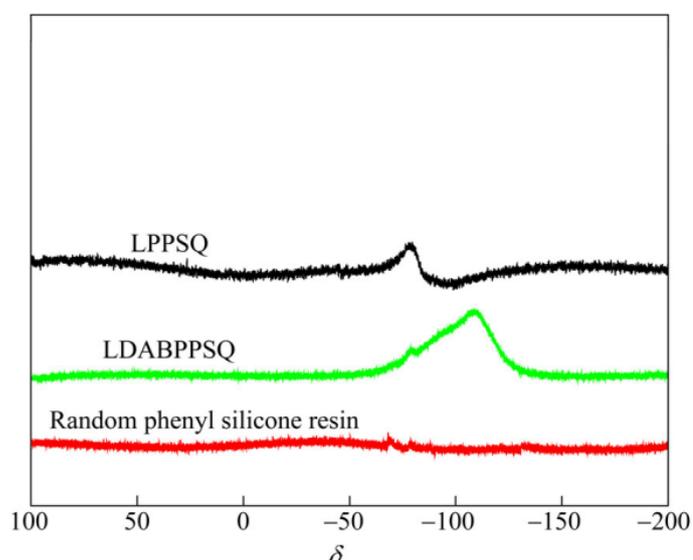
Высокая молекулярная масса и хорошая растворимость в сочетании с уже перечисленными полезными свойствами, присущими ПФС, делают их весьма привлекательными полимерными матрицами для самых различных композиционных материалов [24,29,33–37]. Значительный вклад в развитие методов синтеза и изучению свойств лестничных ПФС внесли ученые школы К.А. Андрианова и В.Н. Цветкова [38–42]. В рамках этих исследований, были выполнены важные диссертационные работы [43,44]. Результаты всех исследований отражены в монографии [45]. Основными доводами авторов в пользу регулярной лестничной структуры являются высокие характеристические вязкости растворов полимеров, а также резкое отличие от нерегулярных аналогов. Например по значениям оптической анизотропии растворов [46].

Получение такого регулярного полимера в жестких условиях синтеза говорит о высокой термодинамической выгодности полициклического строения, которое получается в ходе данного процесса. Несмотря на это, структура лестничного ПФС обладает определенной дефектностью, которая безусловно снижает степень его регулярности, негативно сказывается на его свойствах, а так же затрудняют их регулирование [32,46,47]. Проблема преодоления этого недостатка, а также повышенный в последнее время интерес к изучению свойств регулярных полимеров, послужили движущей силой для создания целого ряда новых селективных подходов. Так например Х. Yang [48,49] с сотр. использовал эндо-темплатный подход, суть которого заключается в использовании этилендиамина на стадии гидролиза фенилтрихлорсилана как это показано на Рис. 3:



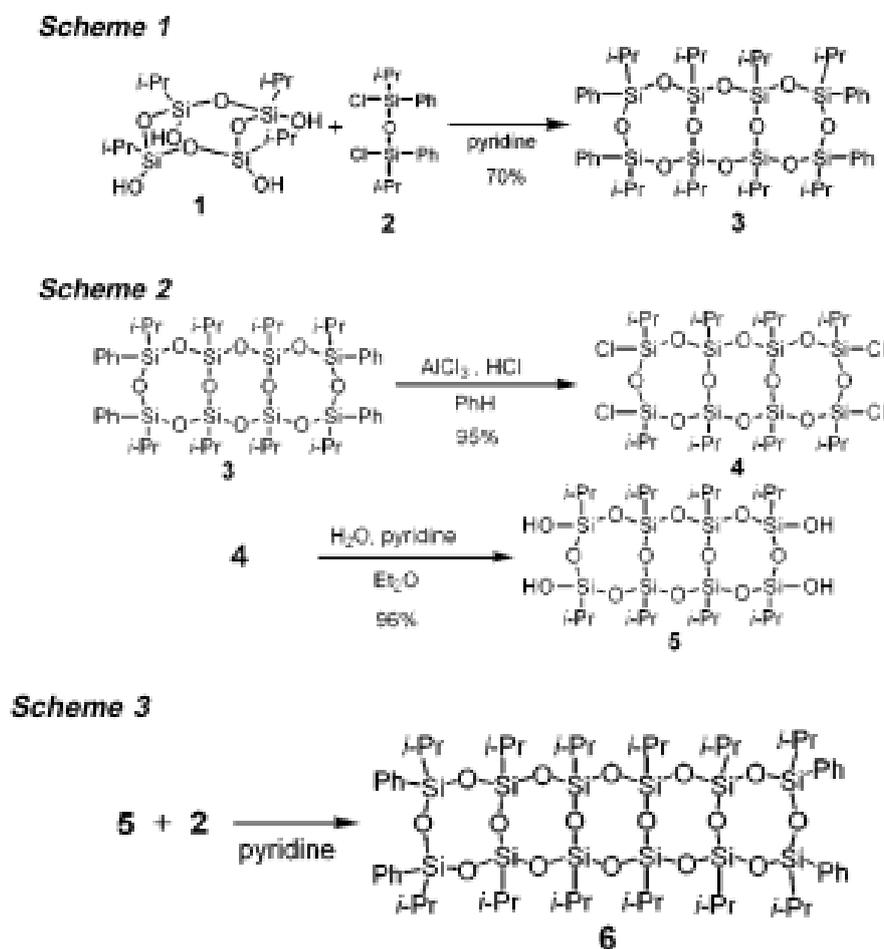
**Рисунок 3:** Схема получение лестничного ПФС

Полученные таким образом лестничные ПФС с высокорегулярной структурой имели молекулярную массу около  $5 \cdot 10^4$ . Доказательством регулярности структуры, по мнению авторов, служат данные  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР, демонстрирующие узкий сигнал с хим. сдвигом  $\delta = -79,3$  ppm (Рис. 4)



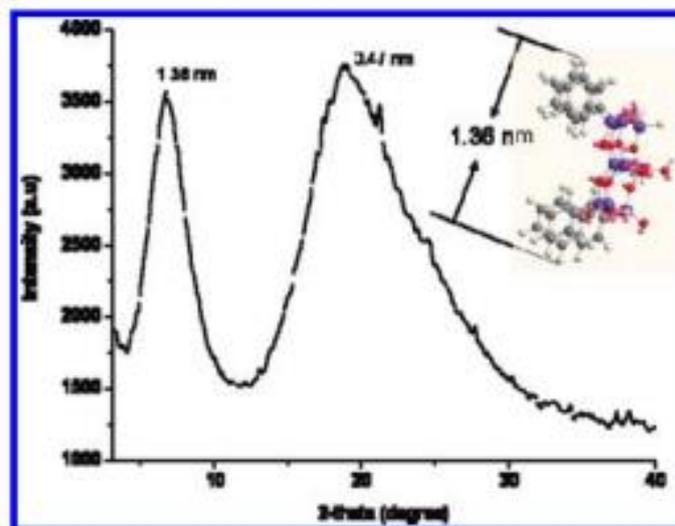
**Рисунок 4.**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектры (сверху вниз) лестничного ПФС, ПФС с этилендиаминными мостиками и ПФС статистического строения.

Из рисунка видно, что значение и ширина сигнала лестничного ПФС сильно отличается от этого значения для ПФС с статистическим строением. Этих данных было бы явно недостаточно, однако авторы в своих выводах опираются на работы, в которых структурные исследования для данных объектов имеют более существенную доказательную базу. Так Данные  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР согласуются с результатами работы [51], в которой Uno с сотр. получили и выделили индивидуальное соединение, включающее в себя шесть лестничных фрагментов, путем последовательной сборки молекулы Рис. 5:



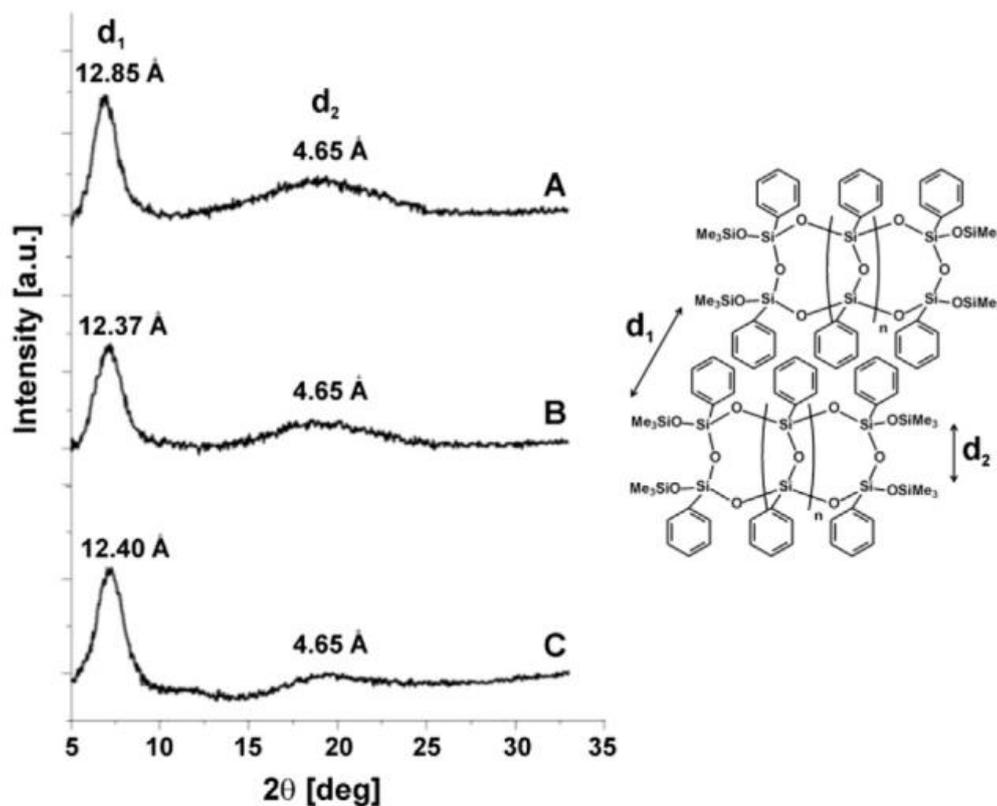
**Рисунок 5:** Схема синтеза индивидуального изопропилсилсесквиоксана лестничного строения.

В работе [52], помимо данных  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР, в качестве доказательства приводятся данные дифракции рентгеновских лучей Рис.6:



**Рисунок 6:** Данные рассеяния рентгеновских лучей для лестничного ПФС

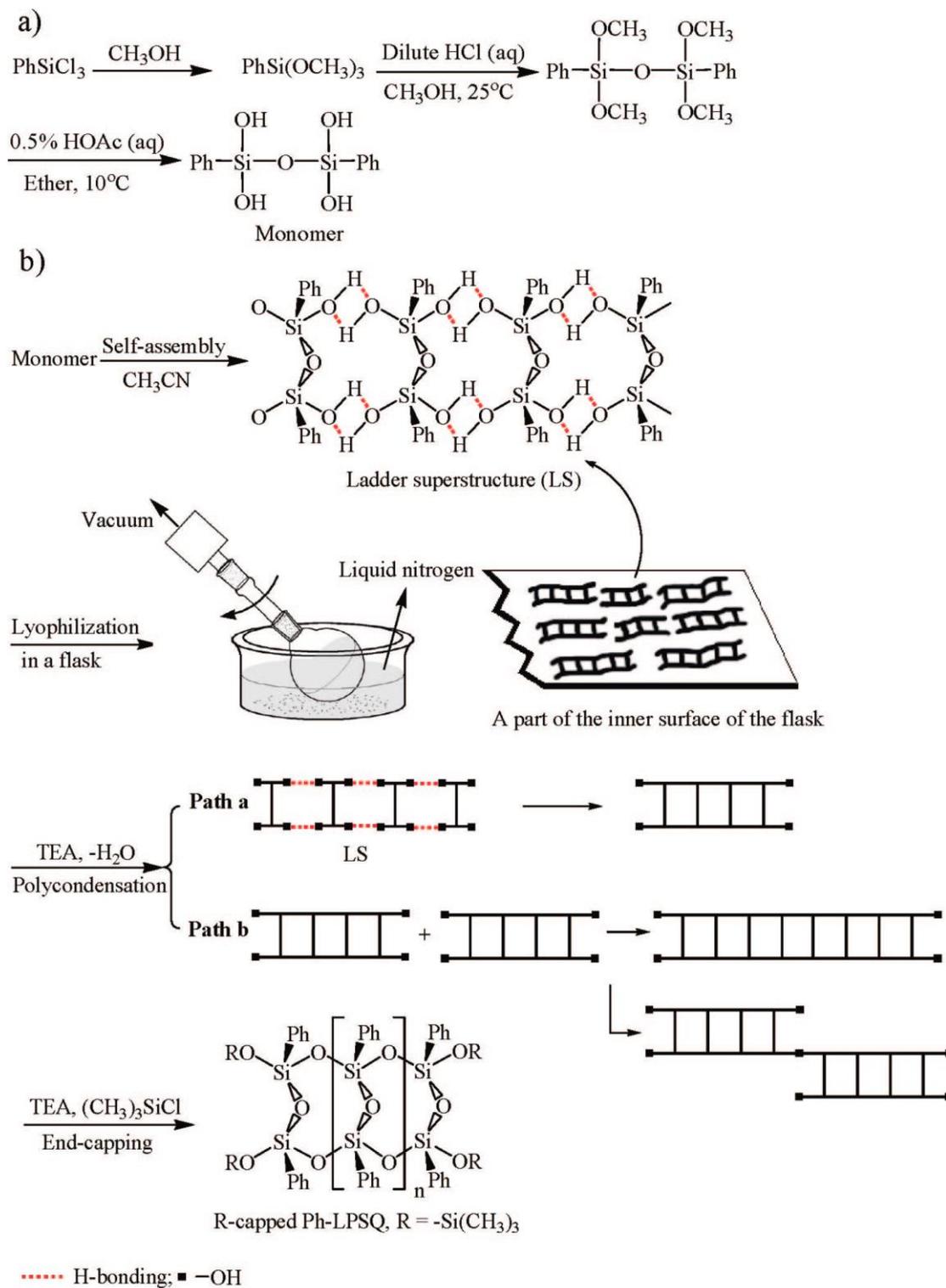
Из Рисунка видно, что на спектре присутствуют два характерных пика  $6,3$  и  $19,4^\circ$ . Эти два пика соответствуют ширине ( $1,36$  нм) и толщине ( $0,46$  нм) полимерной цепи. Примечательно, что эти значения согласуются с компьютерными расчетами, выполненными в программе Chemoffice 2006. В тоже время, эти данные расходятся с данными работы [53]. Те же величины относятся авторами к межцепному расстоянию  $d_1$  и внутрицепному расстоянию  $d_2$  (Рис. 7)



**Рисунок 7:** Спектр ПФС лестничного строения, где  $d_1$  – межцепное расстояние, а  $d_2$  – внутрицепное расстояние.

И хотя значения этих параметров в обеих работах практически равны, остается не ясным, чья интерпретация данных рассеяния рентгеновских лучей более корректна.

Подход, включающий предварительную самоорганизацию, был предложен Zhang [54]. Этот способ включает три последовательные стадии: 1) Синтез четырех-функционального мономера («а» на Рис.8)



**Рисунок 8:** Схема получения лестничного ПФС

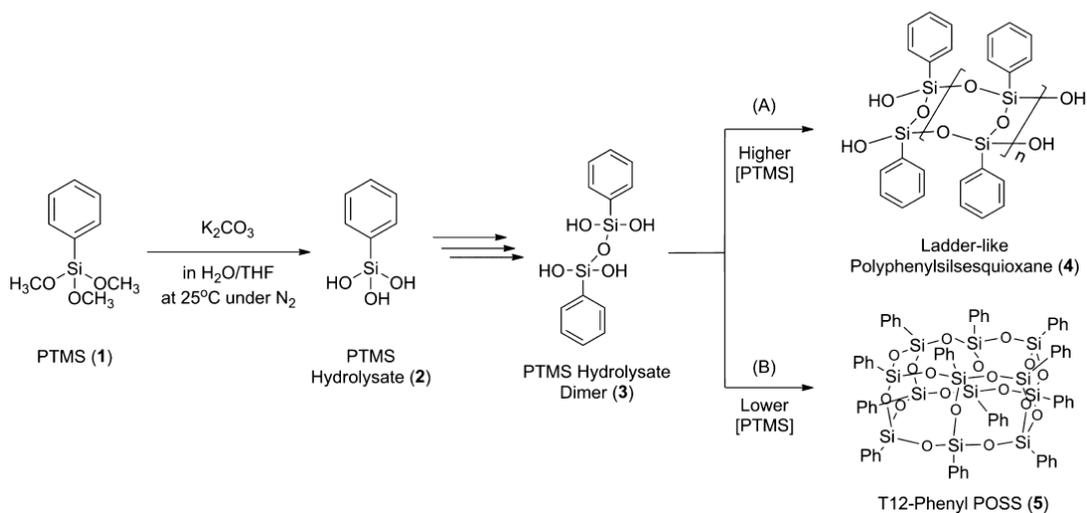
2) После самоорганизации мономера следует процесс лиофилизации («б» на рис.8)

3) In situ поликонденсация на инертной поверхности колбы

При таком подходе полученный ПФС имеет высокую молекулярную массу, до  $2 \cdot 10^4$ .

Синтезированный таким способом полимер имеет температуру стеклования  $T_g = 140 - 160$  °С, что очень важно и является принципиальным отличием от лестничных ПФС, полученных классическим образом и имеющим температуру стеклования выше температуры разложения. Это позволяет значительно расширить область применения ПФС и использовать эти соединения уже в качестве термопластов. Также такие полимеры значительно легче подвергаются переработке.

Наиболее простой способ получения лестничных ПФС был предложен S. Choi с сотр. [55]. Гидролиз фенилтриметоксисилана (ФТМОС) протекал при комнатной температуре в присутствии слабого основания  $K_2CO_3$ . Полученный полимер обладает молекулярной массой  $1,5 \cdot 10^4$ . При этом продукт практически не содержит остаточных гидроксильных групп, что говорит о его высокой степени регулярности. Еще одно важное заключение, которое сделали авторы, касается концентрации исходного ФТМОС. Так, при изначально высоком содержании мономера (выше 4,5 М) происходило селективное образование лестничного ПФС, в то время как при концентрации ниже 4,5 М был получен полиэдрический олигофенилсилсесквиоксан (ПОФС) с общей формулой  $[PhSiO_{1,5}]_n$  (Рис.9).



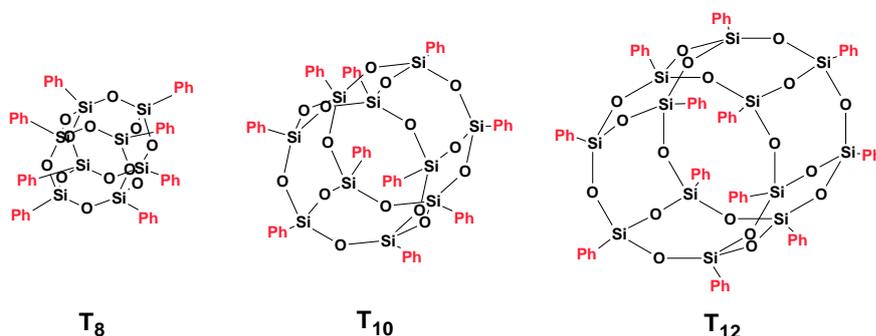
### Рисунок. 9: Схема синтеза лестничного (А) и ПОФС (Б)

Из изложенного выше, можно сделать вывод, что лестничные ПФС впервые полученные в 60-х годах прошлого столетия, все больше и больше привлекают внимание ученых всего мира. Повышение внимание объясняется высоко регулярной структурой последних, что в купе с совершенствованием методов исследования делает их перспективным объектом для исследования взаимосвязи структуры и свойств.

#### 2.2.2 Полиэдрические олигофенилсилескквиоксаны

Полиэдрические силескквиоксаны (ПОС) являются еще одним важным и широко исследованным классом соединений. Они привлекают особое внимание в качестве строительных блоков для нанокompозитных материалов [56–61] – объектов, использующихся в каталитических системах [62–64] и в качестве прекурсоров для приготовления пористых сред [65].

В тоже время наиболее исследованные представители фенилсилескквиоксанов этого класса:  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$  ( $T_8$ ),  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{10}$  ( $T_{10}$ ) и  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$  ( $T_{12}$ ) (Рис 10) не привлекают особого внимания, в основном из-за очень плохой растворимости в большинстве органических растворителей [66].



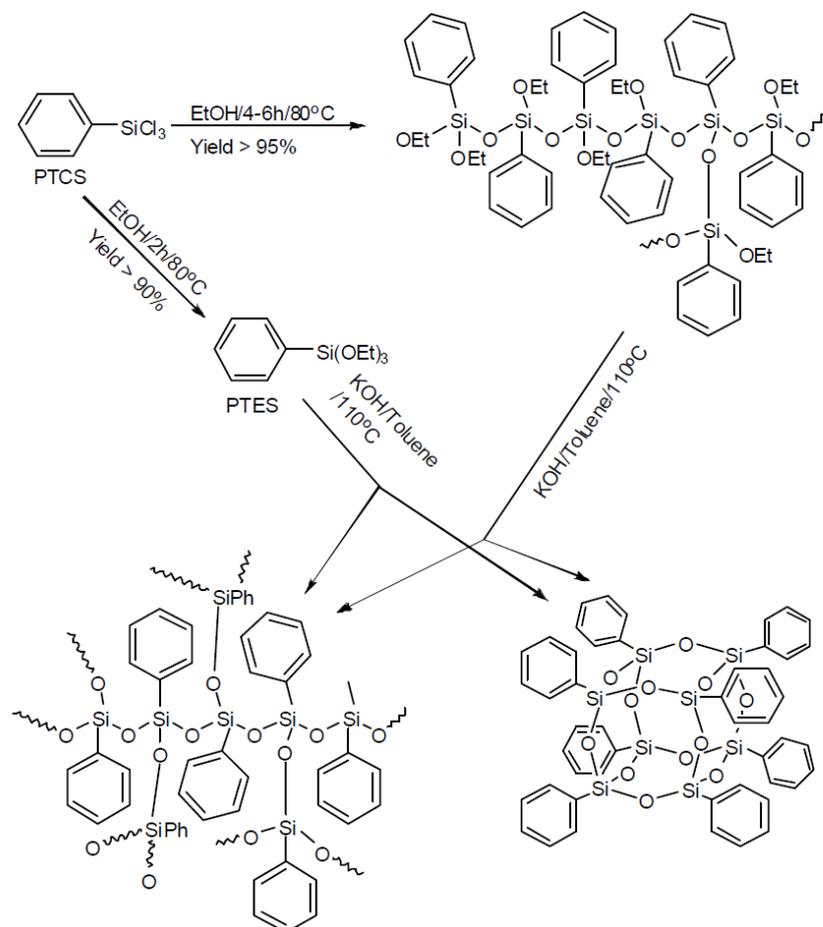
**Рисунок 10:** Структуры наиболее распространённых полиэдрических ПОФС.

Однако, как будет показано ниже, при их модификации путем электрофильного замещения в фенильном ядре возможно существенно улучшить растворимость и соответственно расширить область применения таких соединений. Получение полиэдрических фенилсилсесквиоксанов возможно, как в кислых, так и в щелочных условиях, при этом в щелочных условиях выход целевого продукта, как правило, выше.

Впервые ПОФС был получен А. Barry с сотр. [67]. Используя основной катализ, авторам удалось выделить продукт  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_n$  где  $n=6$ . Однако, после уточнений было выяснено, что продукт имеет не 6, а 8 звеньев. Позднее Sprung и Guenther [68] получили  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$  из полимера, синтезированного из смеси фенилтриэтоксисилана, воды, тетраэтиламмонийгидроксида и метилизобутилкетона. Brown с сотр. удалось получить всю серию  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{8-12}$  основно-катализируемой равновесной реакцией перегруппировки полифенилсилсесквиоксана при кипячении [69,70]. Еще один вариант основного катализа был предложен Kim [71]. Процесс начинался с этерификации  $\text{PhSiCl}_3$  реакцией с этиловым спиртом. При этом в зависимости от условий (кипячение 2 часа или 4-6 часов) получался либо фенилтриэтоксисилан, либо полимерный полифенил(этокси)силоксан. При этом остается не ясным, что приводит к такому изменению направления реакции. Возможно это связано с довольно необычной методикой синтеза, заключающейся в выдувании азотом образующегося в ходе гидролиза  $\text{HCl}$  вместо использования акцептора. В дальнейшем получить  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$  возможно из обоих продуктов, путем кипячения их в толуоле в присутствии  $\text{KOH}$  как катализатора и минимального количества воды (Рис. 11). Реакция также приводит к образованию статистического ПФС в качестве побочного продукта. Соотношения образующихся продуктов зависит от количества воды, времени реакции и концентрации катализатора. Помимо этого, выход  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$  всегда немного лучше при использовании полимерного ПФС,

что, возможно, связано с уже изначальным присутствием полиэдрических соединений в исходном реагенте.

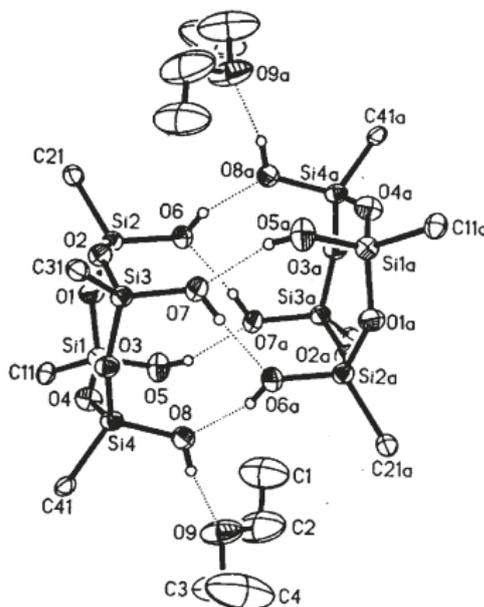
Таким образом, при правильном соблюдении всех условий, появляется возможность селективного получения полиэдрического ПОФС в условия основного катализа.



**Рисунок 11:** Схема синтеза октафенилсилсесквиоксана

При кислотном катализе в качестве полупродукта, зафиксированного F. Feher (Рис.12), образуется *цис*-1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетра-ол циклотетрасилоксан (тетрол) [72]. В дальнейшем это соединение медленно выпадает из раствора, образуя  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$ . Такому ходу реакции, по всей видимости, благоприятствуют водородные связи, которые ориентируют молекулу тетрола, так что при дальнейшей конденсации наиболее вероятной структурой оказывается октафенилоктасилсесквиоксан. Стоит

отметить, что образование продуктов богатых силанолами – общее явление при кислотном катализе [73].

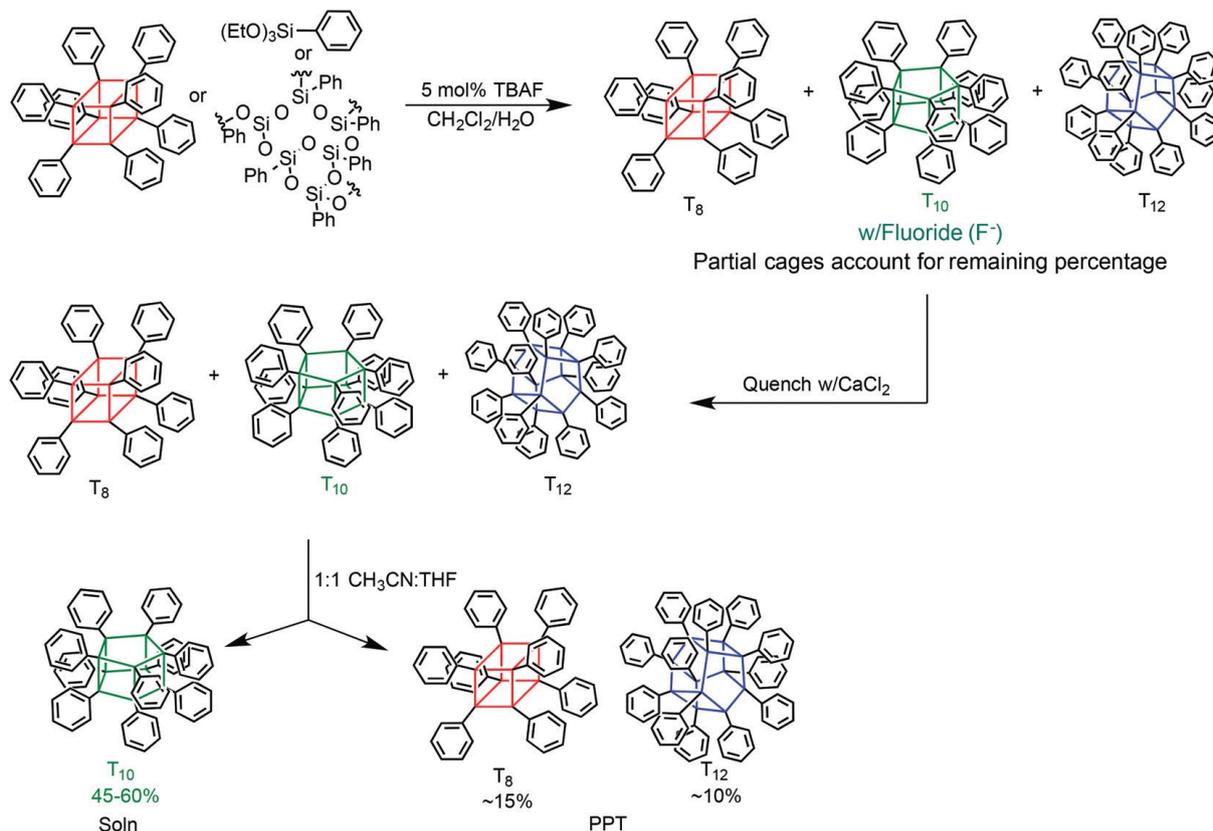


**Рисунок 12:** Кристаллическая структура цис-1,3,5,7-тетрафенил-1,3,5,7-тетра-ол циклотетрасилоксана

Получение  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$  уже было описано выше [55]. Как было сказано, ключом к получению полиэдрического соединения являлась низкая концентрация исходного фенилтриметоксисилана. Кроме того,  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$  возможно получить при простой модернизации методики J. Brown, также уже упомянутой в обзоре. Для этого синтезированный на основе  $\text{PhSi}(\text{OH})_3$  олигомерный продукт кипятят с  $\text{Me}_4\text{NOH}$  в смеси 3/1 ТГФ/Этанол в течение 7 дней. Выход целевого соединения, полученного таким способом, достигает 60%.

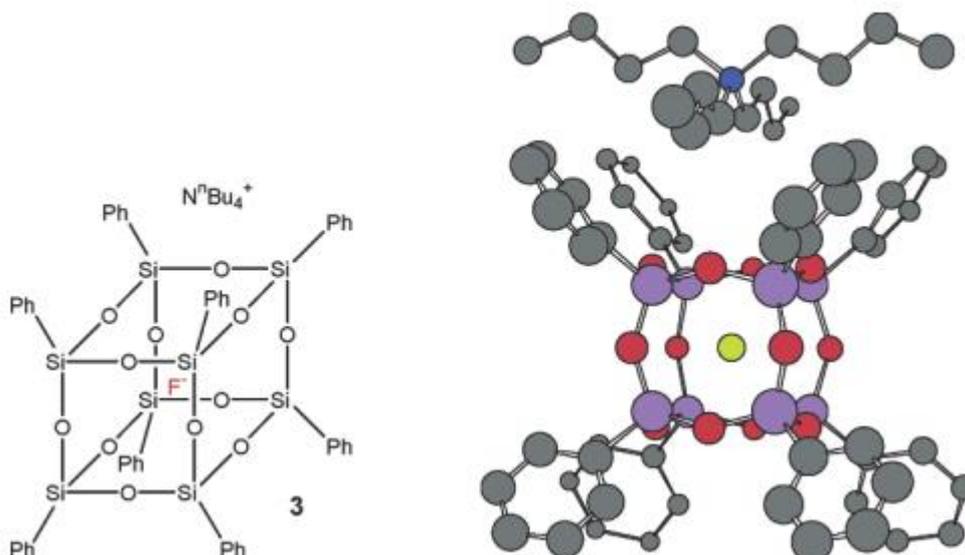
Более сложная ситуация складывается с  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{10}$ . Для получения этого соединения авторы [74] использовали реакцию перегруппировки  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$ , применяя основную каталитическую систему **BaO/18-crown-6**. Синтез проводился в м-ксилоле. Выход целевого продукта после перекристаллизации составил 15%. Способность ПОФС изменять свою структуру под действием различных реагентов была также использована

авторами работы [75]. Применяя в качестве катализатора тетрабутиламмонийфторид (ТБАФ) получили  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_{10}$  с выходом 50%. При этом не важно, какой исходный компонент использовать, фенилтриметоксисилан, полимерный ПФС со статистической структурой или полиэдрический  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_8$  (Рис.13):



**Рисунок 13:** Схема получения ПОФС

Нужно отметить, что использование ТБАФ для синтеза ПОФС впервые было применено Bassindale [76–78]. Полученный октафенилоктасилсесквиоксан обладал одной очень необычной особенностью, а именно – внутри его молекулы находился анион фтора (Рис. 14):



**Рисунок 14:** октафенилоктасилсесквиоксан с анионом фтора внутри и тетрабутиламмонийным противоионом снаружи

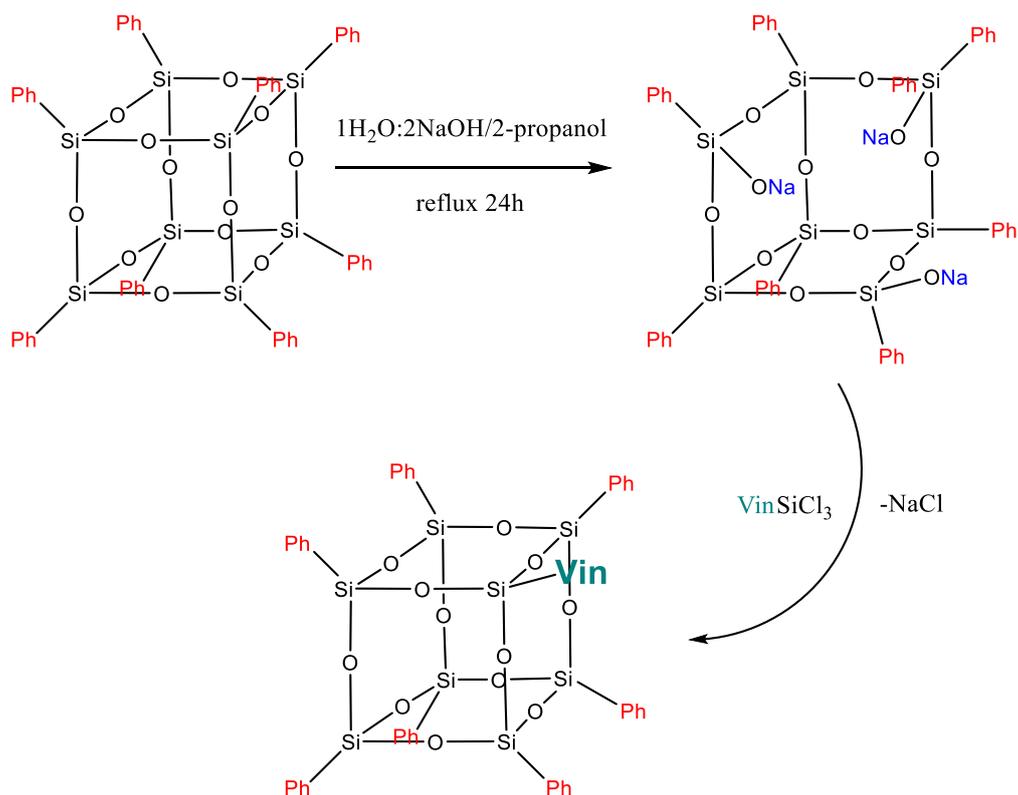
Полученное таким образом соединение обладает гораздо лучшей растворимостью за счет присутствия тетрабутиламмонийного противоиона, что, возможно, расширит область применения ПОФС. Эта и выше приведенные работы с использованием ТБАФ говорят об универсальности методики для получения ПОФС различного размера.

Таким образом, варьируя условия синтеза, удастся получить линейку полиэдрических ПОФС. При этом используется как основной, так и кислотный катализ. Кроме того, факт образования таких полициклических структур в равновесные условия свидетельствует о выгодности протекания внутримолекулярных реакций для соединений этого типа.

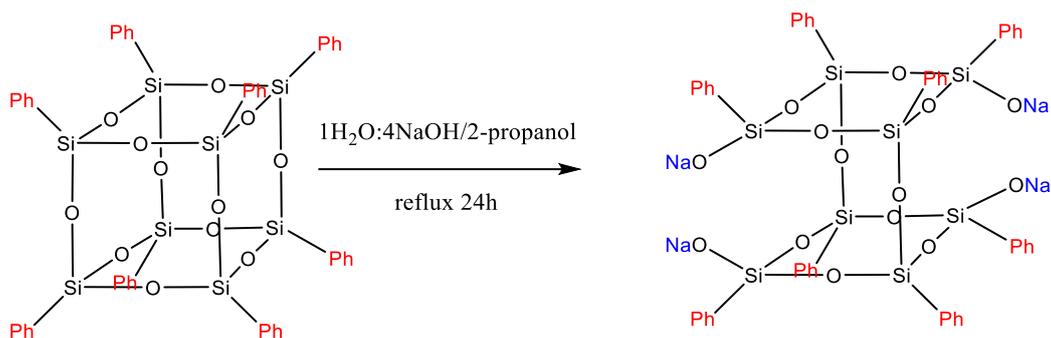
Как было отмечено, сами по себе ПОФС не вызвали большого интереса у исследователей. Ситуация меняется при их модификации. Введение функциональных групп в органическую составляющую путем реакций электрофильного замещения, позволяет в дальнейшем использовать ПОФС для получения самых различных соединений. Среди таких реакций наиболее распространенными являются нитрование [79–82] с последующим восстановлением до аминогруппы, и галогенирование [74,83–85]. Возможность проведения такой реакции довольно необычна.

Это связано с тем, что обычно подобные реакции приводят к электрофильному замещению кремния в ипсо-положении фенильного ядра. Такое положение дел может быть связано с высокой термодинамической стабильностью ПОФС, а также высокой экранированностью силсесквиоксанового ядра.

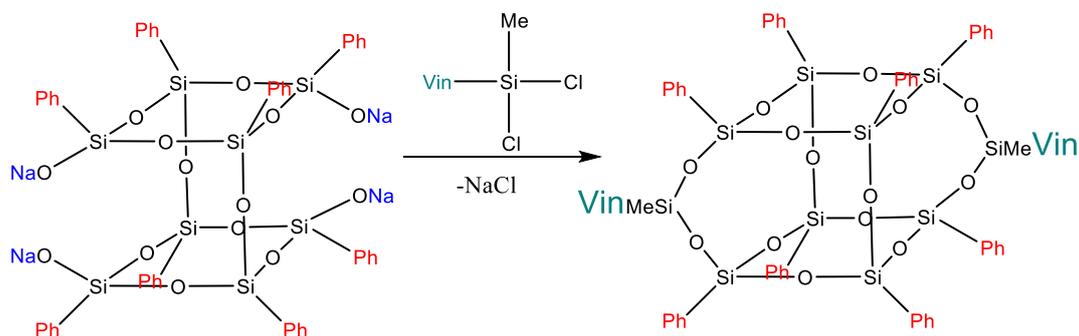
Другой путь модификации заключается в частичном разрушении неорганического ядра, путем взаимодействия последнего с сильными основаниями. Японским исследователям [86], удалось получить таким образом  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_8$  с одной раскрытой вершиной. При взаимодействии такого соединения, например, с  $\text{VinSiCl}_3$  можно получить монофункциональный ПОФС (Рис. 15). Таким же путем можно вводить и другие органические радикалы [86,87].



**Рисунок 15:** Реакция раскрытия вершины октафенилоктасилсесквиоксана



**Рисунок 16:** Реакция раскрытия двух граней  
октафенилоктасилсесквиоксана



**Рисунок 17:** Взаимодействие октафенилтетрасилоксанолята натрия с  
функциональным трихлорсиланом

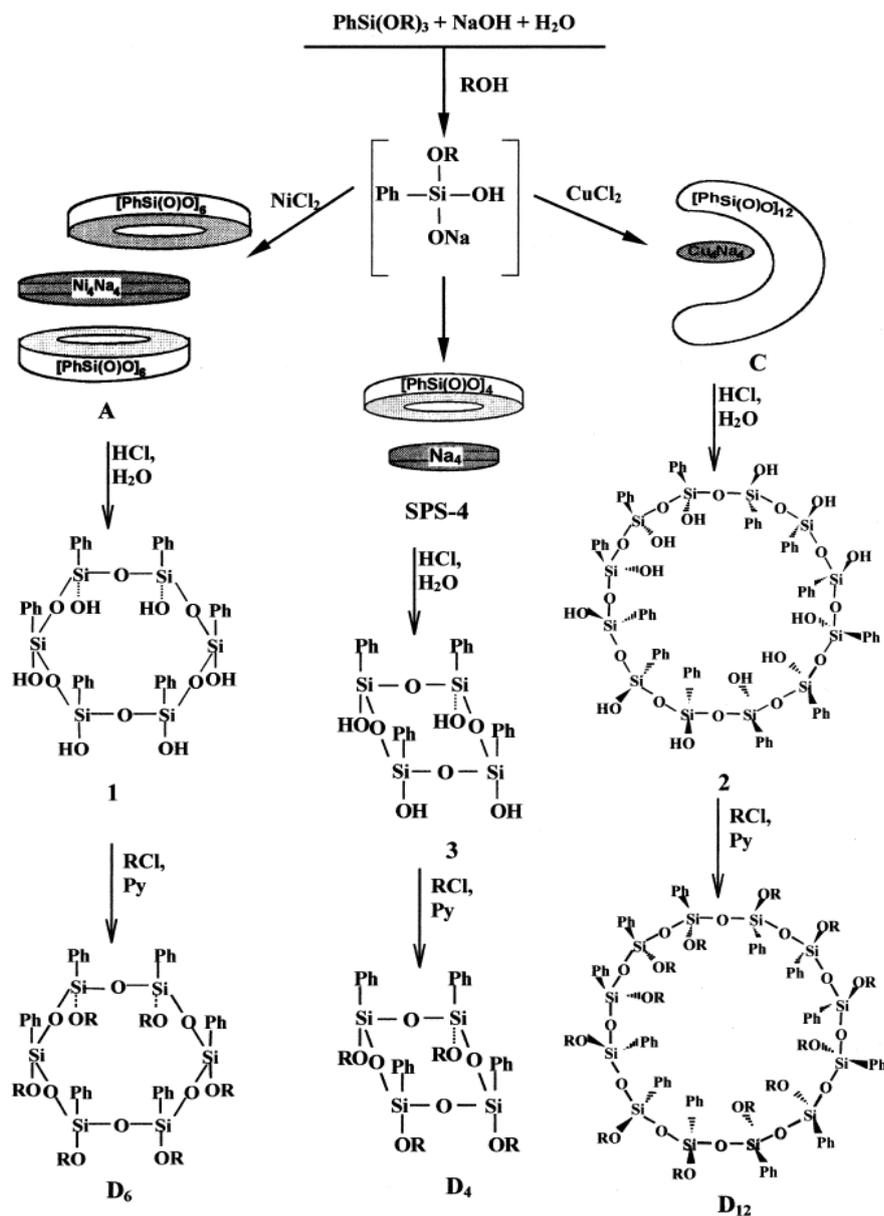
Кроме того, увеличивая количество щелочи можно раскрывать две грани (Рис. 16). Модификация такого соединения различными функциональными органохлорсиланами (Рис. 17) позволяет получить дифункциональный фенилсилсесквиоксанный мономер. Стоит отметить, что синтез этого соединения возможен и щелочным гидролизом фенилтриалкоксилана [89,90]. Получение на его основе полимеры обладают прекрасными термическими, оптическими и гидрофобными свойствами [91].

Таким образом, ПОФС являются еще одной формой ПФС. Их синтез возможен многими способами, однако, наиболее универсальным среди них является реакция с ТБАФ. Полиэдрическая структура приводит к низкой растворимости этих соединений. Это отличает их от лестничных ПФС и ярко иллюстрирует взаимосвязь структуры со свойствами. Потенциал

ПОФС реализуется при их модификации посредством электрофильного замещения в ароматическом ядре. Другой путь модификации – раскрытие силсесквиоксаного каркаса в одном или двух местах с дальнейшей функционализацией, что позволяет получить моно- и дифункциональные соединения.

### **2.2.3 Макроциклические фенилсилсесквиоксаны**

Продолжая эту тему, нельзя не упомянуть фенилсилсесквиоксаны, полученные на основе кремнийорганических стереорегулярных макроциклов [92]. Синтез самих макроциклов основан на кислотном гидролизе металлосилоксанов, полученных в свою очередь щелочным гидролизом фенилтриалкоксисилана. При этом добавление на второй стадии синтеза солей различных переходных металлов определяет величину будущего макроцикла (Рис. 18).



**Рисунок: 18:** Схема синтеза макроциклических фенилсилсесквиоксанов различного размера

Как видно из рисунка, дальнейшая модификация макроциклического полиола приводит к образованию стереорегулярного макроциклического фенилсилсесквиоксана.

Таким образом авторы использовали темплатный подход, который был также использован и в синтезе лестничных ПФС. Это говорит о склонности продуктов гидролиза трехфункционального фенилсилана

образовывать упорядоченные структуры в присутствии дополнительного координирующего агента.

Анализируя выше сказанное, можно заключить, что, варьируя условия синтеза, а именно: температуру, рН среды, концентрацию и соотношение исходных реагентов, можно получить фенилсилсесквиоксаны различного строения. Так, высокотемпературная полимеризация приводит к образованию преимущественно лестничной структуры, в то время как при комнатных температурах и сильном разбавлении образуются полиэдрические соединения. При этом в качестве исходных компонентов используются трехфункциональные мономеры, такие как фенилтрихлорсилан или фенилтриалкоксисилан.

#### 2.2.4 ПФС сложного состава

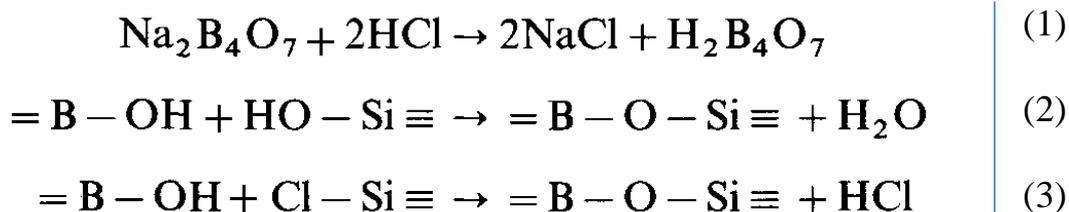
Несмотря на очевидную привлекательность лестничных и полиэдрических ПФС, обусловленную их высоко регулярной структурой, говорить о их серьёзной практической перспективе не приходится. Это в первую очередь связано с сложностью и трудоемкостью их получения. В связи с этим существует немало работ, авторы которых предлагают более заманчивые, с практической точки зрения, варианты.

Е. Lesniak с сотр. [93] в своей работе проводят гидролиз фенилтрихлорсиланов в трех различных вариантах:

- реакция с водным  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,
- реакция с  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,
- реакция с  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

При этом в первом способе выделяющаяся в ходе реакций гидролиза и гетерофункциональной конденсации  $\text{HCl}$  нейтрализуется карбонатом натрия. В отличие от этого ортофосфат натрия, использовавшийся в третьем способе, не способен взаимодействовать с соляной кислотой. Первый способ имел несколько преимуществ по сравнению с другими. Во-

первых, реакция протекала относительно быстро и при комнатной температуре. Температуру стеклования полученных ПФС можно было регулировать увеличением концентрации мономера, что приводит к повышению температуры стеклования продукта с 62 до 118 °С. Во-вторых – полученные таким способом полимеры имели более высокие значение молекулярной массы. И наконец третье – температура размягчения данных продуктов была ниже по сравнению с полученными по другим способами. Отдельного внимания заслуживает второй способ. В ходе реакции (1) на Рис. 19 образуется борная кислота, способная реагировать с силанольными (реакция 2) и хлорсилильными (реакция 3) группами с образованием SiO-B связей.



**Рисунок 19:** Взаимодействие борной кислоты с силанольными и хлорсилильными группами

Присутствие таких связей сильно сказывается на термической стабильности полимера в состав которых они входят. Так, термостабильность полученных по этому способу продуктов была на 40-100 °С выше по сравнению с ПФС синтезированными двумя другими способами.

Полученные по третьему способу полимеры были полностью или частично сшитыми. Это логично, учитывая, что выделяющийся в ходе реакции **HCl** не подвергался нейтрализации. Анализ растворимой части продуктов показал, что все они имеют широкое молекулярное массовое распределение и ММ – 1200-3200.

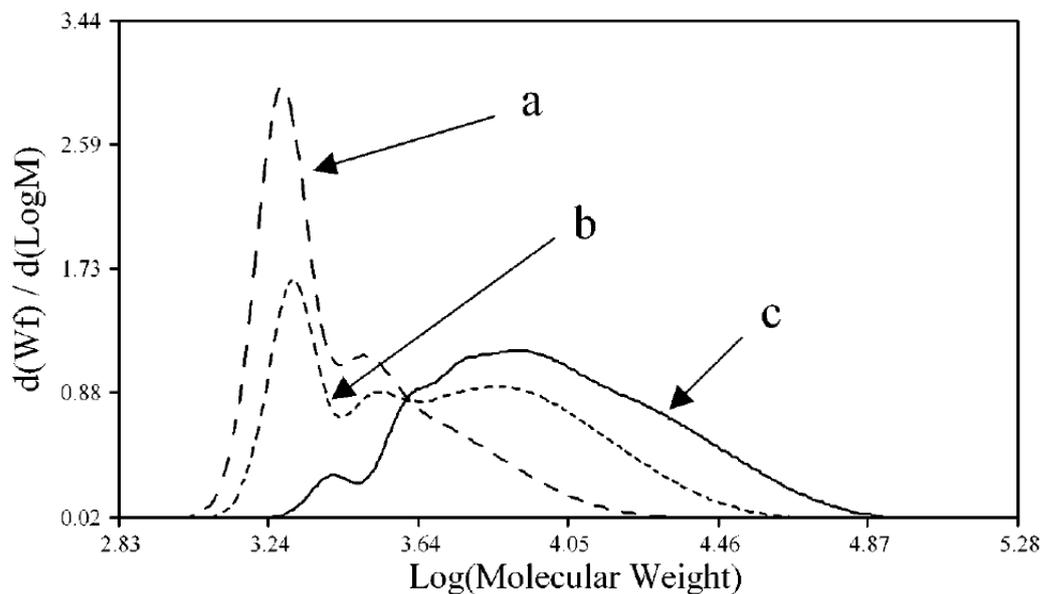
На основе данных  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР и ИК – спектроскопии, а также гель-проникающей хроматографии (ГПХ) авторы заключают, что все полученные ПФС имеют полиэдрическую или лестничную структуру. При этом все продукты содержат в своем составе низкомолекулярные циклические компоненты и 1 - 4% остаточных **Si-OH** групп. Видимо авторы подразумевают, что все полученные ими продукты имеют в своем составе и полиэдрические и лестничные компоненты, а также смешанные дефектные структуры.

Во всех случаях были получены термостойкие (температура 5% массовых потерь 410-480 °C) аморфные смолы с молекулярными массами, не превышающими 7000. В отличие от жестких лестничных структур, описанные материалы обладали сравнительно низкими температурами стеклования и размягчения – 100 и 250 °C соответственно, что, как уже было сказано выше, делает их перспективными термопластами.

Еще одним примером получения интересных с практической точки зрения полифенилсилсесквиоксанов является золь-гель процесс. Авторам работ [94–96] удалось получить термопластические и терморезистивные сферические частицы путем двухстадийного кислотного/основного гидролиза фенилтриэтоксисилана. Из данных дифракции рентгеновского излучения и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР – спектроскопии авторы заключают, что структура полученного полифенилсилсесквиоксана близка к лестничной. Трудно представить, что стержневидные лестничные структуры способны образовывать сферические частицы. Возможно к такому выводу авторы приходят, исходя из отсутствия силанольных групп в продукте, а также данных рентгеновского рассеяния, согласующимися с данными других исследователей, получающих лестничные ПФС направленным синтезом.

John H. Harreld с сотр. [97] установил, что варьируя природу основания и pH среды можно значительно влиять на молекулярно-массовые характеристики и структуру продуктов гидролиза

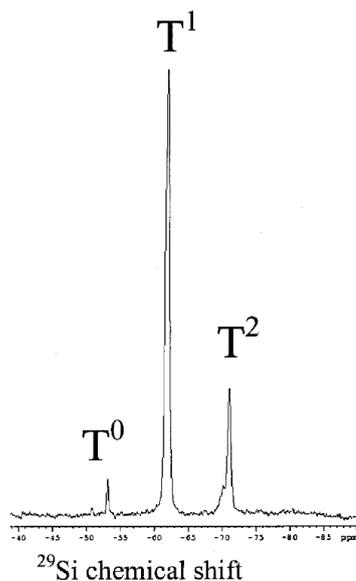
фенилтриэтоксисилана. Так, используя  $\text{Me}_4\text{NOH}$ , октиламин или их смесь, можно регулировать молекулярную массу полученного полимера в широком диапазоне (Рис. 20):



**Рисунок 20:** Молекулярно-массовое распределение продуктов основного гидролиза фенилтриэтоксисилана, (a) – в качестве катализатора использовался  $\text{Me}_4\text{NOH}$ , (b) смесь  $\text{Me}_4\text{NOH}$  с октиламином и (c) – октиламин.

Примечательно, что основную часть полимера, полученного по способу (a), составлял  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$ . Оставшаяся часть, по мнению авторов, представляет собой недоконденсированные полиэдрические соединения.

Не менее впечатляющих результатов удалось добиться при двухступенчатом кислотном/основном гидролизе. Полученный на первой стадии преполимер представлял собой смесь, содержащую в своем составе по данным  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (Рис. 21) в основном T1 ( $\text{PhSi}(\text{OH})_2\text{O}$ ) - звенья, а также небольшую часть T2 ( $\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_2$ ) - звеньев и исходного мономера T0.



**Рисунок 21:**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектр преполимера, полученного кислым гидролизом фенилтриэтоксисилана

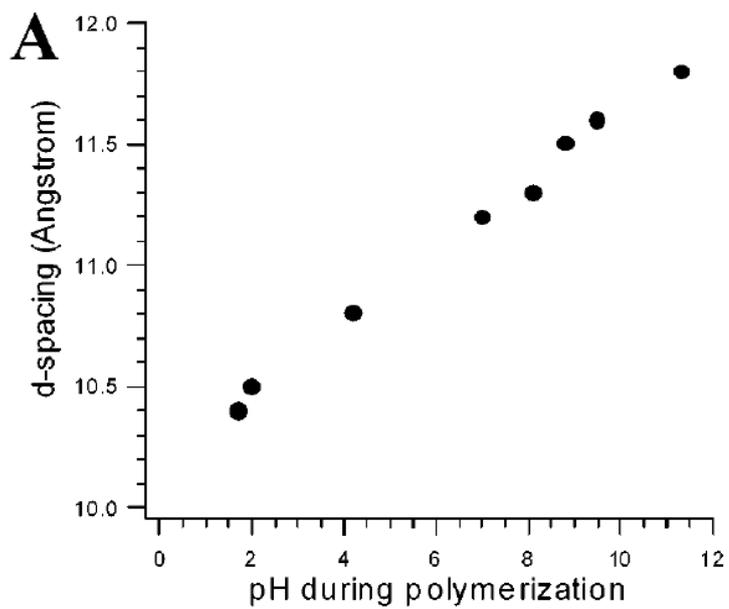
На следующей стадии к полученному раствору добавляли основание (октиламин или диметилоктиламин) до достижения нужного значения pH. Результаты экспериментов представлены в Таблице 1:

**Таблица 1:** Зависимость  $M_w$  и PD (индекс полидисперсности) от pH при использовании диметилоктиламина и октиламина в качестве основания

sample	pH	$M_w$ (amu)	PD	sample	pH	$M_w$ (amu)	PD
DMOA1	1.7	1780	1.1	OA1	1.7	1780	1.1
DMOA2	2.0	2360	1.3	OA2	4.2	4410	1.5
DMOA3	7.0	273000	31	OA3	8.1	13700	2.5
DMOA4	8.8	120000	12	OA4	10.8	14600	2.0
DMOA5	9.5	10200	1.9	OA5	11.3	14900	1.9

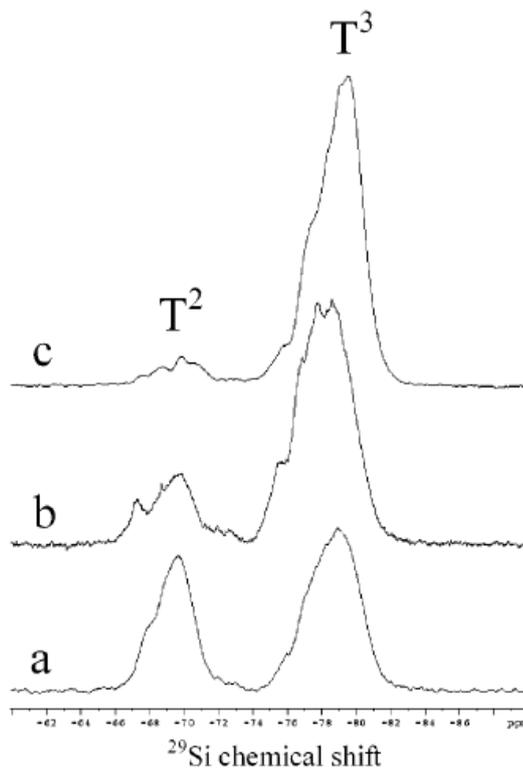
Из таблицы видно, что молекулярно-массовые характеристики сильно зависят от pH среды и выбранного основания.

Исследования полученных образцов методом рентгеновской дифракции показали линейную зависимость межмолекулярного расстояния от роста pH (Рис. 22).



**Рисунок 22:** Зависимость межмолекулярного расстояния  $d$  от pH – среды.

Эти данные коррелируют с исчезновением сигналов ( $\text{PhSi}(\text{OH})\text{O}_2$ ) в  $^{29}\text{Si}$  ЯМР – спектре продуктов (Рис. 23):

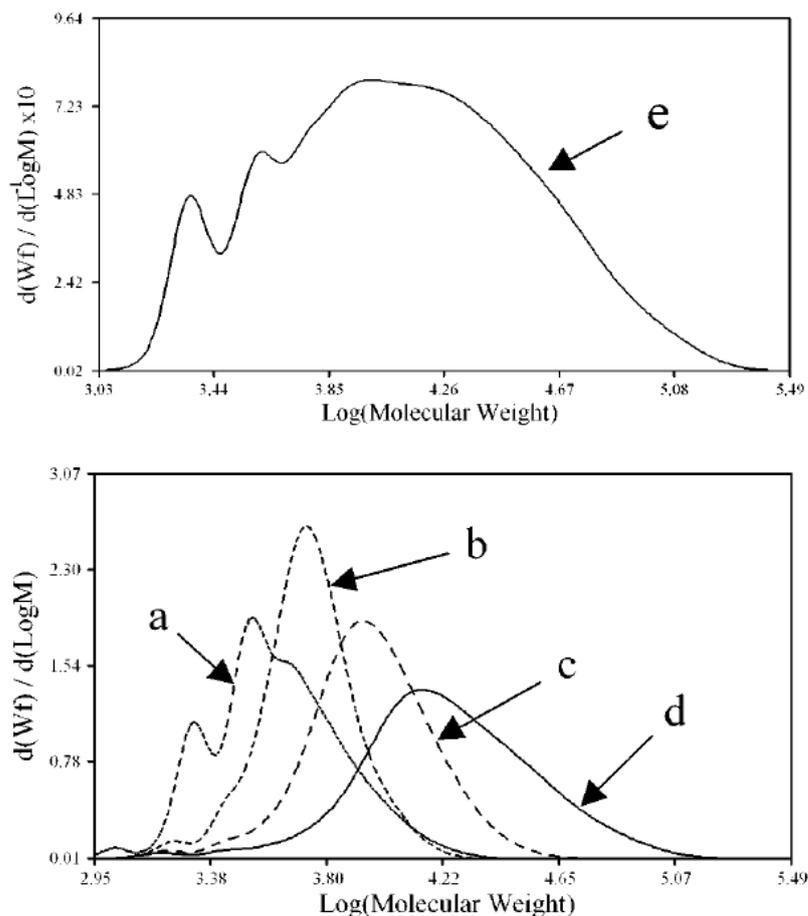


**Рисунок 23:**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектр полифенилсилсесквиоксана полученного при рН (a) 4.2 (b) 8.1 (c) 11.3.

Авторы дают два возможных объяснения такой зависимости: 1) полимер состоит из соединенных циклических фрагментов; тогда логично, что уменьшение числа силанольных групп, т.е. их доконденсация, приводит к увеличению расстояния между цепями; 2) наличие различных конформаций при различном рН приводит к различной упаковке цепей.

Анализ фракций полифенилсилсесквиоксана (Рис. 24 a-d), полученного из преполимера при рН = 10 с октиламином в качестве основания, показал, что межцепное расстояние  $d$  увеличивается с увеличением молекулярной массы фракции (от 4,9 до 25 Å). По всей видимости, это связано с упорядочиванием структуры с ростом  $M_w$ . При этом параметр  $d$  для нефракционированного полимера (Рис. 24 (e)) равен 11,5-11,8 Å, что соответствует среднему значению. Этот факт говорит о сложном составе полифенилсилсесквиоксановой смолы. Малое значение  $d$ , а также  $[\text{PhSiO}_{1,5}]_{12}$ , выделенный из низкомолекулярного

полифенилсилсесквиоксана, говорит о том, что фракции с низким Mw представляют собой смесь полиэдрических соединений и их «незавершённых» полупродуктов, имеющих значительное количество силанольных групп. В тоже время большое расстояние между цепями для высокомолекулярных фракций скорее соответствует лестничной структуре.

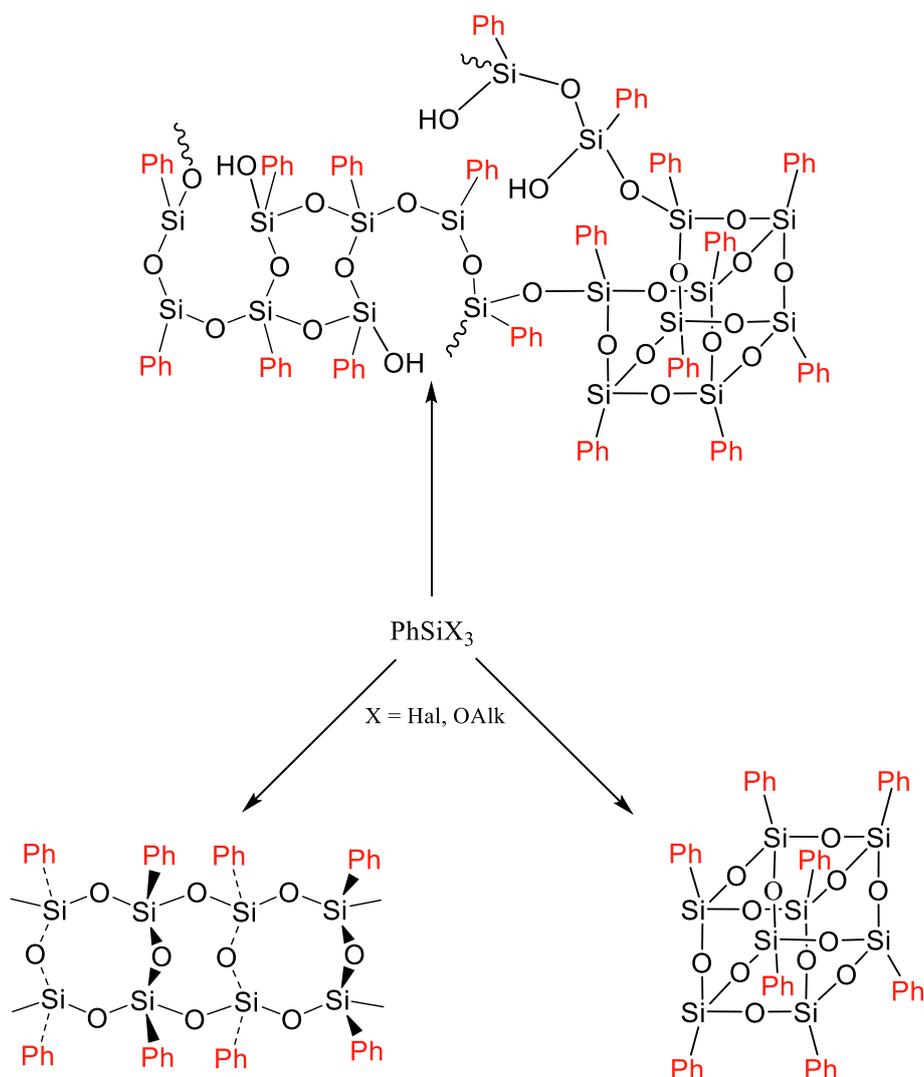


**Рисунок 24:** Молекулярно-массовое распределение фракций полифенилсилсесквиоксана (a-d) и (e) не фракционированный полимер.

Таким образом можно сделать вывод, что полифенилсилсесквиоксаны, полученные в ходе каталитического гидролиза  $\text{PhSiX}_3$  - мономера, являются промежуточным случаем между полиэдрическими и лестничными соединениями этого типа.

Подводя итог главы, посвященной полифенилсилсесквиоксанам, можно сделать несколько важных выводов:

- 1) Условия синтеза, такие как температура, концентрация реагентов, рН среды, природа катализатора оказывают сильное влияние на свойства полученного полимера.
- 2) Такое различие напрямую связано со структурой образующихся продуктов.
- 3) По своей структуре полифенилсилсесквиоксаны бывают полиэдрическими, лестничными или статистическими (Рис. 25), при этом статистические полифенилсилсесквиоксаны имеют в своем составе и тот и другой тип молекул.



**Рисунок 25:** Типы полифенилсилсесквиоксанов

- 4) Структура всех типов полифенилсилсесквиоксанов имеет полициклическое строение. Это говорит о термодинамической выгодности процесса циклизации для этих соединений.

Таким образом, повышенное внимание ученых к ПФС в последние 10 лет обусловлено как практическим, так и фундаментальным интересом к таким структурам. Возможность регулирования свойств полимера в сочетании со всеми достоинствами присущими ПФС, важно прежде всего с практической точки зрения. В тоже время получение регулярных соединений, таких как лестничные и полиэдрические ПФС дает возможность фундаментального исследования взаимосвязи структуры и свойств полимеров.

Учитывая все вышеизложенные выводы, а также все достоинства полифенилсилсесквиоксанов, можно сформулировать вопрос: возможно ли получить фенилсилсесквиоксан ациклического строения и, что самое главное, как это скажется на его свойствах?

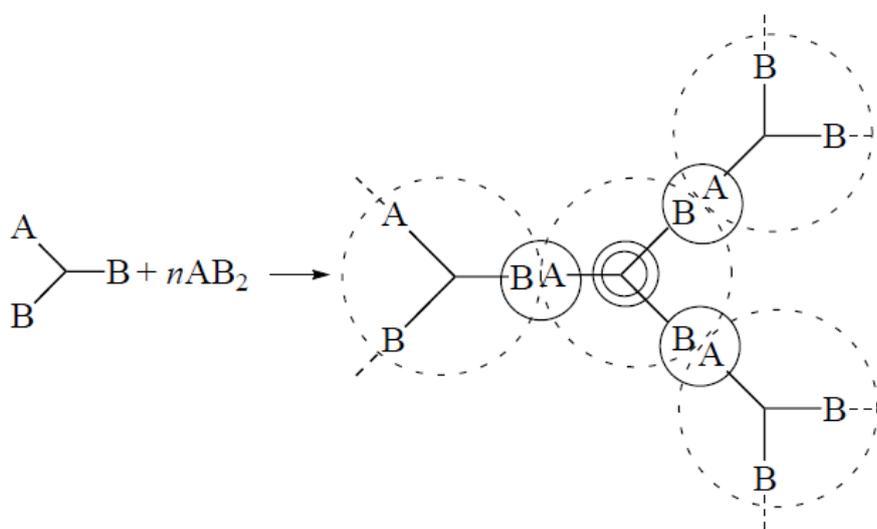
Среди таких ациклических объектов одними из наиболее интересных являются сверхразветвленные полимеры. Получение сверхразветвленного ПФС позволит расширить область их применения и вместе с этим проследить, как изменение структуры скажется на их свойствах.

### **2.3 Получение органосилоксановых сверхразветвленных полимеров**

Сверхразветвленные полимеры все больше привлекают внимание ученых. Такой интерес обусловлен их необычной архитектурой и, как следствие, комплексом уникальных свойств: высокой растворимостью, аномально низкой вязкостью растворов, малой зависимостью гидродинамического радиуса от молекулярной массы, высокой концентрацией функциональных групп на периферии, способностью к инкапсулированию гостевых молекул [98]. Эти качества обуславливают область их применения в качестве оптоволоконных материалов,

контейнеров для различных веществ, катализаторов, наносторительных блоков и мембран [1]. Кроме того, возможность проведения полимер-аналогичных превращений по периферийным функциональным группам позволяет придать этим полимерам практически любые желаемые свойства.

Как известно [99], данный тип полимеров получается при взаимодействии мономеров  $AB_2$  - типа, где функциональная группа А способна реагировать только с функциональной группой В (Рис.26)



**Рисунок 26:** Общая схема получения сверхразветвленных полимеров.

Важным параметром оценки сверхразветвленных полимеров является их степень ветвления **DB** (Degree of branching) [100–102]. Эта характеристика определяет такие параметры, как температура стеклования, механическая прочность, вязкость растворов и расплавов, способность к инкапсулированию мономерных соединений. Количественно степень ветвления полимера определяют, как отношение суммы «идеальных» дендритных и концевых звеньев к общему числу звеньев в полимере. Для структуры дендримера степень ветвления равна 1, для более дефектных сверхразветвленных структур это значение обычно лежит в пределах от 0,35 до 0,7

Известно большое число мономеров, использующихся для синтеза сверхразветвленных полимеров, однако примеров синтеза сверхразветвленных силоксановых полимеров (СРПС) не так много. Далее в обзоре будут рассмотрены основные способы их получения.

### 2.3.1. Способы получения силоксановых сверхразветвленных полимеров

Как уже говорилось выше, одним из главных условий получения сверхразветвленной структуры является наличие у мономера двух типов функциональных групп: реагирующих гетерофункционально между собой, но не реагирующих (или плохо реагирующих) гомофункционально. Среди ряда функциональных групп при атоме кремния, таким условиям соответствуют следующие пары:

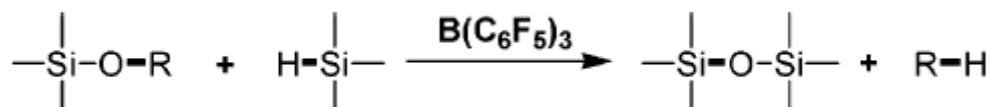
- 1)  $-Cl$  и  $-OH$
- 2)  $-Cl$  и  $-OAlk$
- 3)  $-OAlk$  и  $-OH$
- 4)  $-OAlk$  и  $-H$

Два первых варианта едва ли подходят для получения целевого продукта. Связано это, в первую очередь, с тем, что такие функциональные группы очень сложно сочетать в одном мономере. В тоже время, третий и четвертый варианты вполне реальны. При этом последний вариант представляется наиболее привлекательным, т.к. существует множество мономеров, имеющих в своем составе как алкокси-, так и гидридную функцию. Реакция этих групп была открыта относительно недавно и носит название реакции Пирса-Рубинштейна [103].

#### 2.3.1.1 Получение силоксановых сверхразветвленных полимеров реакцией Пирса-Рубинштейна

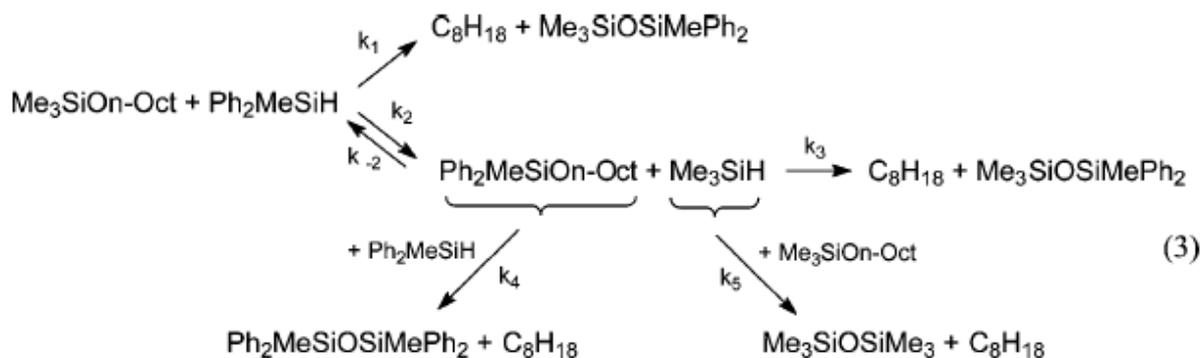
Реакция начинается с поляризации связи **Si-H** благодаря образованию комплекса с кислотой Льюиса  $B(C_6F_5)_3$ , и последующим

взаимодействия этого комплекса с алкокси-группой. В результате реакции образуется силоксановая связь и соответствующий алкан (Рис. 27):



**Рисунок 27:** Схема реакции Пирса-Рубинштейна

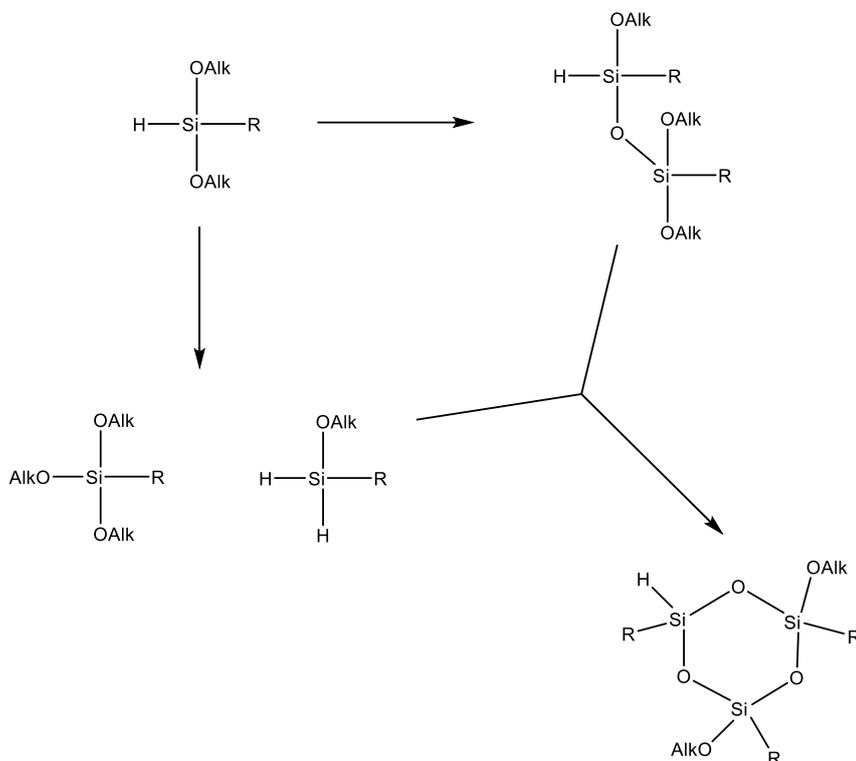
Несмотря на всю привлекательность данного процесса, в литературе имеется всего лишь один пример применения реакции Пирса-Рубинштейна на мономере, содержащем оба типа функциональных групп при атоме кремния [104]. В работе рассматривается конденсация мономера АБ<sub>2</sub> – типа, в роли которого выступает **MeSiH(OMe)<sub>2</sub>**. В других немногочисленных работах, посвященных получению высокоразветвленных силоксановых полимеров, авторы используют два мономера: **(Me<sub>2</sub>HSi)<sub>2</sub>O** и **Si(OR)<sub>4</sub>**. [105,106] Возможной причиной такого положения дел являются побочные процессы, протекающие параллельно основной реакции. Главным таким процессом является обмен функциональных групп между силанами Рис. 28 [107].



**Рисунок 28:** Побочные процессы в реакции Пирса-Рубинштейна

Важно отметить, что даже при взаимодействии двух монофункциональных органосиланов возможно образование двух новых побочных продуктов. Не трудно представить, что наличие большего числа функциональных групп, усложнит ситуацию многократно. Например,

используя в качестве реагента  $\text{RSiH(OAlk)}_2$ , вполне реальной становится реакция циклообразования (Рис. 29):



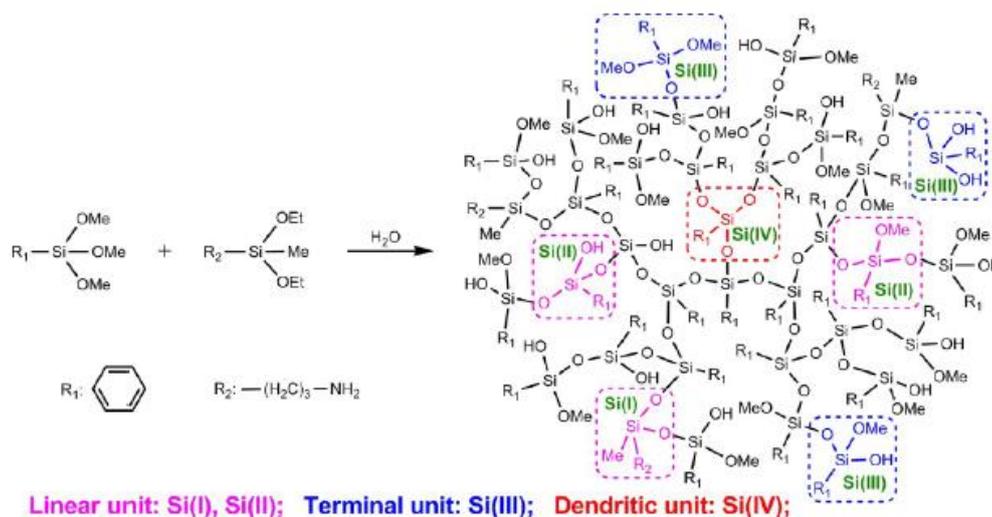
**Рисунок 29:** Возможные побочные процессы циклизации в реакции мономера  $\text{AB}_2$ - типа по Пирсу-Рубенштейну

Из рисунка видно, что в ходе диспропорционирования образуются два новых мономера, и при этом оба не отвечают условию Флори. В идеальном случае сверхразветвленный полимер может содержать только один цикл. В результате же образования побочных продуктов в реакции Пирса-Рубинштейна число циклов будет значительно выше и это едва ли поддается регулированию.

Из этого можно сделать вывод, что несмотря на всю привлекательность этой схемы, побочные реакции диспропорционирования делают реакцию Пирса – Рубинштейна едва ли пригодной для синтеза СРПС.

### 2.3.1.2 Получение СРПС путем гидролитической поликонденсации

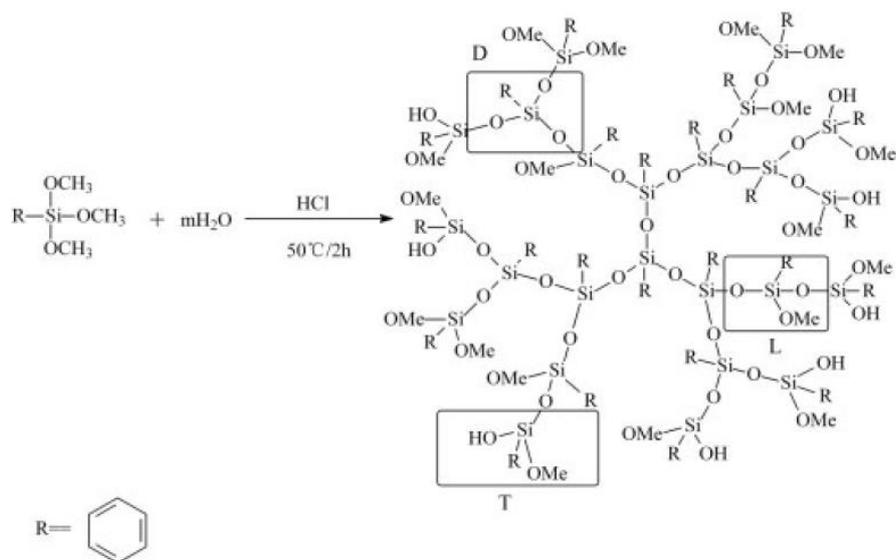
Другой метод получения сверхразветвленного полисилоксана, заключается в простом гидролизе триалкоксисилановых мономеров. В работе [108] в качестве таких мономеров использовались фенилтриметоксисилан и  $\gamma$ -аминопропилметилдиэтоксисилан Рис. 30.



**Рисунок 30:** Схема синтеза СРПС методом гидролитической поликонденсации

Такой подход настолько же привлекательный, насколько и спорный. Во-первых, используются мономеры, не удовлетворяющие условию Флори [99], т.к. они не являются мономерами  $AB_2$  - типа. Во вторых, наличие amino-группы говорит о основном катализе процесса гетерофункциональной конденсации, что, как правило, приводит к плотной полициклической структуре [109]. Наконец, продукт реакции содержит в своей структуре два типа функциональных групп **Si-OH** и **Si-OMe**, способных реагировать между собой. Это может приводить к изменению структуры полимера со временем, и, как следствие, его свойств, а также усложняет его дальнейшую модификацию.

Похожим способом был получен сверхразветвленный полифенилсилсесквиоксан [110]. Фенилтриметоксисилан подвергали гидролитической поликонденсации в кислых условия Рис. 31:



**Рисунок 31:** Схема синтеза фенилсилсесквиоксанового сверхразветвленного полимера

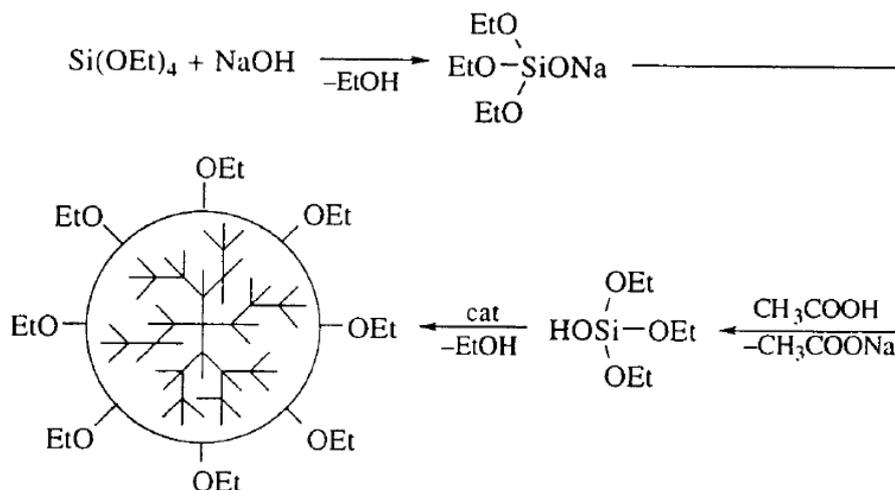
При этом авторы не указывают соотношение ФТМОС/Н<sub>2</sub>О/НСl. Кроме того, после добавления соляной кислоты реакционную смесь нагревают до 50°С, что может приводить к гомофункциональной конденсации силанольных групп.

Таким образом, оба примера гидролитической поликонденсации соответствующих триалкоксисиланов едва ли могут претендовать на надежный способ получения СРПС. Приведенные доказательства, а также методики синтеза, оставляют определенные сомнения о структуре полученных продуктов. Это говорит о том, что авторы неправильно трактуют понятие сверхразветвленного полимера, возможно не делая различия между сверхразветвленными и высокоразветвленными системами [111].

### 2.3.1.3 Получение СРПС на основе мономеров АВ<sub>3</sub> - типа

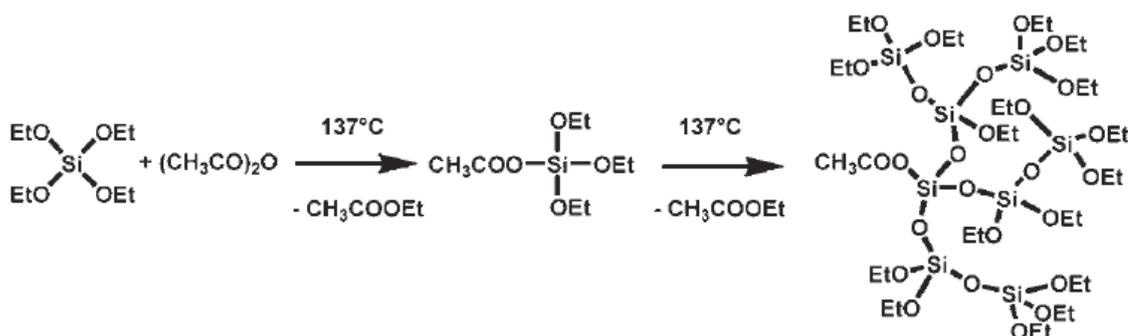
Еще один метод, основанный на гетерофункциональной конденсации **Si-OH** и **Si-OAlk** групп был развит в серии работ [112–114]. В качестве исходного соединения авторы использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), который в начале процесса подвергался реакции с гидроксидом натрия.

При этом селективно образовывался триэтоксисиланолят натрия. Нейтрализация силанолята, приводила к получению мономера АБ<sub>3</sub>-типа, в результате конденсации которого образуется сверхразветвленный полиэтоксисилоксан (СРПЭОС) (Рис. 32):



**Рисунок 32:** Схема синтеза СР-полиэтоксисилоксана из триэтоксисиланолята натрия

Полученные продукты – прозрачные слегка желтые жидкости были исследованы комплексом физико-химических методов:  $^1\text{H}$   $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектроскопия, ГПХ с двойной детекцией, MALDI-ToFF масс-спектрометрией, статическим светорассеянием и др. Было найдено, что выделенный полиэтоксисилоксан обладает сверхразветвленной структурой, которая содержит один цикл на 7 атомов кремния. При этом степень ветвления продукта достигала значения  $\text{DB} = 0,66$ . Молекулярная масса полиэтоксисилоксана составляла около 3000 а.е.м. Этот же продукт можно получить и другим способом, который заключается в получении ацетокситриэтоксисилана и его дальнейшей гетерофункциональной конденсации Рис. 33:



**Рисунок 33:** Схема синтеза CP-полиэтоксисилоксана из ацетокситриэтоксисилана

Как видно из рисунка, исходный мономер АБ<sub>3</sub> - типа образуется при взаимодействии с уксусным ангидридом. После этого конденсация проходит с параллельной отгонкой этилацетата. Несмотря на то, что CP-полиэтоксисилоксан получается в обоих способах, для решения наших задач более предпочтительным является первый. Это связано прежде всего со сложностью получения ацетокситриэтоксисилана, а также отсутствием в литературе примеров получения оргоацетоксидиалкоксисиланов в целом и фенилацетоксидиалкоксисилана в частности. Способ получения органодиалкоксисиланолятов натрия вполне можно назвать универсальным. В работе авторов [115] было получено множество органоалкоксисиланолятов натрия (Таблица 2):

**Таблица 2:** Полученные органоалкоксисиланоляты натрия:

Алкоксисилан	Выход соответствующего органоалкоксисиланолята, %
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$	94
$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	96
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	96
$\text{Me}(\text{Vin})\text{Si}(\text{OEt})_2$	86
$\text{VinSi}(\text{OEt})_3$	95
$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$	97
$\text{Me}(\text{Ph})\text{Si}(\text{OEt})_2$	95

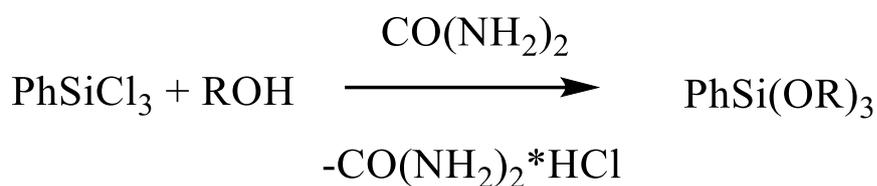
Из таблицы видно, что наряду с прочими был получен и фенилдиэтоксисиланолят натрия.

Таким образом, на сегодняшний день существует не так много методов получения силоксановых сверхразветвленных полимеров. Среди имеющихся можно выделить: конденсацию **Si-H** и **Si-OAlk** групп по реакции Пирса - Рубинштейна и два метода, заключающиеся в гетерофункциональной конденсации **Si-OH** и **Si-OAlk** или **OAc** групп. При этом, наиболее приемлемым является способ, заключающийся в нейтрализации алкоксисиланолята натрия и последующей гетерофункциональной конденсации силанольной и алкокси-групп. Это обусловлено несколькими причинами. Первая - большой выбор исходных органоалкоксисиланолятов натрия, включающий фенилдиэтоксисиланолят натрия. Второй – однозначность протекающей реакции, и как следствие единственный тип остаточных функциональных групп. И наконец третье – подробное исследование полученных полиэтоксисилоксанов, подтверждающее их сверхразветвленную структуру.

## 2.4 Получение фенилтриалкоксисилана

Как видно из вышесказанного, основными прекурсорами получения сверхразветвленных полисилоксанов являются соответствующие алкоксисиланы. Логично, что синтез сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана (СПФС) потребует успешных способов получения фенилтриалкоксисилана, отвечающих современным требованиям к химической технологии, учитывая прежде всего экологические.

На сегодняшний день существует несколько основных промышленных способов получения арилзамещенных алкоксисиланов. Среди них можно выделить два основных: этерификация соответствующего хлорсилана и магнийорганический синтез [116]. Первый способ заключается во взаимодействии алифатического спирта с фенилтрихлорсиланом в присутствии мочевины Рис.34:



**Рисунок 34:** Схема этерификации фенилтрихлорсилана

Получение же фенилтриалкоксисилана магнийорганическим синтезом подразумевает использование тетраалкоксисилана в качестве прекурсора Рис. 35:



**Рисунок. 35:** Схема синтеза фенилтриэтоксисилана реакцией Гриньяра

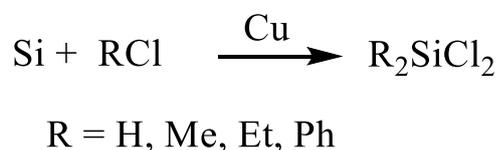
Большое достоинство этого способа заключается в том, что сам тетраалкоксисилан, будучи эфиром, является эффективным растворителем реакции Гриньяра [117]. Это позволяет проводить данный процесс без использования легко летучих пожароопасных эфирных растворителей.

Еще одним плюсом является меньшая реакционная способность **Si-OR** групп, в сравнении с **Si-Cl** по отношению к реактиву Гриньяра [118]. Это позволяет легче контролировать ход процесса, а также уменьшает вероятность получения дизамещенного продукта. В промышленности данный процесс был реализован для получения смолы Ф-9, непосредственно из продуктов реакции Гриньяра без промежуточного выделения ФТЭОС [116]. Так же велись разработки непрерывного варианта проведения реакции Гриньяра [119].

Однако используемый в реакции Гриньяра тетраалкоксисилан получается путем этерификации тетрахлорида кремния **SiCl<sub>4</sub>**. Использование данного реагента является крайне экономически и экологически невыгодным. Существует и другой путь получения тетраалкоксисилана. Этот путь заключается в прямом синтезе тетраалкоксисилана из металлического кремния и соответствующего спирта. Далее в обзоре будет представлено более подробное рассмотрение этого способа, а также проблем, связанных с ним.

## 2.5. Прямой синтез алкоксисиланов

В 40-х годах открытие прямого синтеза хлорсиланов позволило вывести производство силиконовой продукции на принципиально новый уровень Рис. 36 [120]:



**Рисунок 36:** Схема прямого синтеза органохлорсиланов

С тех пор требования к промышленному производству, прежде всего экологические, сильно изменились. В связи с этим ведутся активные поиски альтернатив использованию хлорсиланов. Такой альтернативой могли бы стать алкоксисиланы, гидролиз которых также приводит к

получению кремнийорганических полимеров [121–123]. Таким образом, прямой синтез эфиров ортокремниевой кислоты мог бы решить ряд существенных проблем. Во-первых, получаемые смеси алкоксисиланов значительно легче фракционируются по сравнению с аналогичными хлорсиланами, что безусловно гораздо более выгодно с экономической точки зрения. Во-вторых, алкоксисиланы гораздо менее реакционноспособные соединения, что облегчает их хранение и транспортировку. И наконец в-третьих, при их гидролизе выделяется алифатический спирт, а не соляная кислота, как в случае хлорсиланов. Это позволяет отказаться от использования дорогостоящего антикоррозийного оборудования, а также значительно снижает экологическую нагрузку на окружающую среду. Все эти доводы говорят о том, что разработка эффективных методов синтеза алкоксисиланов позволила бы совершить значительный прорыв в химии силиконов, сравнимый с успехом 40-х годов.

На сегодняшний день прямой синтез органоалкоксисиланов Рис. 37 является приоритетной задачей исследований в этой области. Однако при достаточно большом количестве исследовательских работ в этом направлении каких-то серьёзных достижений на данный момент практически нет. Вероятно, это в первую очередь связано со значительно меньшей реакционной способностью простых эфиров по сравнению с органогалогенидами, используемыми в прямом синтезе хлорсиланов (см. Рис 36)



**Рисунок 37:** Прямой синтез органоалкоксисиланов.

С другой стороны, получение три- и тетраалкоксисиланов путем взаимодействия кремния со спиртом (Рис. 38) является достаточно

исследованным процессом. При этом тетраалкоксисилан, как уже было сказано выше, является прекурсором получения фенилтриалкоксисилана.

Процесс протекает при температурах 200 - 350 °С. В качестве катализатора используется медь или её соединения. Наиболее часто используемые спирты - метанол и этанол.



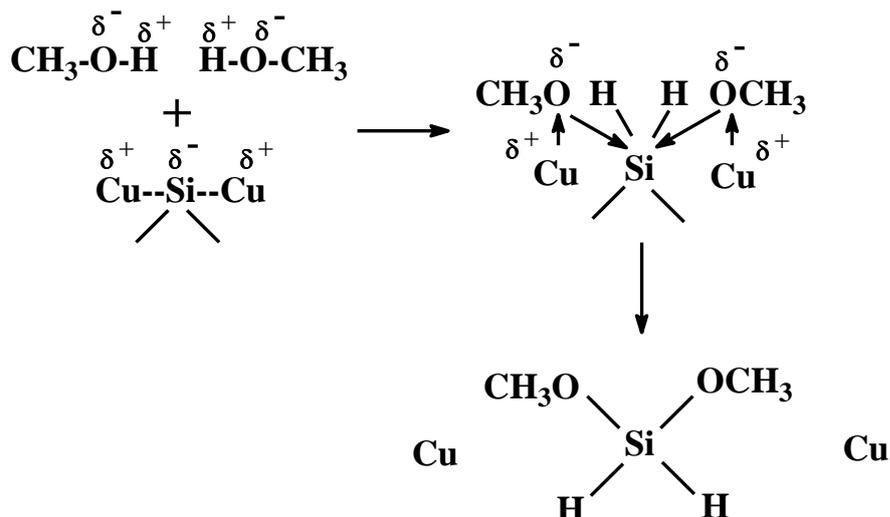
**Рисунок 38:** Схема прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов

Тем не менее данный процесс все еще оставляет много вопросов, которые, по всей видимости, не позволяют внедрить его в промышленность в данный момент. Далее в обзоре рассмотрены основные причины такой неоднозначности прямого синтеза три- и тетраалкоксисиланов.

### 2.5.1 Механизм реакции прямого синтеза алкоксисиланов

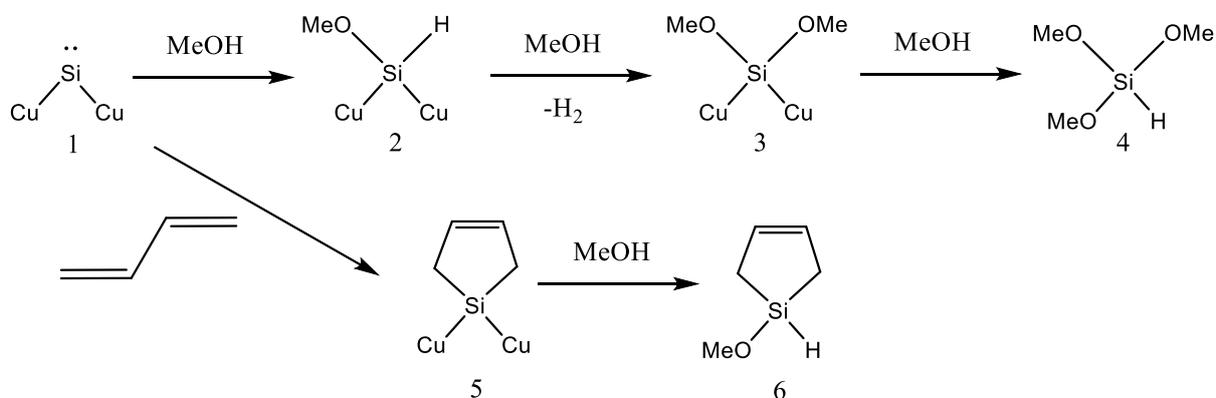
Глубокое понимание какой-либо реакции невозможно без установления её механизма, удовлетворяющего все экспериментальные данные. Это справедливо и для процесса прямого синтеза, как хлор-, так и алкоксисиланов. Несмотря на то, что эти реакции были открыты еще в середине прошлого века, точного механизма, удовлетворительно описывающего все стадии процесса, так и не было установлено.

Прямой синтез алкоксисиланов был открыт практически одновременно со своим хлорным аналогом [124]. Автор изобретения E. Rochow [125] в своей работе утверждает, что механизмы этих процессов должны быть во многом схожи и заключаются в поляризации органической компоненты (в случае алкоксисиланов это спирт) на кремний/медном активном центре с последующим отщеплением продуктов реакции (Рис 39):



**Рисунок 39:** Предположительный механизм прямого синтеза алкоксисиланов.

С тех пор ученые уделяли больше внимания механизму прямого синтеза хлорсиланов, что совсем не удивительно, так как в то время практическое значение этих, во многом схожих, процессов было несопоставимо. Тем не менее, в конце XX века появился ряд работ, посвященных механизму именно алкоксисиланового синтеза [126–128]. Эти исследования были просуммированы в работе [129], где авторы утверждают, что природа активных центров на поверхности кремний/медной контактной массы имеет силиленовую природу (1 на Рис. 40).



**Рисунок 40:** Силиленовый механизм процесса прямого синтеза

Этот активный центр реагирует с молекулой спирта с образованием промежуточного соединения **2**. Реакция со второй молекулой приводит к образованию интермедиата **3**, при этом выделяется газообразный водород. На заключительной стадии при взаимодействии третьей молекулы спирта образуется триалкоксисилан **4**.

Доказательством этого механизма является реакция с так называемыми «ловушками» карбенов и их аналогов. Использование бутадиена в качестве такой ловушки, в смеси с метанолом приводит к образованию циклического алкоксисилана **6** через интермедиат **5**.

Подобные работы проводились и для хлорсиланового синтеза [130–132], что говорит в пользу данного механизма. Несмотря на это выходы продуктов реакции с «ловушками» малы. Селективность по полученным органоалкоксисиланам колеблется от 3 до 33%. Этот факт оставляет все еще много вопросов относительно правильного механизма реакции.

Основная причина сложности определения механизма прямого синтеза – множество факторов, влияющих на ход самой реакции непосредственно.

Главные из таких факторов:

- 1) тип используемого кремния;
- 2) метод подготовки контактной массы;
- 3) тип и содержание используемого медного катализатора;
- 4) использование различных со-катализаторов;
- 5) способ проведения процесса;
- 6) температура проведения процесса.

Пункты с 1 по 3 можно отнести к подготовительной стадии, т.е. выбор исходных реагентов, а также их подготовка к реакции в различном соотношении. Пункты 5-6 относятся к ходу самого процесса, т.е. метод и температурный режим, в котором он проводится. Выделяется пункт 4. Его можно отнести и к первой и второй категории. Это связано с тем, что со-

катализаторы можно вводить как на стадии подготовки, т.е. добавлять их в контактную массу, так и непосредственно в ходе реакции.

Из сказанного понятно, что, меняя хотя бы один из этих пунктов, изменения затрагивают и все остальные. Так, например, исследуя влияние содержания катализатора на основные характеристики процесса (такие как скорость реакции, конверсия кремния и селективность по продуктам) нужно оставлять все остальные одинаковыми. При изменении, допустим, типа используемого кремния, все приходится начинать сначала.

Таким образом, процесс прямого синтеза хлор- и алкоксисиланов является весьма сложным. Несмотря на имеющиеся работы по исследованию механизма этой реакции, однозначного понимания его на сегодняшний день нет. Связанно это, прежде всего, с многочисленными факторами, оказывающими влияние на ход реакции и как следствие осложняющих её понимание.

Еще одним весомым обстоятельством, влияющим на усилия работающих в данной области, не упомянутым раньше, является принципиальная прикладная значимость прямого синтеза для химии силиконов, что заставляет исследователей защищать свою работу патентованием, далеко не всегда раскрывающим подробности полученных результатов. Это не может не сказаться на темпах развития знаний о данном процессе, так как научным коллективам, решившим заняться этим вопросом, приходится начинать все практически с нуля.

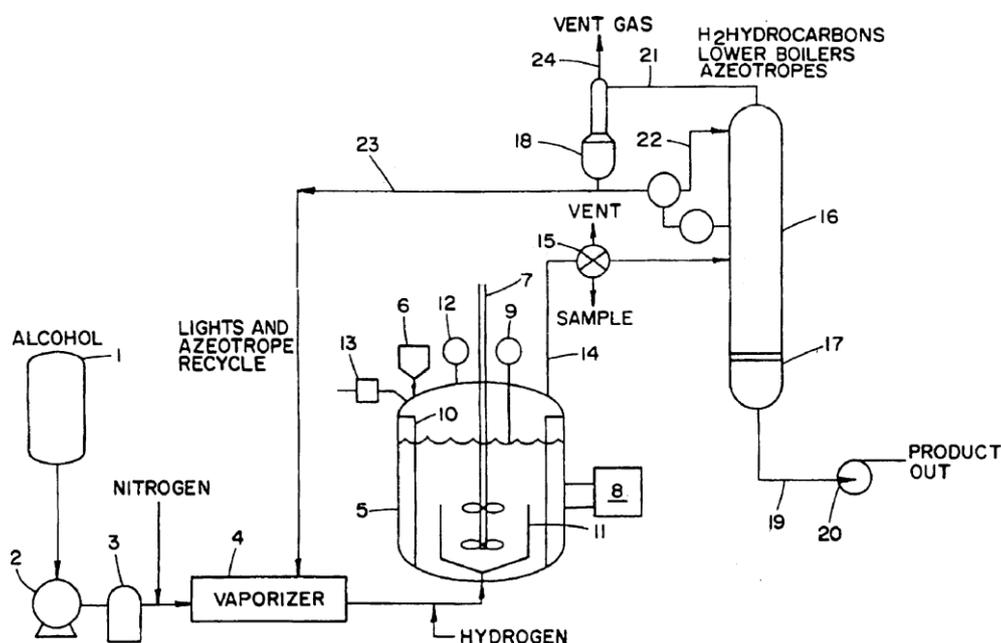
### **2.5.2 Способы проведения прямого синтеза**

Рассмотрение способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов наиболее ярко иллюстрирует сложную ситуацию, сложившуюся вокруг этого процесса.

Основные методы получения алкоксисиланов можно разделить на два типа: жидкофазный и газофазный. При этом в имеющейся литературе

наблюдается четкое разграничение между этими способами. Так, например, из 19 найденных в рецензируемых журналах публикаций [125–128,133–147], только 3 описывают жидкофазный вариант проведения синтеза. В тоже время в патентной литературе наблюдается обратная ситуация. Из 22 [148–170] найденных патентов, 16 приходится на жидкофазный способ, в 8 из которых приводится непосредственно технологическая схема процесса.

Так, например, в работе [163] авторы используют емкостной реактор **5** снабженный механической мешалкой **7** (Рис 41):



**Рисунок 41:** Технологическая схема жидкофазного процесса прямого синтеза алкоксисиланов.

Подача спирта осуществляется насосом **2** в испаритель **4**, после чего подается в нижнюю часть реактора **5**, содержащего контактную массу, диспергированную в высококипящем растворителе в присутствии поверхностно активных веществ (ПАВ), контролирующих пенообразование. Продукты реакции вместе с непрореагировавшим спиртом попадают в перегонную колонну **16**. Отделенный от смеси спирт вновь возвращается в реакцию. Принципиального отличия этой

технологической схемы от схем, представленных в других патентах нет. В качестве высококипящих растворителей, как правило, используются растворители торговых марок: Therminol 59, Therminol 60, Therminol 66, Dowtherm HT, Marlotherm S, Marlotherm L, представляющие из себя алкилированную ароматику. Само по себе присутствие растворителя значительно осложняет процесс получения алкоксисиланов, т.к. требуется регенерация последнего от побочно образующихся силикатных продуктов после проведения прямого синтеза [154,171]. Не облегчает задачу и необходимость введения ПАВ для контроля за пенообразованием. Все эти проблемы решаются при использовании газофазного способа проведения реакции. Результаты, полученные в работах, описывающих этот подход, не уступают, а часто и превосходят свой жидкофазный аналог. Тем не менее эти два метода едва ли поддаются корректному сравнению. Причиной тому, как уже было сказано, является множество факторов, оказывающих влияние на процесс прямого синтеза. Изменение одного влечет за собой изменение всего процесса. Из этого следует, что корректное сравнение двух основных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов требует постоянства прочих факторов.

Представляет интерес влияние на прямой синтез алкоксисиланов нетривиальных параметров, таких как повышенное давление и микроволновое излучение. Учитывая гетерогенность данного процесса, логично предположить, что повышение давления увеличит концентрацию газообразного прекурсора на поверхности контактной массы. Это должно по меньшей мере привести к возрастанию скорости реакции. Такое предположение находит подтверждение в работах [127,140]. Имеется и успешный опыт применения микроволнового излучения на прямой синтез алкоксисиланов [168]. Проведенные в таких условиях, эксперименты характеризуются высокой селективностью по триалкоксисилану и значительной степенью выработки кремния.

Из всего выше изложенного можно сделать вывод, что несмотря на значительные успехи в прямом синтезе три- и тетраалкоксисиланов способ его осуществления вызывает множество вопросов. Значительное число различных факторов, оказывающих влияние на ход этого процесса, приводит к противоречивой ситуации. Так, наиболее приближенным к промышленности является жидкофазный вариант проведения процесса. В тоже время результаты, полученные в работах, авторы которых отдают предпочтение газофазному методу, ничуть не уступают своему жидкофазному аналогу. При этом значительное упрощение процесса при проведении его без растворителя очевидно.

Таким образом логично сравнить между собой основные методы проведения прямого синтеза алкоксисиланов в рамках одной работы. Это позволит корректно, т.е. при прочих равных условиях, выявить наиболее перспективный из них. Основываясь на полученных данных можно будет отдать предпочтение способу, который в дальнейшем ляжет в основу бесхлорных методов получения кремнийорганических полимеров.

## 2.6 Выводы из литературного обзора

На основании литературного обзора можно сделать несколько основных выводов:

- 1) Полифенилсилсесквиоксаны – соединения, находящие широкое практическое применение благодаря комплексу полезных свойств. К основным из таких свойств относятся высокая термо- и термо-окислительная стабильность, высокие показатели преломления, радиационная стойкость.
- 2) Отличительной чертой ПФС является их склонность к образованию регулярных полициклических структур. При этом в зависимости от условий синтеза в предельных случаях можно получать как высокомолекулярные полимеры лестничного строения, так и олигомерные полиэдрические соединения. Эти соединения вызывают большой интерес у исследовательских групп всего мира, т.к. сравнение их между собой и с нерегулярными аналогами позволяет выявить корреляцию между структурой и свойствами продуктов.
- 3) Сверхразветвленные полимеры – современный и перспективный класс высокомолекулярных соединений, обладающий уникальными свойствами. Тем не менее существует не так много подходов синтеза силоксановых СРП. Среди имеющихся наиболее многообещающий вариант заключается в нейтрализации органодиалкоксисиланолятов натрия и последующей гетерофункциональной конденсацией алкокси- и силанольных групп. Основными достоинствами данного метода являются его универсальность и однозначность получаемых результатов по сравнению с другими вариантами синтеза, и это делает его перспективным способом получения новой формы

полифенилсилсесквиоксана ациклического строения. Синтез такого ПФС позволит достичь сразу двух целей: первая – сравнение ациклического ПФС с полициклическими аналогами – нетривиальная фундаментальная задача, позволяющая выявить корреляцию между структурой продуктов и их свойствами. Вторая же имеет прикладной характер, т.к. позволит расширить области применения ПФС за счет новых свойств ациклической формы.

4) Основным мономером для получения СРПФС является фенилтриалкоксисилан. Эффективное получение последнего возможно с использованием магнийорганического синтеза. Основным прекурсором фенилтриалкоксисилана в этой реакции является тетраалкоксисилан. К сожалению, в настоящее время получение последнего связано с этерификацией тетрахлорида кремния. Этот весьма неэкономичный и неэкологичный метод может быть успешно заменен получением тетраалкоксисилана прямой реакцией кремния со спиртом. Однако в литературе имеются явные противоречия при описании данного процесса. Большинство наиболее близких к промышленному производству примеров основаны на жидкофазном способе проведения прямого синтеза и защищены множеством патентов. В тоже время в реферируемой литературе имеются работы, авторы которых, используя газофазный вариант, получили результаты, которые не уступают своему жидкофазному аналогу. При этом очевидно, что использование высококипящего растворителя влечет за собой дополнительные трудности, такие как необходимость его регенерация, а также использования более сложной аппаратуры. Эти несоответствия вероятно связаны с большим числом факторов (чистота исходного кремния, выбор и содержание катализатора, условия подготовки контактной массы и пр.), оказывающих влияние на процесс прямого

синтеза алкоксисиланов. Все это делает выбор более подходящего для применения в промышленности метода весьма затруднительным. Таким образом, существует необходимость сопоставления способов проведения прямого синтеза при прочих равных условиях. Это обеспечит достоверность полученных данных и позволит сделать определенные выводы о применимости того или иного метода в условиях промышленного производства.

### 3 Обсуждение результатов.

Из литературного обзора следует, что синтез СРПФС является актуальной научной проблемой и его детальная разработка представляет интерес. В свете современной концепции бесхлорных методов синтеза силиконов [3] было необходимо проследить всю синтетическую цепочку, начиная от элементарного кремния и заканчивая получением СРПФС и их производных. В этой связи обсуждение результатов представлено в виде нескольких разделов, посвященных сравнительному анализу различных вариантов проведения бесхлорного прямого синтеза алкоксисиланов; методам получения алкоксинатровых солей и СРПФС на их основе; альтернативному способу получения СРПФС по реакции Пирса - Рубинштейна с использованием мономера  $AB_2$  – типа; синтезу наночастиц на основе СРПФС; иллюстрации вариантов их практического применения.

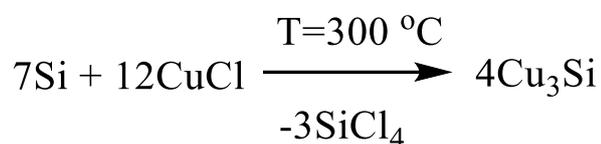
#### 3.1 Прямой синтез алкоксисиланов

Основываясь на выводах из литературного обзора было решено провести ряд сравнительных экспериментов по жидкофазному и газофазному методам прямого синтеза алкоксисиланов. При этом такие факторы, как тип используемого кремния и хлорида меди (I), а также способ их подготовки к реакции оставались неизменными. Для поиска эффективного метода прямого синтеза были исследованы нетривиальные пути его осуществления - вариант прямого синтеза при повышенном давлении и при действии УФ-излучения. Представлялся особенно интересным результат воздействия на реакцию УФ-волн, часто проявляющий активирующее влияние на процессы радикального характера. Результат использования такого типа электромагнитного излучения мог бы дать дополнительную информацию о механизме прямого синтеза алкоксисиланов. Сравнительный анализ полученных

данных позволит найти оптимальный путь получения тетраалкоксисилана – необходимого прекурсора для синтеза фенилтриалкоксисилана. В результате проделанной работы появится возможность разработки эффективного способа получения принципиально новой ациклической формы фенилсилсесквиоксана на базе мономерной платформы.

### 3.1.1 Подготовка контактной массы

Подготовка контактной массы для всех рассмотренных ниже способов проведения прямого синтеза осуществлялась в соответствии с данными работы [139]. Кремний предварительно обрабатывался водным раствором плавиковой кислоты с целью удаления тонкого оксидного слоя с его поверхности. После этого смесь кремния с хлоридом меди (I) в соотношении 5/1 помещали в стеклянную колбу и в токе аргона прогревали в течение 1 ч при температуре 300 °С. При этом протекает следующая реакция (Рис. 42):

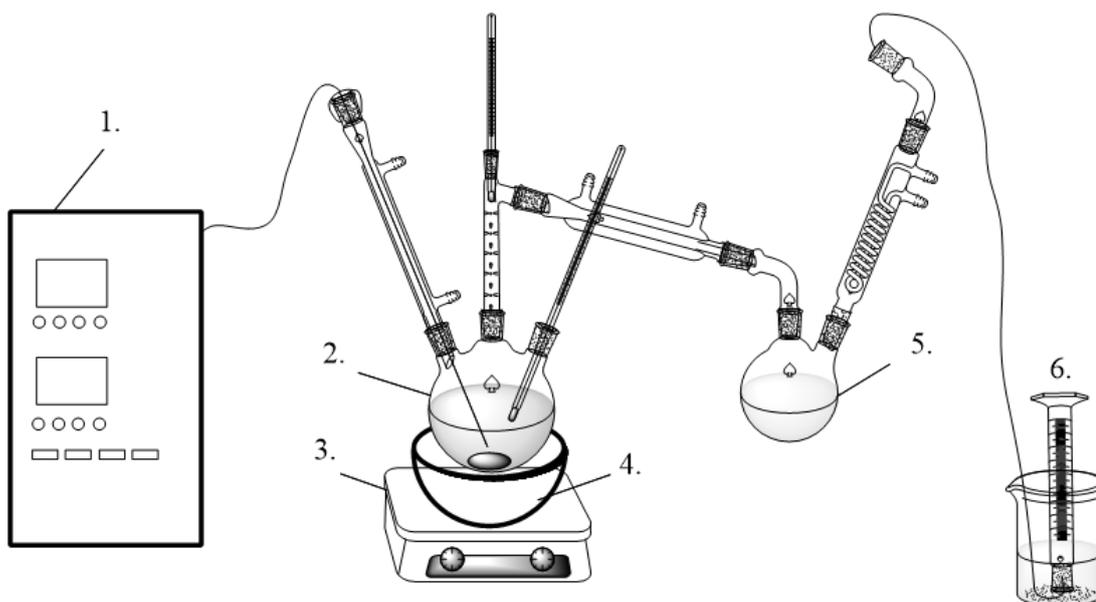


**Рисунок 42:** Схема реакции кремния с хлоридом меди (I)

Полученная таким образом контактная масса перемещалась в реактор любого из рассмотренных ниже типа.

### 3.1.2 Жидкофазный процесс

В жидкофазном варианте прямого синтеза алкоксисланов был проведен ряд экспериментов с целью выявления его характерных особенностей. Все опыты проводились на установке, представленной на Рис. 43:



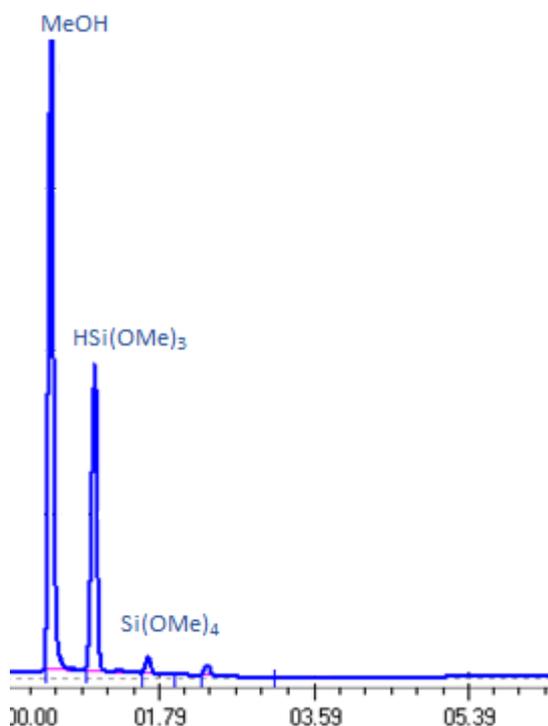
**Рисунок 43:** Схема установки для жидкофазного варианта проведения процесса, состоящая из насоса высокого давления(1), реактора (2), магнитной мешалки (3), колбонагревателя (4), приемника (5) и цилиндра для сбора выделившегося газа (6).

Спирт поступал в реактор 2, нагретый до 270 °С и содержащий диспергированную в высокотемпературном растворителе кремнемедную контактную массу, из насоса высокого давления 1 со скоростью 0,2 мл/мин. Летучие продукты реакции вместе с непрореагировавшим спиртом отгонялись и конденсировались в приемнике 5. Выделяющийся в процессе синтеза газ собирался в цилиндре 6. В соответствии со схемой реакции прямого синтеза (Рис. 44), выделяющийся газ – водород.



**Рисунок 44:** Схема реакции прямого синтеза алкоксисиланов

Полученные продукты анализировали методом ГЖХ (Рис.45):



**Рисунок 45:** Типичная хроматограмма продуктов прямого синтеза алкоксисиланов

Из ГЖХ-кривой следует, что основным продуктом реакции является триметоксисилан (ТрМОС) при незначительном присутствии тетраметоксисилана (ТМОС). Кроме этого в продуктах присутствует значительное количество непрореагировавшего спирта, около 70%. По всей видимости, это связано с тем, что попадающий в реактор спирт мгновенно испаряется и вместе с продуктами реакции конденсируется в приемнике. После реакции проводилась оценка основных параметров процесса, таких как конверсия кремния, селективность по  $\text{HSi(OAlk)}_3$  и скорость процесса. В ходе экспериментов было проверено три различных варианта высококипящих растворителей и два типа спирта. Результаты опытов представлены в Таблице 3:

**Таблица 3:** Результаты экспериментов с различными растворителями и спиртами

№	Растворитель	T <sub>процесса</sub> , С°	Спирт	Время реакции, ч	Конверсия по кремнию, %	Селективность по ТрМОС, %
1	НРЕОС	270	Метанол	-	-	-
2	Terminol 66	270	Метанол		51,8	96,1
		270	Этанол	6	-	-
3	Дизельное топливо	270	Метанол	3	60,3	94,1
			Этанол	4	12,6	99,0

Как видно из данных таблицы, использование сверхразветвлённого этилсиликата (1) результатов не дало. Это говорит о неэффективности использования полярных растворителей в процессе прямого синтеза. При проведении прямого синтеза в среде высококипящей фракции дизельного топлива (3) и наиболее часто используемого в литературе растворителя под торговой маркой Terminol 66 (2), представляющего из себя ароматические углеводороды с длинными алкильными заместителями, были получены сопоставимые результаты. Таким образом, процесс прямого взаимодействия кремния со спиртом склонен к протеканию в неполярной среде и совершенно не способен идти в среде полярного этилсиликата. В тоже время было установлено, что в дизельном топливе реакция протекает быстрее, чем в Terminol 66. В обоих случаях селективность по триалкоксисилану была высока и достигала значений практически 100%. Наиболее вероятное объяснение этому факту – короткое время контактирования спирта с контактной массой. Таким образом метанол или этанол просто не успевали взаимодействовать с ТрМОС в зоне реакции. Конверсия кремния была несколько лучше в дизельном топливе: 60,3%

против 51,8 в Terminol 66. Использование этилового спирта не дало хороших результатов. При использовании Terminol 66 реакция вообще не протекала. В среде тяжелой фракции дизельного топлива была достигнута высокая селективность по триэтоксисилану, однако конверсия кремния не превышала 13%.

Таким образом, в жидкофазном варианте проведения процесса прямого синтеза наиболее удовлетворительных результатов удастся достичь, используя в качестве спирта метанол и высокипящую фракцию дизельного топлива в качестве растворителя. В этом случае селективность по триметоксисилану достигает практически 100%, а конверсия кремния 60,3%. Стоит отметить, что процесс не протекает в среде полярного этилсиликата.

Учитывая, что прямой синтез алкоксисиланов имеет прежде всего промышленное значение, было решено провести эксперимент по масштабированию этого процесса. Для решения этой задачи загрузка исходных компонентов была увеличена в 5 раз. Полученный результат не имел заметных отличий от обычного варианта. Конверсия по кремнию составила около 60%, при селективности по  $\text{HSi(OMe)}_3$  94%. Этот результат весьма важен для возможного использования методики в промышленности, т.к. увеличение масштаба процесса не ведет к изменениям его основных параметров.

Таким образом, к положительным моментам жидкофазного метода проведения прямого синтеза алкоксисиланов, можно отнести:

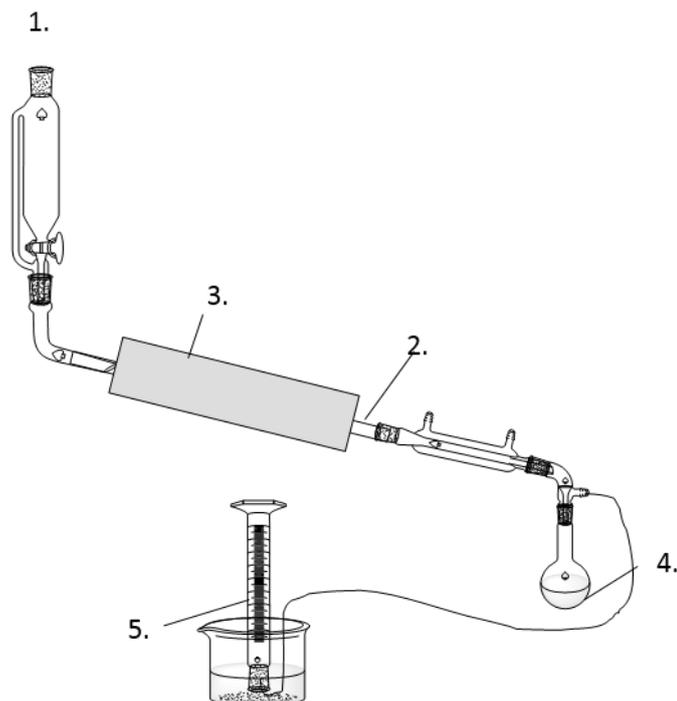
- 1) высокая селективностью по гидрид-содержащему продукту. Основной причиной этого, по всей видимости, является короткое время контактирования спирта с остальными компонентами реакционной смеси;
- 2) высокая конверсия кремния;
- 3) малая чувствительность процесса к масштабированию.

Тем не менее жидкофазный вариант имеет и серьёзные недостатки:

- 1) использование растворителя, которое налагает ограничения на максимальную температуру проведения процесса. Кроме того, не удастся избежать его присутствия среди продуктов реакции, что требует дополнительной очистки последних;
- 2) низкие значения конверсии спирта, что связано с малым временем его контактирования с реакционной смесью, и как следствие, низкой интенсивностью процесса.

### **3.1.3 Газофазный процесс**

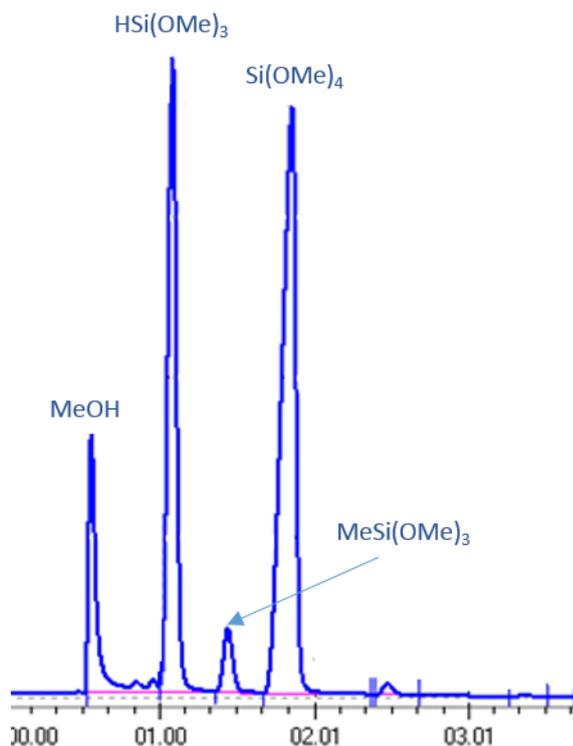
Для реализации этого способа нами была сконструирована установка, схематически изображенная на Рис. 46:



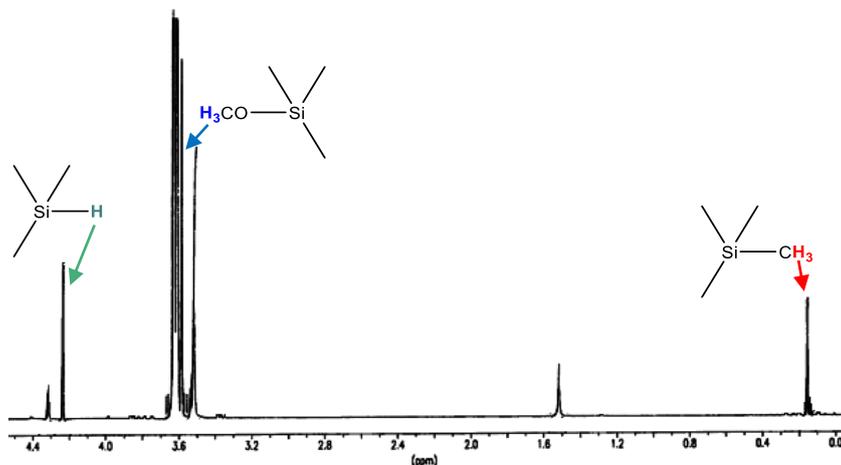
**Рисунок 46:** Схема установки для газофазного варианта проведения процесса, состоящая из капельной воронки (1), трубчатого реактора (2), печи (3), приемника (4) и цилиндра для сбора выделившегося газа (5)

Спирт поступал в трубчатый реактор **2**, нагретый печью **3** до 270 °С, из капельной воронки **1**. Продукты реакции конденсировались в приемнике **4**, а выделившийся газ в цилиндре **5**.

В целом процесс характеризуется гораздо большей интенсивностью, чем в жидкой фазе (1,5 ч вместо 3 - 4 ч). В первый час в продуктах реакции практически отсутствовал метанол. Затем скорость реакции постепенно снижалась до полной остановки. Анализ летучих продуктов методом ГЖХ, показал помимо стандартных три- и тетраметоксисилана наличие еще одного компонента (Рис. 47):



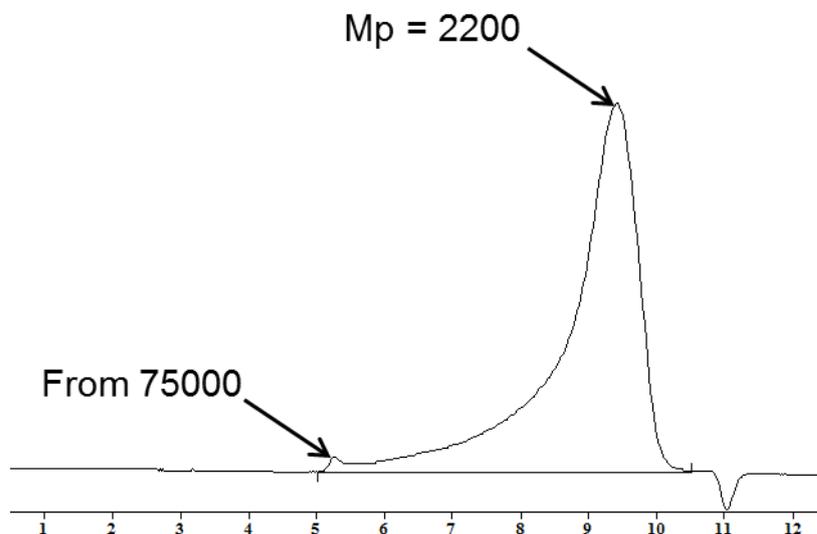
**Рисунок 47:** ГЖХ-кривая летучих продуктов реакции



**Рисунок 48:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продуктов реакции

Методом  $^1\text{H}$ -ЯМР (Рис. 48) спектроскопии и путем добавления реперного соединения к анализируемой смеси было установлено, что продуктом, содержащим протоны **Si-CH<sub>3</sub>**, является метилтриметоксисилан (МТМОС).

Анализ отработанной контактной массы показал наличие олигомерных продуктов (метилсиликатов), молекулярная масса которых достигала 75000 а.е.м. (Рис. 49)

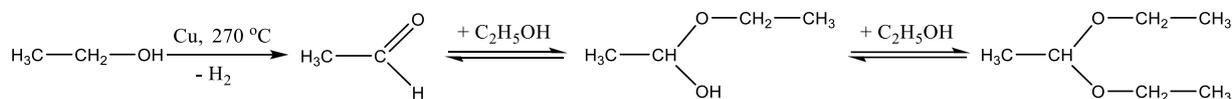


**Рисунок 49:** Кривая ГПХ олигомеров, отделенных от отработанной контактной массы.

Образование высокомолекулярных продуктов по всей видимости связано с выделением воды в результате дегидратации спирта. В пользу этого также говорит большое количество выделившихся газов (больше расчетного), которые помимо водорода, вероятно, содержат диметиловый эфир, являющийся продуктом этой реакции. Вероятно, присутствие диметилового эфира также определяло наличие **Si-C** связи.

Несмотря на важность получения три- и тетраалкоксисиланов, несомненно большее значение для химии силиконов имеют алкилсодержащие кремнийорганические мономеры. В связи с этим, а также оптимистичными результатами относительно образования **Si-C** связи, наряду со спиртами (метанол, этанол), были проверены и другие прекурсоры. В качестве таких прекурсоров был использован ряд соединений: метилацетат, анизол и ацетонитрил. К сожалению, использование трех последних не привело к требуемым результатам. В случае этанола также не удалось получить алкоксисиланы, в процессе

реакции происходило дегидрирование этилового спирта. Получившийся таким образом ацетальдегид далее реагировал с оставшимся этанолом, что приводило к образованию ацеталя и полуацеталя Рис. 50:



**Рисунок 50:** Схема последовательных реакций, протекающих в газофазном варианте реакции при использовании этанола.

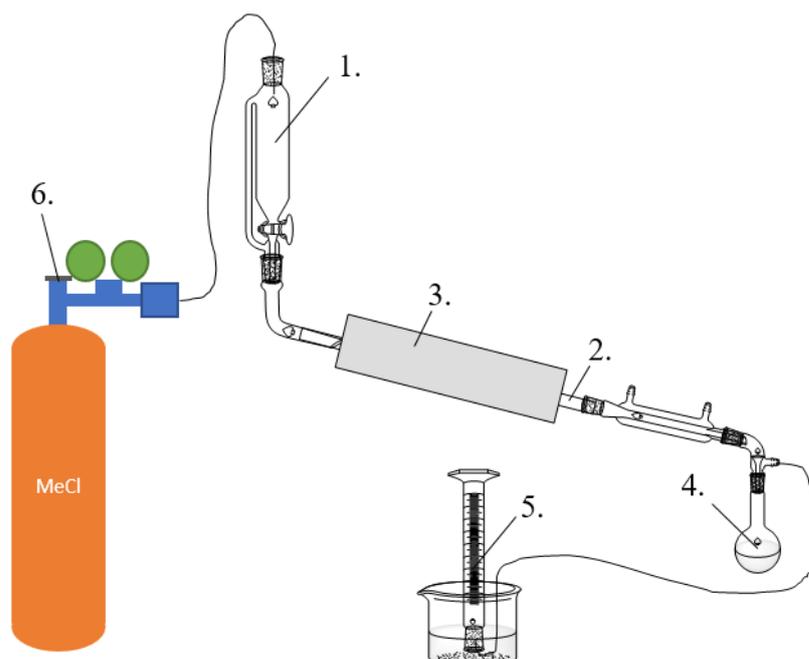
Изменение параметров процесса (температура, содержание катализатора) не привели к получению положительных результатов.

При использовании метанола удалось достичь 40% конверсии по кремнию (при расчете на летучие продукты по данным ГЖХ-анализа). Однако, как уже было сказано выше, в ходе процесса образуются высокомолекулярные соединения количеством 0,5 - 1 г на 5 г кремния, следовательно, это значение несколько занижено. Селективность реакции по  $\text{HSi}(\text{OMe})_3$  была невысока – около 15%. В реакционной смеси присутствовали тетраметоксисилан 70% и 10% различных летучих продуктов, включая метилтриметоксисилан.

### 3.1.4 Газофазный процесс с добавлением MeCl

Анализ литературных данных показывает, что добавление алкилхлоридов существенно сказывается на селективности процесса в сторону образования триалкоксисилана [136,166,172].

Для реализации такого подхода уже имеющаяся установка газофазного варианта, представленная выше (Рис. 51), была модифицирована (Рис. 9):



**Рисунок 51:** Схема установки для жидкофазного варианта проведения процесса, состоящая из капельной воронки (1), трубчатого реактора (2), печи (3), приемника (4) и цилиндра для сбора выделившегося газа (5), баллона с метилхлоридом (6)

Перед началом синтеза хлористый метил подавался в реактор при  $340\text{C}^\circ$  в течение 1 часа со скоростью 1 мл/мин. После этого температуру снижали до рабочей и не прекращая подачи метилхлорида начинали вводить метанол. Первые же эксперименты показали, что селективность по триметоксисилану увеличилась с 15% до 94%. Особое внимание следует обратить на то, что даже при обычном пропускании метилхлорида при  $340\text{C}^\circ$  в течение часа до подачи метанола приводит к увеличению показателей конверсии и селективности. Этот факт делает настоящий метод весьма технологичным благодаря своей простоте и минимальному количеству использованного алкилгалогенида.

Таким образом можно заключить, что использование хлористого метила в прямой реакции кремния со спиртом приводит к значительным изменениям таких показателей, как конверсия и, особенно, селективность.

Использование алкилгалогенида в качестве сорреагента позволяет достичь выхода триметоксисилана до 90% при минимальном количестве первого.

По аналогии с жидкофазным процессом, был проверен эффект масштабирования. Количество компонентов контактной массы было увеличено в 3 раза. Результаты показали, что в отличие от первого варианта, в газофазном процессе эффект увеличения загрузки приводит к заметному снижению конверсии по кремнию (с 40% до 14%), что очевидно связано с уменьшением поверхности и, соответственно, снижением количества активных центров. Такой вывод подтверждается отсутствием каких бы то ни было изменений в селективности процесса. Отсюда следует, что вопрос о повышении конверсии по кремнию в газофазном варианте прямого синтеза алкоксисиланов является чисто технологическим и требует иного, более совершенного аппаратного оформления.

Как и в случае жидкофазного варианта проведения прямого синтеза алкоксисиланов, можно выделить основные плюсы и минусы газофазного метода.

Плюсы:

- 1) высокая интенсивность процесса;
- 2) простота аппаратного оформления;
- 3) образование продуктов, содержащих Si-C связь;
- 4) возможность селективно получать либо тетра-, либо триметоксисилан.

Минусы:

- 1) относительно низкая конверсия;
- 2) невозможность проведения синтеза с этанолом.

Таким образом, при сравнении двух выше изложенных способов проведения прямого синтеза предпочтение явно оказывается на стороне

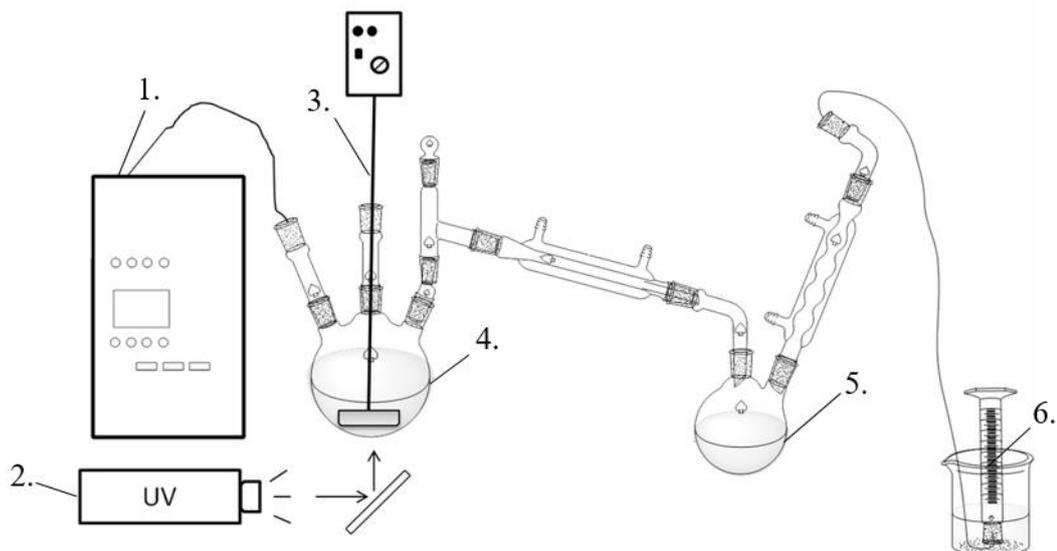
газофазного варианта. Этот метод не нуждается в использовании высококипящих растворителей, характеризуется гораздо большей простотой аппаратного оформления, значительно лучшей конверсией спирта и, как следствие, производительностью. Кроме того, газофазный процесс имеет огромный потенциал по аппаратурной модификации. Заключительный довод в пользу этого варианта – возможность селективно получать либо тетра, либо триметоксисилан. Все это делает газофазный способ весьма перспективным для производства алкоксисиланов. В этой связи остается не ясным, почему на сегодняшний день жидкофазный вариант проведения является гораздо более адаптированным для внедрения в промышленность. Возможно, это связано со стабильно высокой селективностью по триалкоксисилану и конверсии кремния, а также с легкостью масштабирования. Газофазный процесс проигрывает в этих показателях. Тем не менее небольшие технологические усовершенствования могли бы значительно изменить ситуацию. Так, например, введение небольшого количества метилхлорида резко увеличивает селективность по триалкоксисилану. Проблема низкой конверсии и масштабирования решается за счет видоизменения реактора, например, переходом на реактор с псевдоожиженным слоем. Отдельно нужно отметить образование метилтриалкоксисилана именно в газофазном варианте. Факт образования продуктов реакции, содержащих **Si-C** связь, именно в таком варианте проведения, делает его значительно более привлекательным по сравнению с жидкофазным аналогом, для селективного получения алкилалкоксисиланов в будущем.

### **3.1.5 Газофазный процесс с УФ-облучением**

Несомненно, интересным выглядело исследование влияние УФ – излучения на процесс прямого синтеза алкоксисиланов. Это обусловлено, прежде всего, отсутствием в литературе примеров такого воздействия на

реакцию. Вместе с этим есть данные об успешном применении микроволнового излучения, обладающего гораздо меньшей энергией.

Для осуществления такого подхода была сконструирована специальная установка, представленная на Рис. 52:



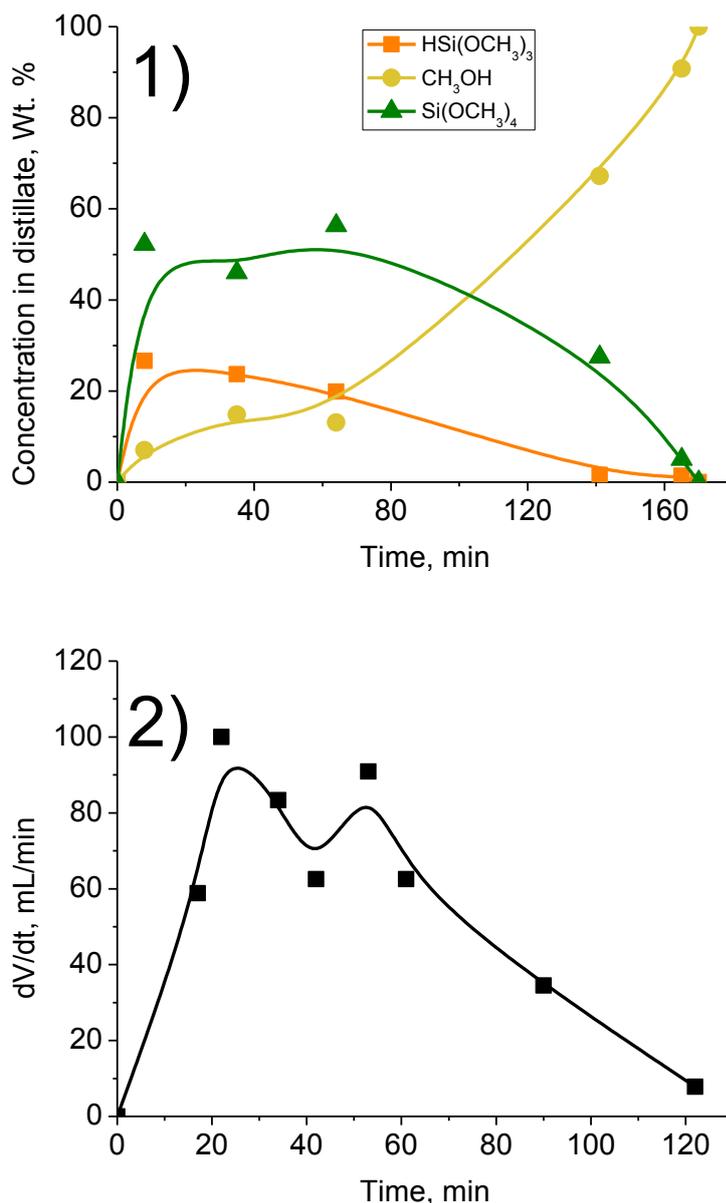
**Рисунок 52:** Схема установки для газофазного варианта проведения процесса с использованием УФ-излучения, состоящая из насоса высокого давления (1), УФ-лампы (2), механической мешалки (3), реактора (4), приемника (5), цилиндра для сбора выделившегося газа (6)

В качестве реактора использовалась кварцевая колба **4**. Спирт подавался в зону реакции, нагретую до 270 °С при помощи насоса высокого давления **1** со скоростью 0,2 мл/мин. Источником УФ-излучения служила ультрафиолетовая лампа ДКсШ-150 **2**, с широким диапазоном длин волн от 190 нм. Выделившиеся продукты реакции, конденсировались в приемнике **5**. Газ собирался в цилиндре **6**.

После ряда экспериментов были выявлены несколько характерных отличий такого варианта проведения процесса от описанных выше.

Первым из таких отличий стала равномерность протекания синтеза. Опыты в жидкофазном и газофазном варианте процесса характеризовались большой активностью на ранних стадиях реакции, и затем постепенным

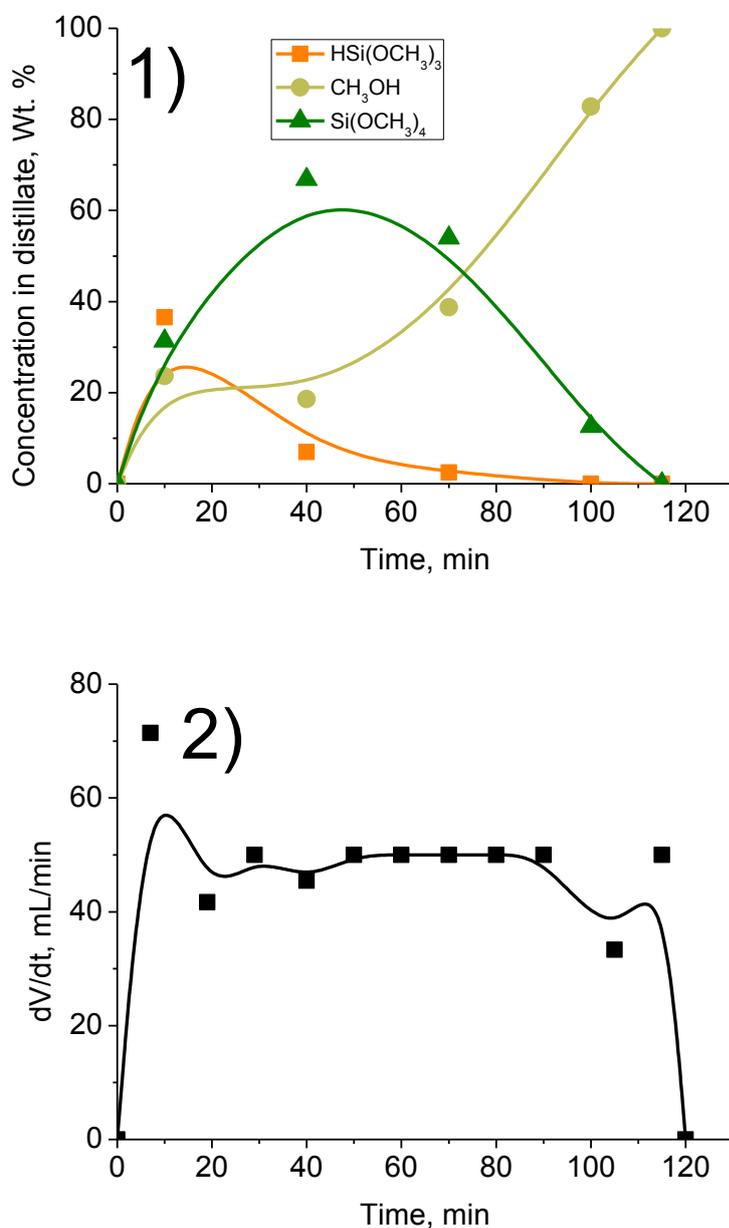
уменьшением количества продуктов в отгоне (Рис. 53 (1)). Это также хорошо видно по скорости выделения водорода на разных этапах синтеза (Рис. 53 (2)). При этом вначале достигалась практически 100% конверсия метанола. Однако к окончанию процесса количество метанола в смеси достигало около 60-80%.



**Рисунок 53:** Зависимость концентрации продуктов от времени (1) и скорость выделения водорода (2) на разных этапах реакции.

В отличие от неактивированных облучением процессов, при воздействии УФ облучения процесс становился более стационарным, что

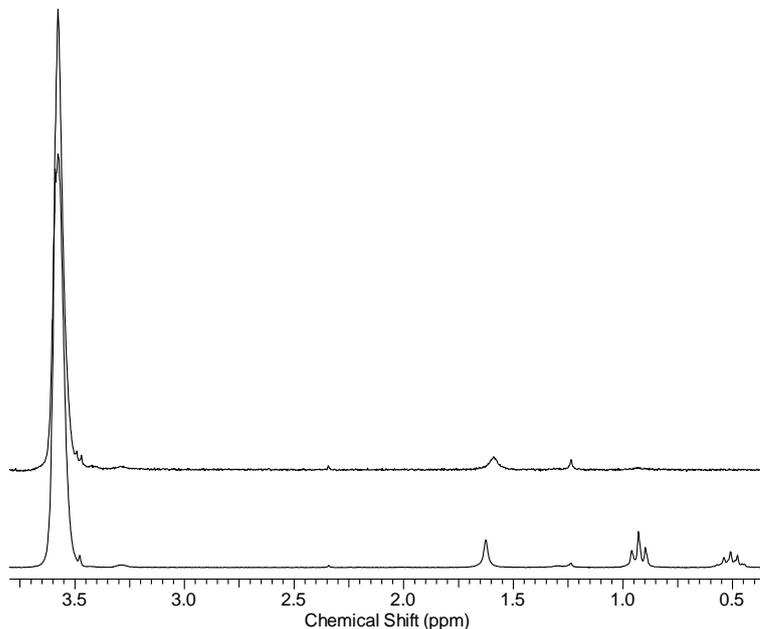
видно из графиков на Рис. 54. Количество метанола в смеси продуктов и скорость выделяющегося водорода остаются относительно постоянными на протяжении часа, затем реакция резко останавливается.



**Рисунок 54:** Зависимость концентрации продуктов от времени (1) и скорость выделения водорода (2) на разных этапах реакции.

Кроме относительной стационарности, процесс с УФ-облучением имел и еще одну характерную особенность. Как и в случае классического газофазного варианта, в ходе процесса образовывалось значительное

количество олигомерных продуктов. Однако при сопоставлении  $^1\text{H}$ -ЯМР спектров сразу же видно существенное отличие (Рис. 55) в их структуре:



**Рисунок 55:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр олигомеров, образовавшихся в процессе прямого синтеза без УФ-излучения (сверху) и под воздействием УФ-облучения (снизу).

На нижнем спектре в области 0,4 – 1,0 ppm присутствуют метиленовые сигналы, которые принадлежат фрагментам **-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si-** и **-Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>**. Появление таких групп свидетельствует в пользу радикального характера реакции прямого синтеза.

Благодаря этим явным отличиям, можно сказать, что использование УФ-облучения в реакции прямого синтеза алкоксисиланов целесообразно, т.к. позволяет выявить новые закономерности и оказать заметное влияние на стандартные параметры процесса.

В качестве промежуточного вывода можно сказать, что при использовании УФ – облучения газофазный процесс приобретает две характерные особенности. Первая - это относительная стационарность, которая позволяет достичь более высокой конверсии по метанолу. Этот факт весьма важен т.к. смесь триметоксисилана со спиртом с трудом

поддается разделению. И вторая - метиленовые фрагменты в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектрах явно указывают на радикальный характер реакции прямого синтеза.

### 3.1.6 Влияние высокого давления на процесс прямого синтеза

Как было сказано в литературном обзоре, повышенное давление должно благотворно сказываться на реакции прямого синтеза алкоксисиланов вследствие его гетерогенности. Кроме того, такой способ позволял определить влияние времени контактирования спирта с кремниймедной контактной массой, т.к. в отличие от выше приведенных примеров он постоянно присутствует в зоне реакции. Для подтверждения этой теории нами был проведен ряд экспериментов в реакторе автоклавного типа. Помимо метанола, были проверены такие органические реагенты как этанол, анизол, метилацетат, метилтретбутиловый эфир. Использование этилового спирта, в отличие от других прекурсоров, привело к весьма удовлетворительным результатам, конверсия кремния составила 57,2%. Главным продуктом был ТЭОС. Селективность по нему достигала 90%, оставшиеся 10% составляли продукты конденсации. Этот факт весьма однозначно свидетельствует о критическом влиянии времени контактирования компонентов. Напомним, что в жидкофазном процессе, при очень малом значении этого параметра, единственным продуктом являлся триметоксисилан. Такие же результаты были получены и при использовании метанола. Степень превращения кремния достигала значения 51%. Как и в случае этанола, главным продуктом был тетраалкоксисилан.

В патентной литературе известны примеры использования метилтретбутилового эфира в качестве основного прекурсора получения алкоксисиланов [173]. При проведении процесса с использованием этого

вещества продуктами реакции стали изо-бутилен, метанол и тетраметоксисилан.

При проведении реакции с анизолом и метилацетатом результатов получено не было, что говорит о полной инертности этих соединений в качестве прекурсоров для получения алкоксисиланов.

Таким образом, хотя и проведение процесса под давлением менее предпочтительно по сравнению с проточными вариантами, только в таком варианте удастся достичь наилучшего выхода тетраэтоксисилана.

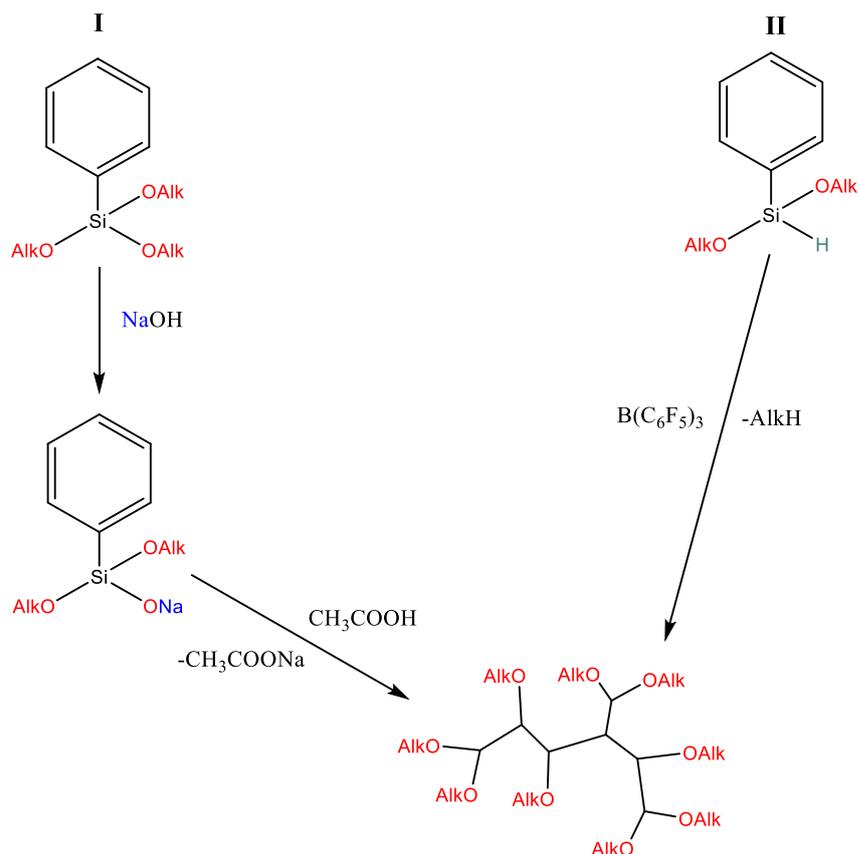
### 3.1.7 Промежуточные выводы

При сопоставлении пяти вариантов проведения процесса прямого синтеза алкоксисиланов, можно сделать вывод о значительной чувствительности реакции к изменениям условий. Так, жидкофазный процесс характеризуется высокой селективностью по триметоксисилану, в то время как газофазный метод, обладая значительно большей интенсивностью, очевидно проигрывает в этом показателе. Однако при использовании хлористого метила как сореагента удастся повысить эту характеристику до значения его жидкофазного аналога. Сильный эффект оказывает на реакцию УФ - излучение. Меняется сам характер процесса. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР олигомерной части продуктов обнаруживается присутствие метиленовых сигналов. И наконец, проводя синтез в автоклаве, удастся полностью направить реакцию в сторону получения тетраалкоксисилана. Наиболее перспективным среди всех остальных является газофазный метод. Это связано в первую очередь с его гибкостью относительно любых модернизаций. Кроме того, обеспечивается максимальная интенсивность образования продуктов реакции, что очень важно для крупнотоннажного производства. И наконец, возможность получать алкилсодержащие алкоксисиланы открывает новые горизонты во всей химии силиконов [178].

Таким образом, в результате сравнительного анализа реакции прямого синтеза алкоксисиланов было определено, что наиболее эффективным способом получения тетраалкоксисилана является газофазный вариант проведения процесса, который является наиболее перспективным для того, чтобы создать основу для бесхлорных методов синтеза кремнийорганических мономеров и полимеров на их основе. Наиболее эффективным способом получения фенилтриалкоксисилана является реакция Гриньяра, учитывая давние традиции в использовании этого метода не только в лаборатории, но и в промышленности [116,119]. Как было показано в литературном обзоре, получение фенилтриэтоксисилана методом магнийорганического синтеза возможно без использования эфирных растворителей, т.к. сам тетраалкоксисилан эффективно промотирует данный процесс. В результате весь путь от элементарного кремния до фенилтриалкоксисилана становится максимально экономически и экологически выгодным по сравнению с существующими на сегодняшний день производствами, основанными на получении кремнийорганической продукции на базе органохлорсиланов.

### **3.2 Получение ациклической формы полифенилсисесвиоксана**

Из данных литературного обзора следует, что алкоксисиланы являются универсальными реагентами для получения различных кремнийорганических полимерных структур, включая сверхразветвленные, и в этом контексте фенилтриалкоксисилан является удобным стартовым мономером для исследования методов получения СРПФС на основе уже ставшего традиционным метода с использованием алкоксинатровых солей (Рис. 56 I). С другой стороны, фенилдиалкоксисилан - привлекательный мономер для получения СРПФС по реакции Пирса-Рубинштейна (Рис. 56, II).

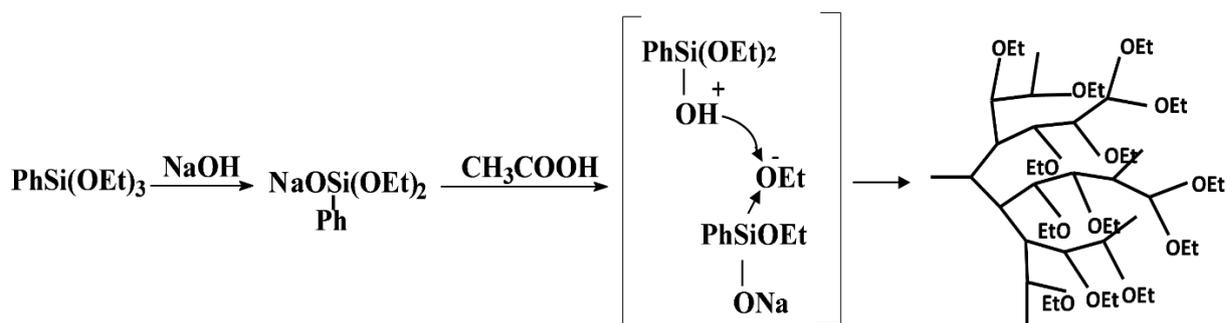


**Рисунок 56:** Схема получения СРПФС на основе алкоксинатровых солей (I) и реакции Пирса - Рубинштейна (II)

Каждый из этих методов имеет свои достоинства и недостатки. Так, достоинством синтеза по схеме II является возможность его проведения в одну стадию, и полученный полимер практически не требует выделения и очистки. При этом стартовый мономер полностью соответствует условию Флори. В тоже время схема I уже хорошо зарекомендовала себя при синтезе сверхразветвленных полиэтилсиликатов, поливинил- и метилэтоксисилоксанов, и, что не менее важно, исходный фенилтриэтоксисилан, как было показано выше, возможно получать на базе бесхлорной мономерной платформы. Далее последовательно будут рассмотрены оба этих метода.

### 3.2.1 Получение СРПФЭОС путем нейтрализации фенилдиалкоксисиланолята натрия

Как уже было сказано, первый способ получения СРПФС предполагалось проводить по схеме I, соответствующей гетерофункциональной конденсацией продуктов нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия. Реакция протекает согласно схеме, изображенной на Рис 57:



**Рисунок 57:** Схема получения сверхразветвленного полифенил(этокси)силоксана из натровой соли фенилтриэтоксисилана

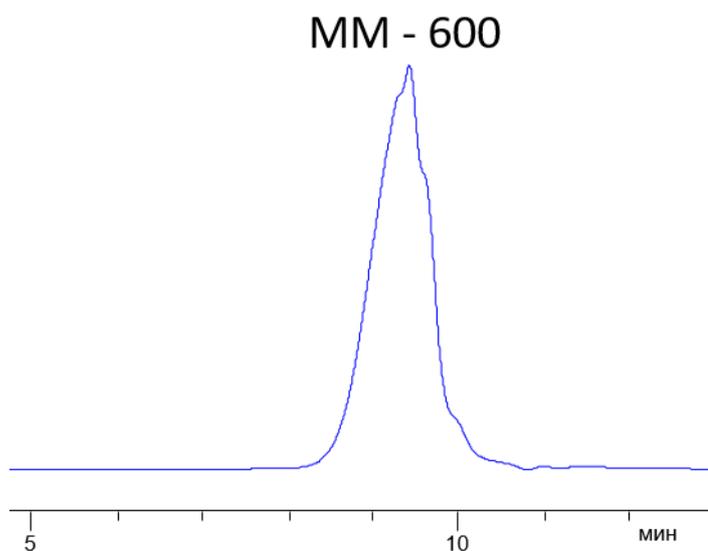
Как видно из рисунка, полученный при нейтрализации мономер АБ<sub>2</sub>-типа подвергается гетерофункциональной конденсации **Si-OAlk** и **Si-OH** групп

При этом силанол электрофильно атакует активированную (за счет перераспределения электронной плотности) алкокси-группу, находящуюся в еще не нейтрализованном фенилдиалкоксисиланоляте натрия.

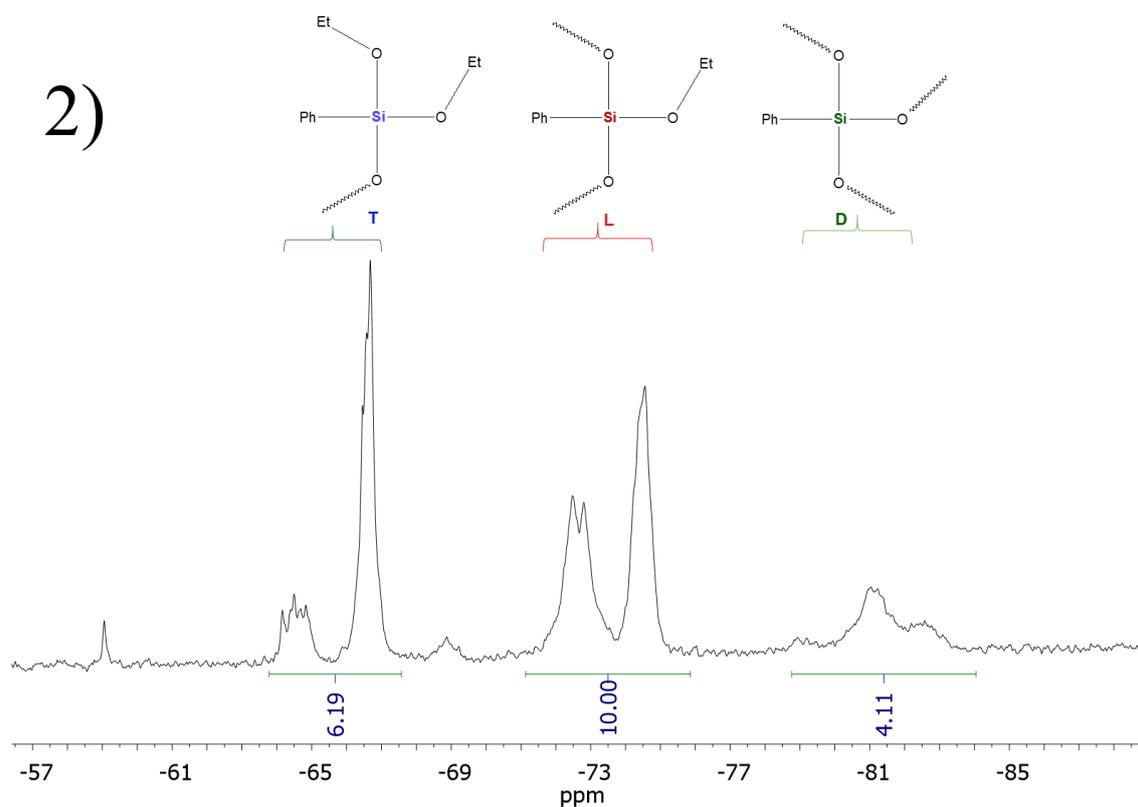
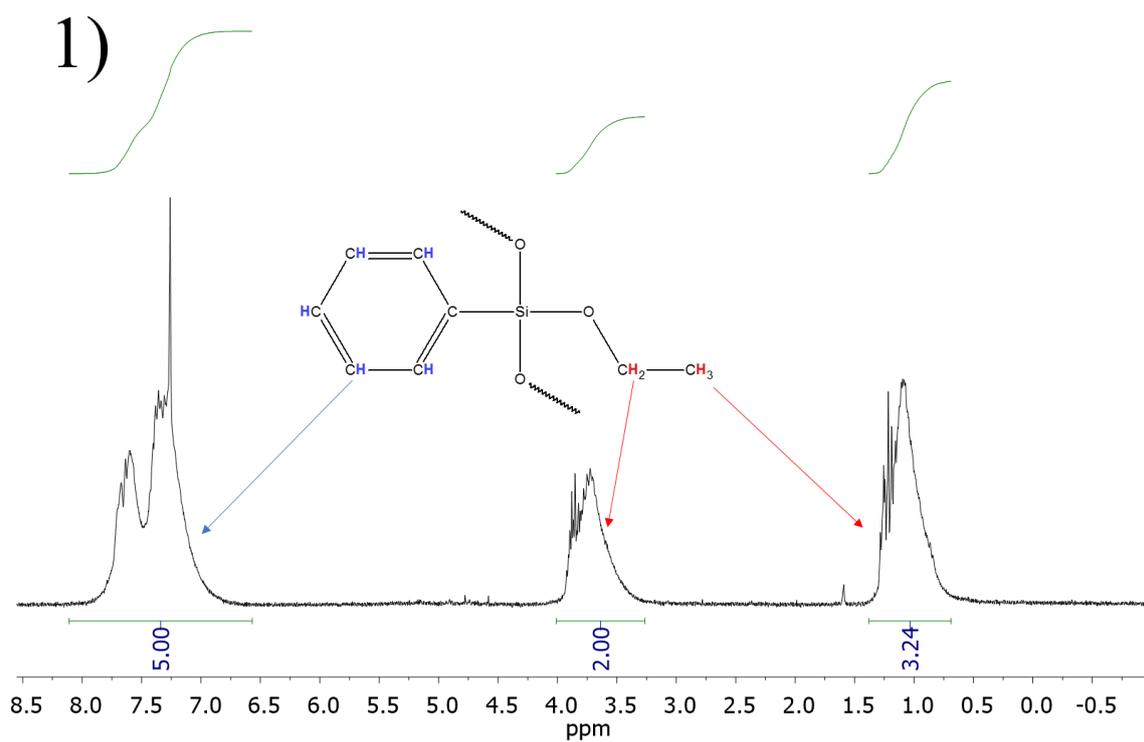
Синтез натровой соли возможен двумя путями. Первый предполагает реакцию между тройным избытком фенилтриэтоксисилана с **NaOH** при комнатной температуре и последующей отгонкой избытка алкоксисилана, согласно методике, описанной авторами [115]. Второй способ отличается от первого тем, что вместо избытка мономера используется ароматический растворитель (толуол). Такой вариант проведения реакции предпочтительнее, так как удаление избытка фенилтриэтоксисилана

требует достаточно глубокого вакуума и высокой температуры, а отгонка толуола не составляет труда, и кроме того, дальнейшая реакция нейтрализации ведется именно в этом растворителе, поэтому возможно проведение этих стадий *one pot*.

Для дальнейшей нейтрализации к раствору натровой соли в органическом растворителе при интенсивном перемешивании добавляют эквивалент сухой уксусной кислоты. Выпавший в осадок ацетат натрия отфильтровывают, а растворитель упаривают. Продукт – прозрачная низковязкая жидкость. Полученное соединение было исследовано хроматографически (методом ГПХ Рис. 58) и спектроскопиями ИК и  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (Рис. 59):



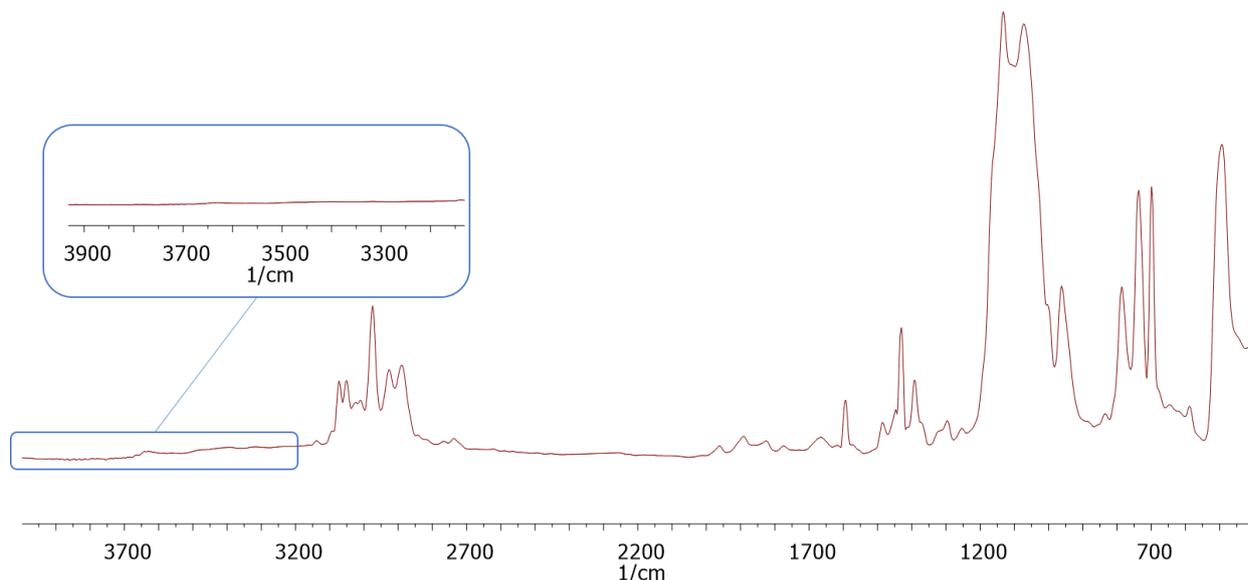
**Рисунок 58:** ГПХ – кривая полученного СР ПФЭОС



**Рисунок 59:** 1)  $^1\text{H}$  2)  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектры полученных полифенилэтоксисилоксанов: D – тризамещенный атом кремния; L – дизамещенный атом кремния; T – монозамещенный атом кремния.

Соотношение интегральных интенсивностей протонов фенильных и этоксильных групп  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра продукта реакции соответствует звену  $-\text{[PhSi(OCH}_2\text{CH}_3)]-$ , что подтверждает преимущественно гетерофункциональную конденсацию мономера и свидетельствует о получении сверхразветвленного полимера. По данным спектра  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР (Рис. 14 (2)), полученное вещество обладает тремя типами атомов кремния, причем максимальной интенсивностью обладает сигнал, относящийся к атому кремния в звене  $-\text{[PhSi(OCH}_2\text{CH}_3)\text{-O]}-$ . Сигналы, соответствующие моно- и три-замещенным атомам кремния  $-\text{[PhSi-O]}_{1.5}-$  и  $-\text{[PhSi(OCH}_2\text{CH}_3)_2\text{-O]}-$ , имеют схожую интенсивность, что коррелирует с данными спектра  $^1\text{H}$ -ЯМР. То есть, структура продукта поликонденсации имеет высокофункциональную сверхразветвленную структуру, содержащую фенилсилсесквиоксанные звенья (**D**), концевые фенилдиэтоксисилильные звенья (**T**) и линейные фенил(этокси)силильные звенья (**L**). Соотношение их количеств, то есть степень ветвления полимера, как уже говорилось в литературном обзоре, является значимой характеристикой продукта, определяющей такие параметры, как температура стеклования, механическая прочность, вязкость растворов и расплавов, способность к инкапсулированию мономерных соединений. Количественно степень ветвления полимера определяют, как отношение суммы «идеальных» силсесквиоксанных и концевых звеньев к общему числу звеньев в полимере. Для прецизионной структуры дендримера степень ветвления равна 1, для более дефектных сверхразветвленных структур обычно не превышает 0,7. Для полученных полимеров это значение составляет 0,5. Из анализа кривых ГПХ (Рис 16) видно, что полученный продукт обладает невысокими значениями молекулярных масс. Это характерно для плотных глобулярных систем, молекулярно-массовые характеристики которых измерены на фоне линейных полистирольных стандартов. Кроме того, опираясь на механизм реакции

(Рис. 57), можно сделать вывод, что молекулярная масса не успевает достичь своей максимальной величины из-за отсутствия активированных **Si-OAlk** групп после полной нейтрализации оксинатровой соли.



**Рисунок 60:** ИК спектр полученного СР ПФЭОС

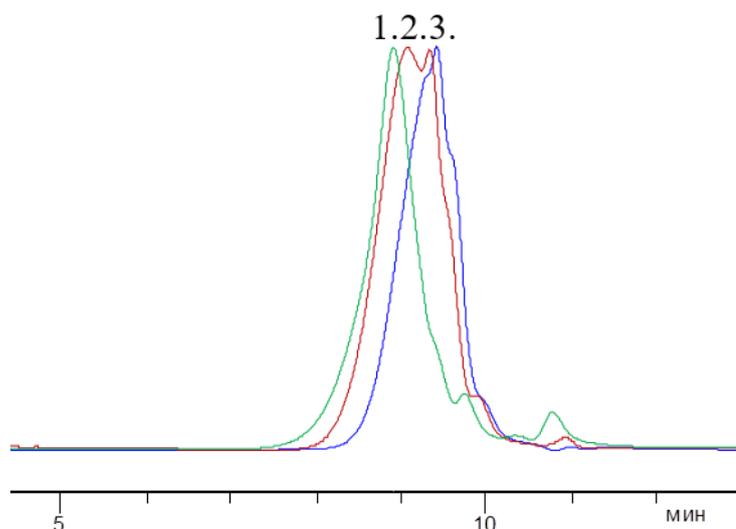
Из данных ИК спектроскопии (Рис. 60) следует, что в полученных продуктах отсутствуют сигналы, соответствующие полосе поглощения **Si-OH** групп в области  $3300\text{-}3800\text{ см}^{-1}$ , что говорит о исчерпывающем прохождении гетерофункциональной конденсации. Этот факт качественно отличает данный метод получения СРПС от работ, приведенных в лит. обзоре, авторы которых получают СРПС на основе кислого гидролиза органотриалкоксисиланов. В этом случае полученный образованный продукт имеет в своей структуре множество остаточных силанольных групп.

Дальнейшие исследования были направлены на выявления факторов, влияющих на ход процесса нейтрализации и дальнейшей конденсации. Так, было проверено влияние скорости введения уксусной кислоты к фенилдиэтоксисиланоляту натрия.

Интерес к данному фактору обусловлен механизмом протекания реакции гетерофункциональной конденсации. Как уже было сказано,

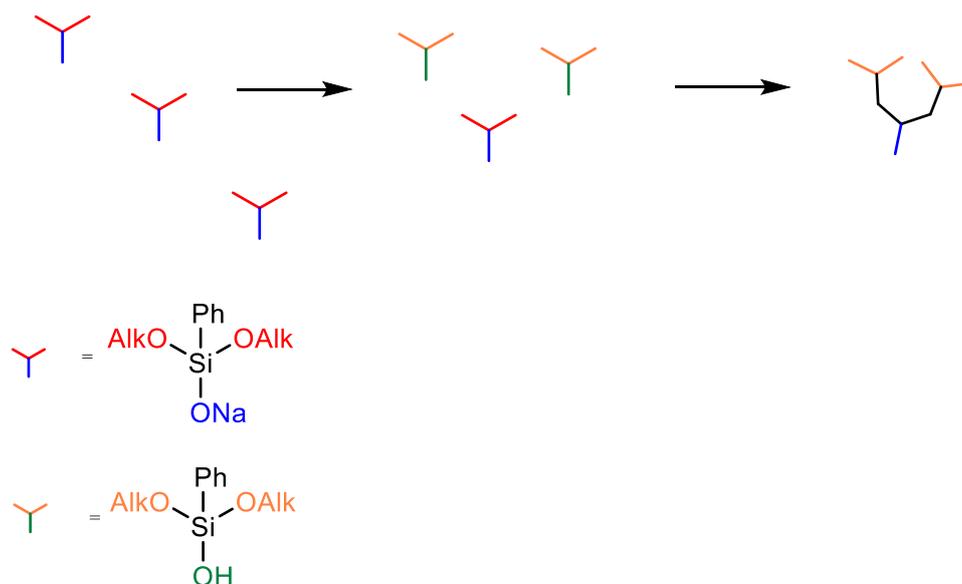
образованный силанол реагирует только с активированной алкокси- группой силанолята натрия. Таким образом, вводя уксусную кислоту с меньшей скоростью мы обеспечивали постоянный избыток активированных **Si-OAlk** групп по сравнению с уже нейтрализованными **Si-OH**.

Были проведены три варианта - уксусная кислота вводилась сразу в полном количестве; уксусная кислота прикапывалась к раствору натровой соли фенилтриэтоксисилана с расходом 0,23 мл/мин; уксусная кислота вводилась медленно с помощью дозирочного насоса 0,02 мл/мин. Из данных ГПХ (Рис. 61), видно, что скорость добавления уксусной кислоты, оказывает влияние на молекулярную массу продукта. Так при введении уксусной кислоты со скоростью 0,02 мл/мин молекулярная масса возросла практически в два раза и составила 1000.



**Рисунок 61:** ГПХ – кривые продуктов конденсации с различной скоростью введения уксусной кислоты к фенилдиэтоксисиланоляту натрия: 1 – 0,02 мл/мин ММ-1000; 2 – 0,23 мл/мин ММ-800; 3 - быстрое введение уксусной кислоты ММ-600

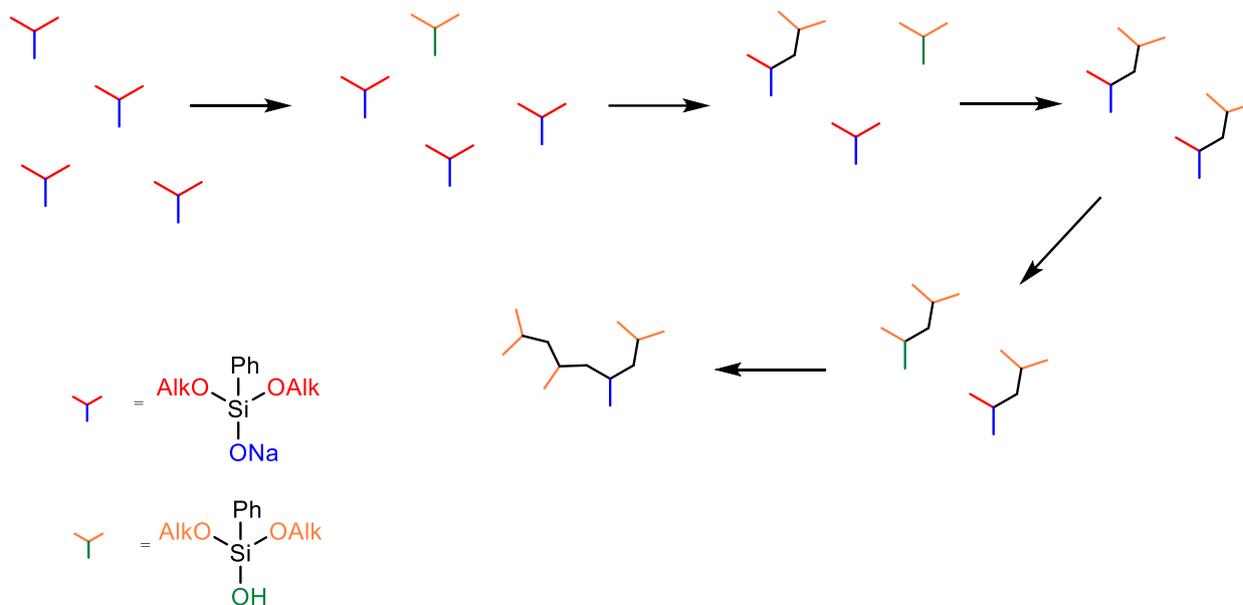
Этот факт становится более понятным, при рассмотрении схемы, изображенной на Рис. 62:



**Рисунок 62:** Предполагаемая схема протекания реакции нейтрализации и последующей гетерофункциональной конденсации при быстром введении уксусной кислоты.

Из рисунка видно, что при быстрой нейтрализации фенилди(этоксисил)анолята натрия последний оказывается в недостатке по сравнению с образовавшимся силанолом (зеленого цвета на схеме). Это приводит к быстрому замещению всех активированных алкокси- групп (красного цвета на схеме) оставшейся натровой соли. При этом полученный продукт имеет низкую молекулярную массу. В случае медленного введения кислоты ситуация меняется на противоположную

Рис. 63:

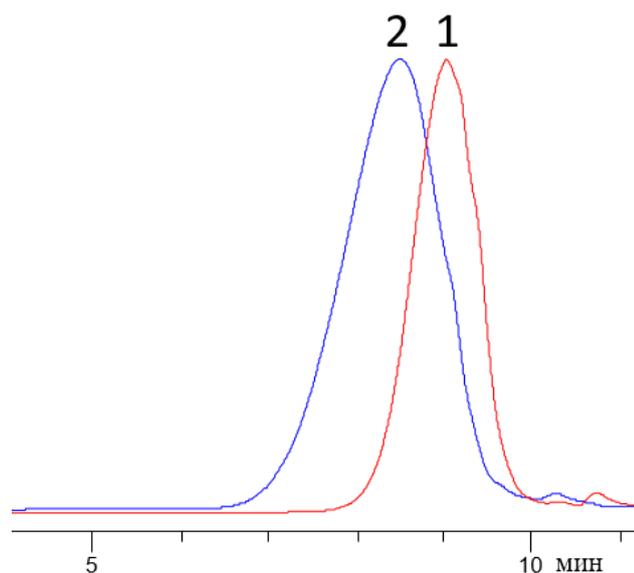


**Рисунок 63:** Предполагаемая схема протекания реакции нейтрализации и последующей гетерофункциональной конденсации при медленном введении уксусной кислоты.

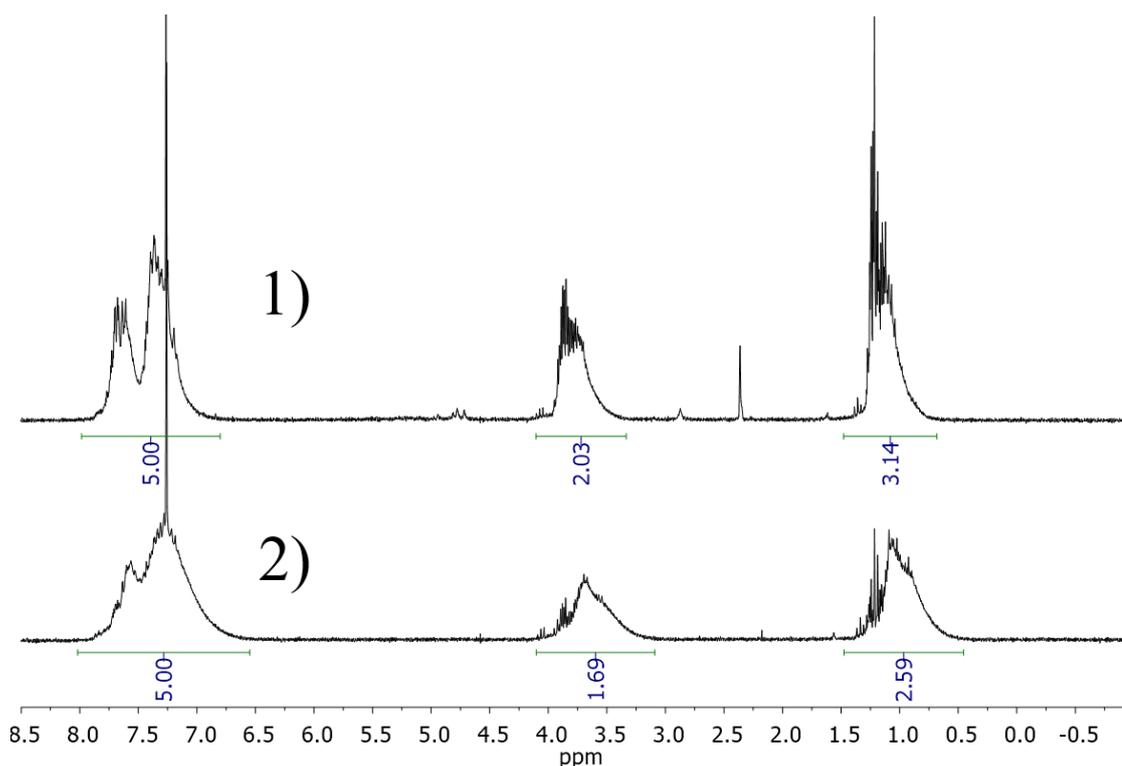
Из рисунка следует, что при такой скорости добавления кислоты в системе постоянно присутствует избыток активированных **Si-OAlk**, и это приводит к тому, что после нейтрализации половины **Si-ONa** групп преимущественно должны образовываться н-меры, способные к дальнейшей конденсации, в результате чего продукт после полной нейтрализации оказывается большей молекулярной массы.

Изменение температуры проведения процессов нейтрализации натрийоксифенилдиэтоксисилана и конденсации гидроксифенилдиэтоксисилана оказывало схожее влияние на результат реакции. Проведение процесса при пониженной температуре (0 °С) приводило к получению полимера с большей молекулярной массой, но заниженным на ~20% относительно стехиометрического, соотношения этоксильных и фенильных групп. По-видимому, причины этого явления такие же, как и в случае медленного введения уксусной кислоты. Низкая температура приводила к замедлению нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия, что, как следствие, вело к более

высоким значениям молекулярной массы за счет присутствия большего количества активированных групп. При высокой температуре (60 °С) молекулярная масса полимера по данным ГПХ (Рис.64) была ниже, но при этом соотношение этоксильных и фенильных групп равнялось 1:1 (Рис. 65):



**Рисунок. 64:** Кривые ГПХ сверхразветвленных полифенил(этокси)силоксанов: (1) - процесс при 60°C,  $M_{\text{пика}}=900$ ; (2) – процесс при 0°C,  $M_{\text{пика}} = 1500$

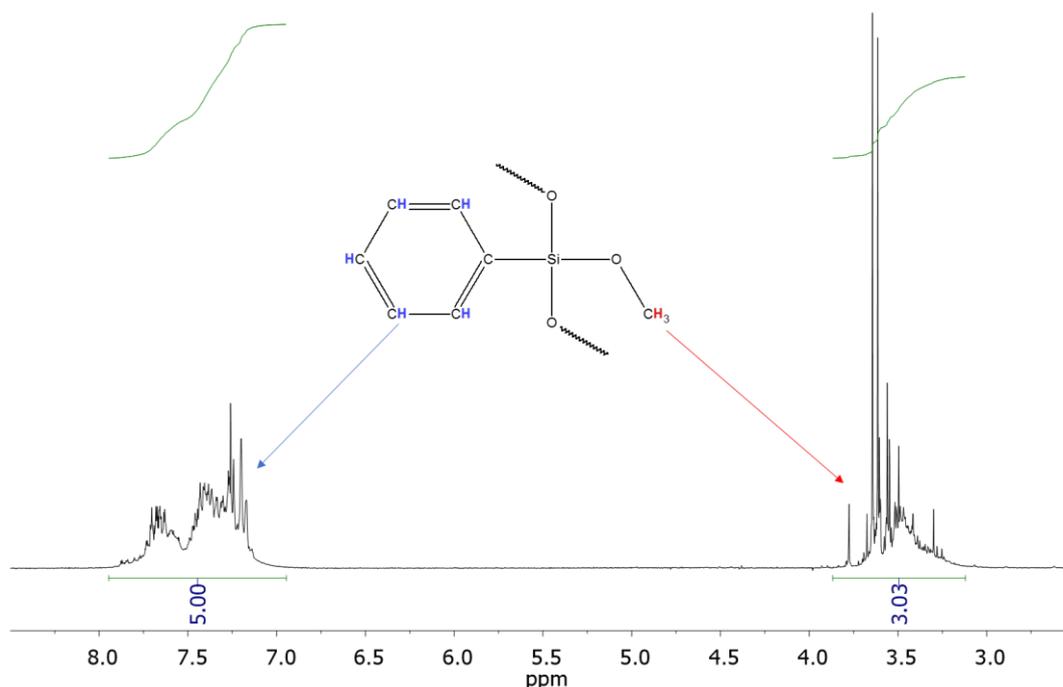


**Рисунок 65:** <sup>1</sup>H-ЯМР спектры сверхразветвленных полифенил(этокси)силоксанов: (1) - процесс при 60 °С; (2) – процесс при 0 °С.

Из этого следует, что повышенная температура оказывает слабое влияние на процесс образования СРПФЭОС, а понижение температуры приводит к увеличению молекулярной массы.

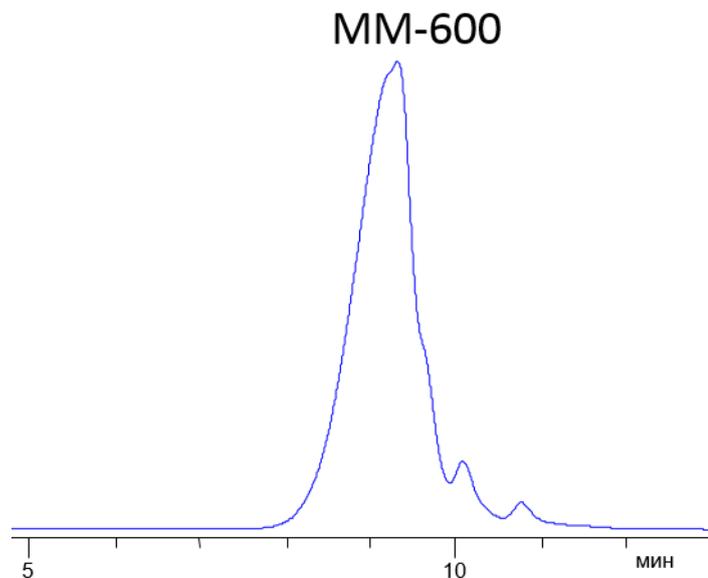
Как было показано в реакции прямого синтеза тетраэтокси- и тетраметоксисилана, оба реагента доступны в качестве исходных мономеров для получения фенилтриалкоксисилана реакцией Гриньяра. В связи с этим были проведены эксперименты с целью оценки возможности получения СРПФС на основе фенилтриметоксисилана. В ходе работы было показано, что синтез фенилдиметоксисиланолята натрия не имеет принципиального отличия от процедуры, описанной выше. Однако растворимость полученной соли весьма ограничена. Так, в отличие от силанолята с этокси- группами, она не растворялась в толуоле и тетрагидрофуране. По всей видимости это связано с более короткой

алифатической цепью в составе алкокси- группы. Тем не менее анализ продуктов нейтрализации фенилдиметоксисиланолята натрия в гетерофазных условиях показал, что продуктами реакции также является СРПФМОС. Это видно из соотношения интегральных интенсивностей в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре (Рис. 66):



**Рисунок 66:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр СРПФМОС

Из ГПХ кривой (Рис. 67) видно, что полученный сверхразветвленный полифенил(метокси)силоксан имеет такую же молекулярную массу, как и аналогично полученный СР ПФЭОС, и это дает возможность констатировать, что тип алкокси- групп не сказывается на составе продуктов нейтрализации соответствующего фенилдиалкоксисиланолята натрия. Следовательно, оба варианта мономеров подходят для синтеза СРПФС.



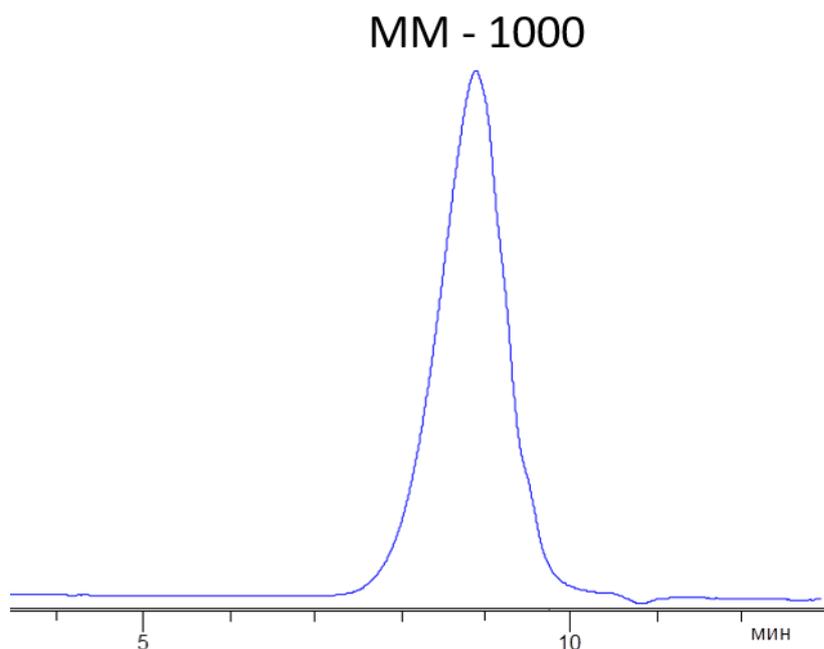
**Рисунок 67:** ГПХ – кривая полученного СРПФМОС

Таким образом, была разработана и реализована схема получения полифенил(этоксид)силоксана (ПФЭОС) ациклического строения. Структура продукта была доказана и охарактеризована комплексом современных аналитических методов [179]. Изучение факторов, влияющих на образование СР ПФЭОС, позволило выявить, что медленное введение и пониженная температура реакции приводят к увеличению молекулярной массы продукта, что согласуется с трактовкой механизма данного процесса. При этом в качестве исходного мономера для синтеза СР ПФС можно использовать как фенилтриэтоксид- так и метоксидсилан.

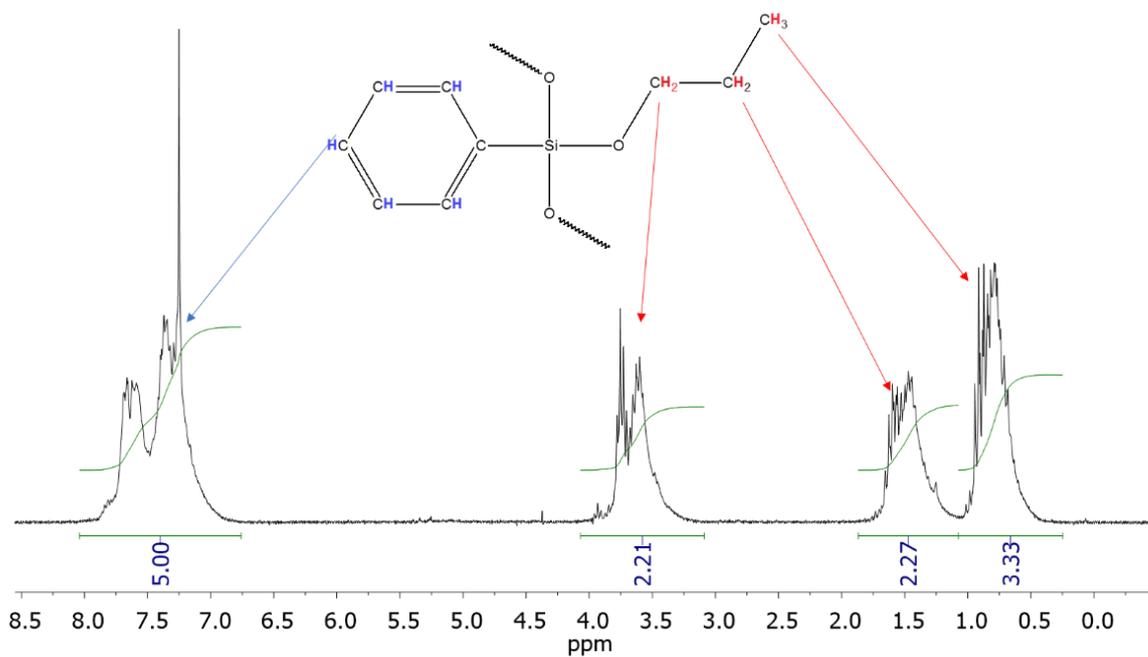
### 3.2.1 Получение СРПФС на основе реакции Пирса - Рубинштейна

Как было сказано, альтернативный метод получения СРПФС основан на конденсации мономера АБ<sub>2</sub> – типа посредством реакции Пирса – Рубинштейна (Рис. 56 II). В качестве такого мономера использовался фенилдипропоксидсилан. Реакцию проводили в среде неполярного органического растворителя. В качестве катализатора использовался триперфторфенилбор ( $B(C_6F_5)_3$ ). Полученный продукт – прозрачная низковязкая жидкость, как и в случае СРПЭОС, был проанализирован

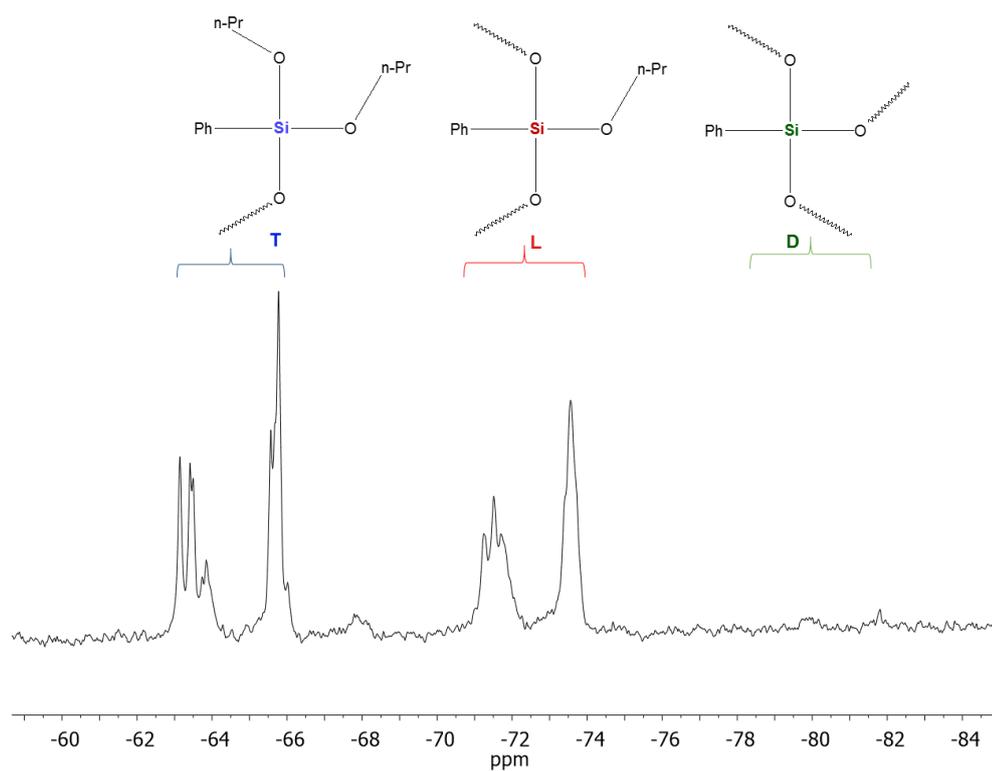
методами ГПХ (Рис. 68),  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (Рис. 69, 70). и ИК спектроскопией (Рис. 71)



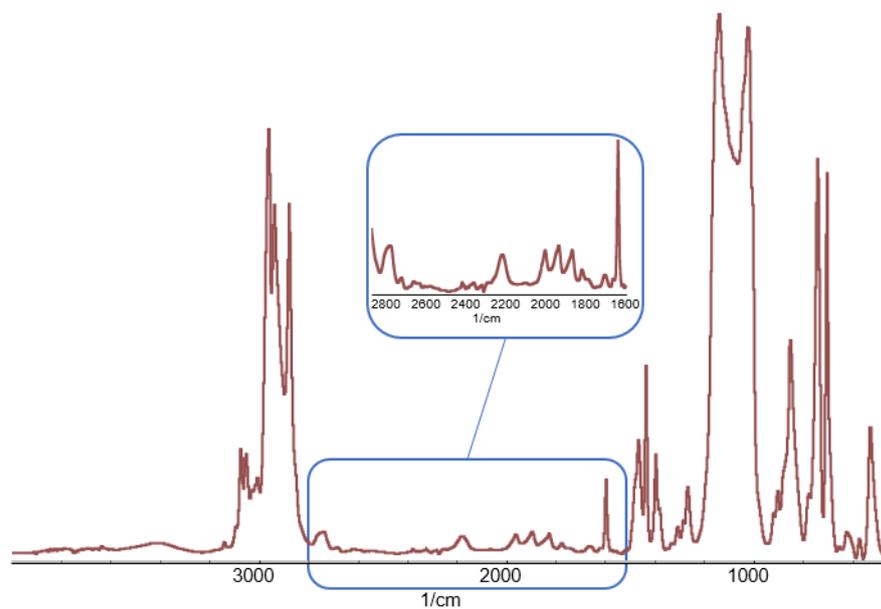
**Рисунок 68:** ГПХ – кривая продуктов реакции Пирса - Рубинштейна



**Рисунок 69:**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектр продуктов реакции Пирса - Рубинштейна



**Рисунок 70:**  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР спектр продуктов реакции Пирса - Рубинштейна



**Рисунок 71:** ИК спектр продуктов реакции Пирса - Рубинштейна

Из кривой ГПХ (Рис. 68) видно, что, как и в случае СРПФС, полученного на основе фенилдиэтоксисиланолята натрия, молекулярная масса полимера не превышает 1000. Из  $^1\text{H}$  ЯМР (Рис. 69) спектра видно, что соотношение интегральных интенсивностей протонов пропоксильных и фенильных групп несколько завышено относительно стехиометрического. Важный вывод следует из анализа спектра  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (Рис. 70). По аналогии с СРПФПОС в спектре присутствуют сигналы, относящиеся к монозамещенному (Т) и дизамещенному (L) атомам кремния, при этом не детектируются сигналы дендритного звена (D). Это говорит о том, что полученный продукт обладает линейным строением, что также объясняет и завышенные пропоксильные группы. Из ИК спектра (Рис. 71) видно, что продукт реакции содержит небольшое количество остаточных **Si-H** групп, полоса поглощения которых наблюдаются в области  $2100\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ , что говорит о глубоком протекании реакции. В тоже время их наличие говорит о трудности образования комплекса с катализатором, по-видимому, из-за стерических ограничений. Все это свидетельствует о селективной направленности реакции в сторону получения линейного полимера. Возможно причина этой направленности носит также стерический характер: возможно при реакции одной из пропокси- групп замещение второй становится невозможным из-за больших размеров комплекса гидридсилана с катализатором, который просто не может подойти к объемному субстрату. Теоретически отсутствию дендритных звеньев также соответствует структура цикла. Однако в пользу линейной структуры говорят завышенные сигналы пропокси-групп в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре. Остаточные **Si-H** группы также говорят о трудности образования их комплекса с катализатором, который необходим для процесса циклизации.

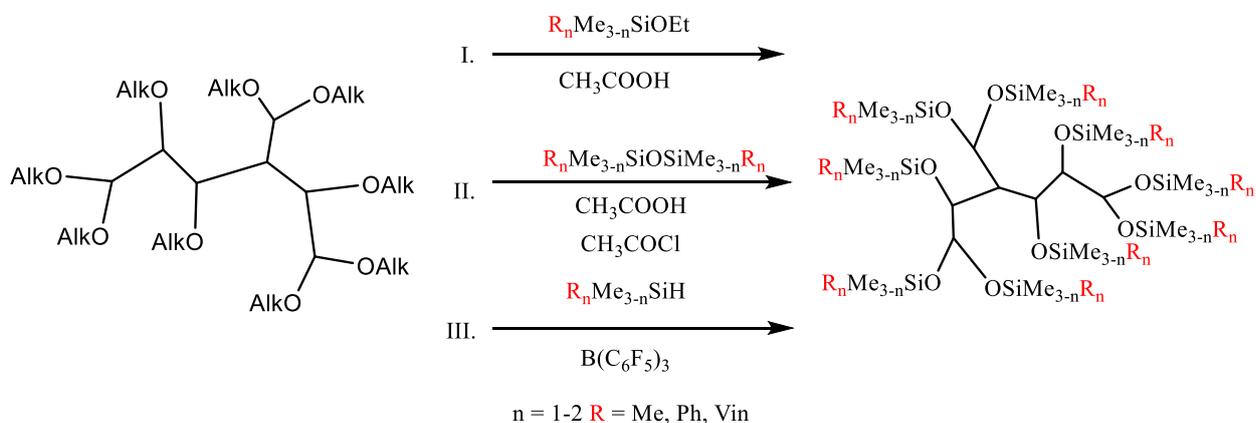
Таким образом второй способ не приводит к получению сверхразветвлённого продукта, однако образование линейного полимера из

мономера АБ<sub>2</sub> - типа само по себе не тривиально, как и образование линейного полимера с функциональной группой у каждого атома кремния. Еще более нетипичным является образование такой структуры для ПФС, склонных к циклизации.

В связи с тем, что СРПФС образовывался лишь по способу I, дальнейшие исследования были направлены на получение, анализ и последующее применение производных на основе полимеров, полученных по этому пути.

### 3.2.2 Получение функциональных и нефункциональных производных путем замещения алкоксильных групп в составе СРПФС

Для получения нефункциональных производных замещение алкокси-групп, входящих в состав сверхразветвленных органополисилоксанов, традиционно проводят в условиях активной среды с использованием монофункционального алкоксисилана (Рис. 72 I) или симметричного триорганодисилоксана. (Рис. 72 II)



**Рисунок. 72:** Схемы вариантов получения нефункциональной модификации полученного полимера

Под активной средой подразумевается уксусная кислота, которая выступает одновременно в роли растворителя и реагента, при этом достигается полная конверсия алкоксильных групп, независимо от их природы [174]. Оба способа имеют сильные и слабые стороны.

Преимущество первого заключается в отсутствии дополнительного хлорсодержащего катализатора, в тоже время во втором используется значительно более дешевый дисилоксан. Кроме того, для получения преимущественно ациклического продукта, требуется большого избытка монофункционального реагента в обоих случаях.

Третий (Рис. 72 III). способ гарантирует получение полностью ациклического полимера и заключается в реакции между **Si-OAlk** и **Si-H** групп по реакции Пирса-Рубинштейна.

Таким образом был получен ряд производных сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана:

**Таблица 4:** Физические свойства СРПФС с различными концевыми группами

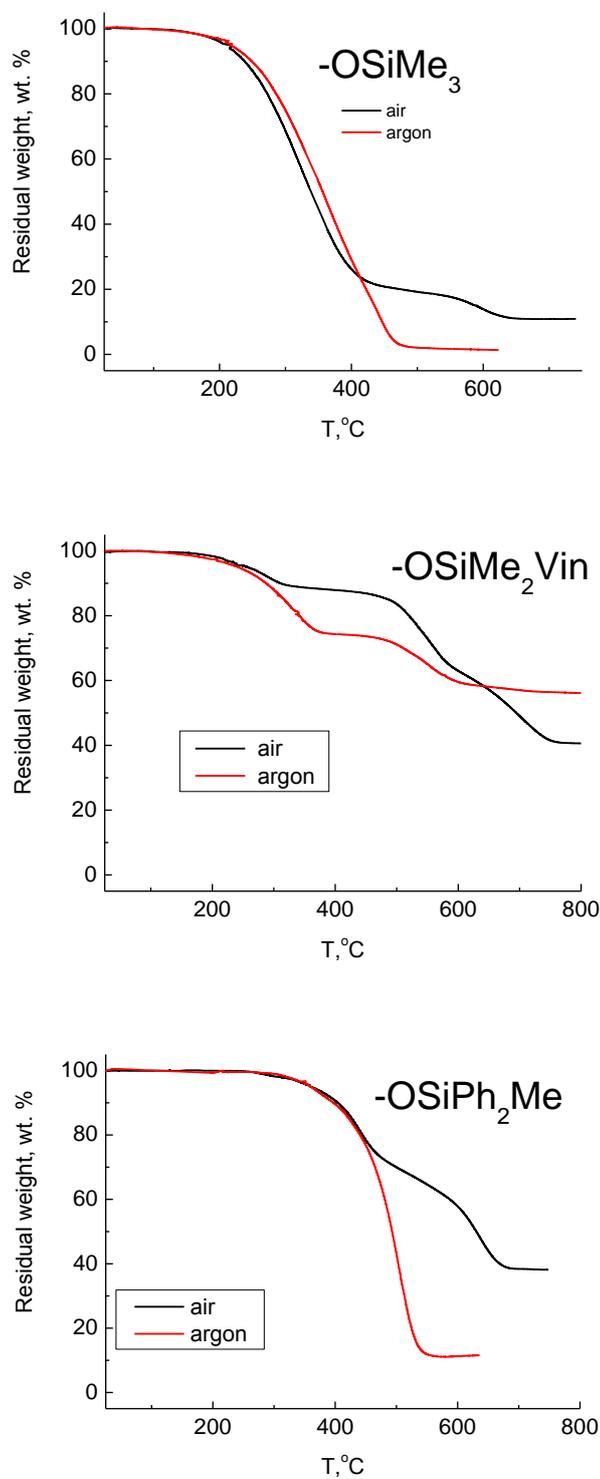
Концевая группа	ММ*	T <sub>стекл</sub> , °C	T <sub>5% масс потерь</sub> , °C
Me <sub>3</sub> SiO-	1100	-58.00	220
VinMe <sub>2</sub> O-	1000	-49.00	250
MePh <sub>2</sub> O-	1000	2.50	375

\*По полистирольным стандартам

Как видно из Таб. 4 при замене одной метильной группы на винильную температура стеклования увеличивается на 9 °C, что можно объяснить появлением слабых межмолекулярных взаимодействий, а также уменьшением сегментальной подвижности макромолекулы. Как оказывается, второй фактор имеет гораздо большее значение, так как при переходе к двум фенильным группам температура стеклования резко увеличивается и достигает значения 2,5 °C

Эти же образцы были проверены на термическую и термоокислительную стабильность методом ТГА (Рис. 73).

Как и следовало ожидать, термическая и термоокислительная стабильность образцов, определенная методом ТГА, также значительно изменялась в зависимости от типа терминальной группы.



**Рисунок 73:** Кривые ТГА блокированных различными концевыми группами СРПФС

Из термогравиметрических кривых видно, что при введении фенильных заместителей температура 5% массовых потерь увеличивается с 220 °С до 375 °С. Введение винильной группы приводит к незначительному повышению температуры начала потерь массы, но наличие двойной связи приводит к появлению сшивок в ходе повышения температуры и значительному увеличению коксового остатка полимера, причем радикальные процессы сшивки протекают как в присутствии кислорода, так и в инертной атмосфере.

Из всего выше изложенного можно заключить, что исходные СР ПФЭОС можно легко модифицировать по периферийным функциональным группам тремя различными способами. При этом при изменении заместителей при атоме кремния новой концевой группы меняются и свойства самого полимера. Это открывает широкую перспективу для получения большого ряда СРПФС с заданными свойствами [179].

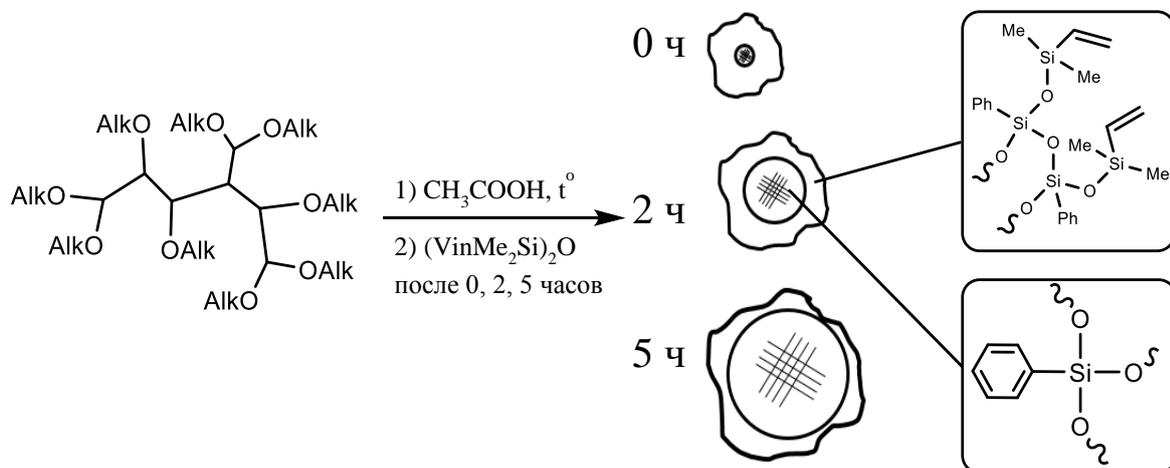
### **3.2.3 Синтез полифенилсилоксановых наногелей**

Уникальность настоящих объектов заключается в возможности модификации не только периферийных концевых групп, но и внутримолекулярной циклизации сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана. При этом регулирование соотношений этих реакций в общем процессе формирования конечной структуры образующейся полициклической макромолекулы-частицы определяют соотношение плотности ядра и оболочки формируемых объектов. Подобные эксперименты были проведены ранее с использованием сверхразветвленного полиэтилсиликата. В частности, был получен ряд органо-неорганических кремнеземных частиц различной молекулярной массы и с различной периферийной оболочкой. Основным параметром, влияющим на ММ полученных полимеров, являлось время конденсации в

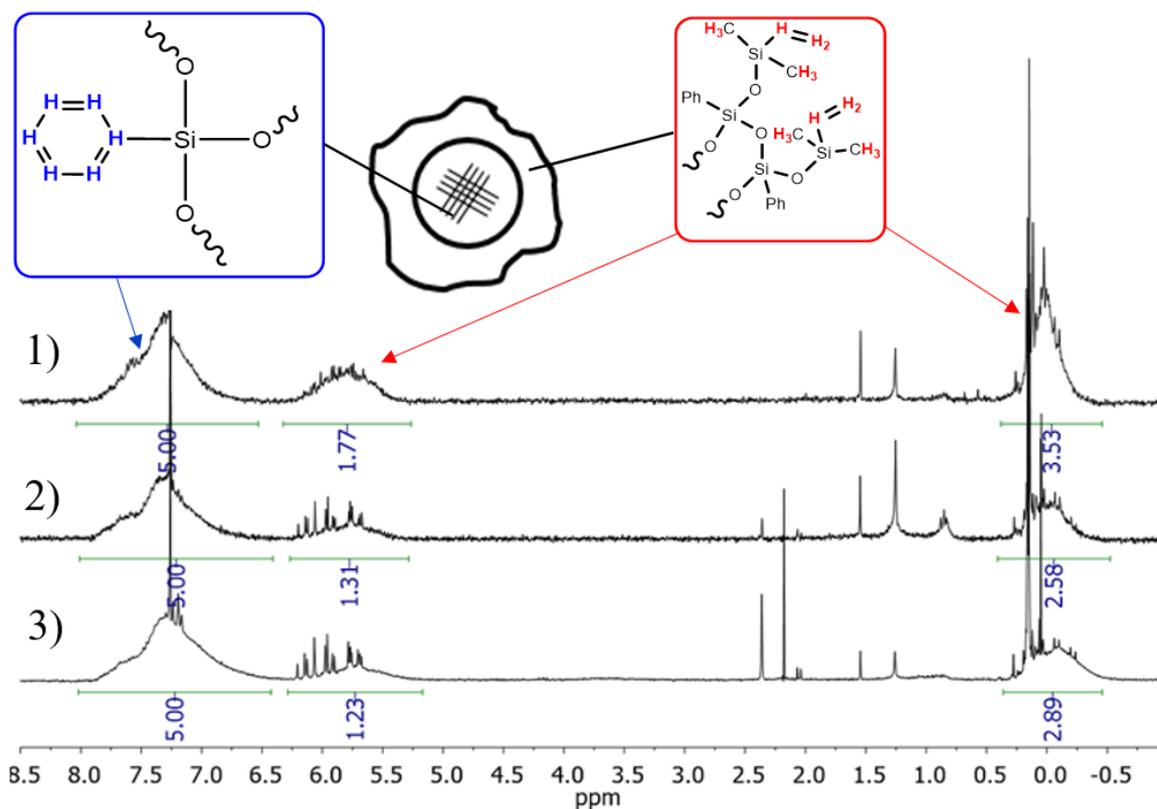
уксусной кислоте до добавления блокирующего агента. При этом степень сшивания может быть различна, и соответственно могут быть получены как плотные сетчатые структуры, так и менее сшитые набухающие сетки наноразмеров, которые можно рассматривать как наногелевые частицы. [175]

Аналогичные эксперименты были проведены с использованием сверхразветвленного полифенил(этоксид)силоксанового прекурсора. В ходе работы блокирующий агент, в качестве которого выступал тетраметилдивинилдисилоксан, был добавлен к реакционной смеси через 0, 2 и 5 часов после начала реакции соответственно (Рис. 74).

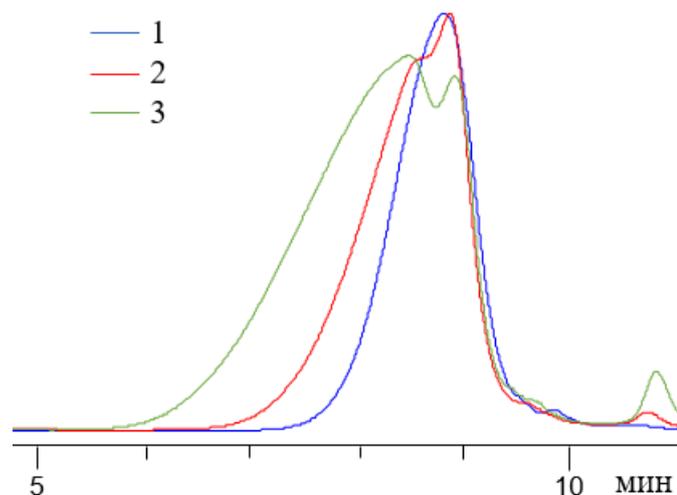
При увеличении длительности времени конденсации в активной среде соотношение размеров оболочки и ядра макромолекулы – наночастицы изменяется, что хорошо видно из спектров  $^1\text{H}$ -ЯМР (Рис. 75). Интегральная интенсивность протонов, относящихся к фенильной группе ядра, возрастает по отношению к протонам винильной группы, находящейся на периферии молекулы. Это может говорить о увеличении плотности сшивки ядра наногеля и вместе с этим о протекании межмолекулярной конденсации параллельно с процессом внутримолекулярной циклизации. Эти данные согласуются с кривыми ГПХ (Рис. 76), из которых видно увеличение молекулярной массы полученных образцов.



**Рисунок 74:** Схема получения фенилсилсесквиоксановых наногелей с диметилвинилсилильной оболочкой



**Рисунок 75:** <sup>1</sup>H-ЯМР спектры ПФС блокированного диметилвинилсилильными группами без предварительной конденсации (1), через 2 ч (2) и через 5 ч (3) конденсации.



**Рисунок 76:** Кривые ГПХ ПФС блокированного

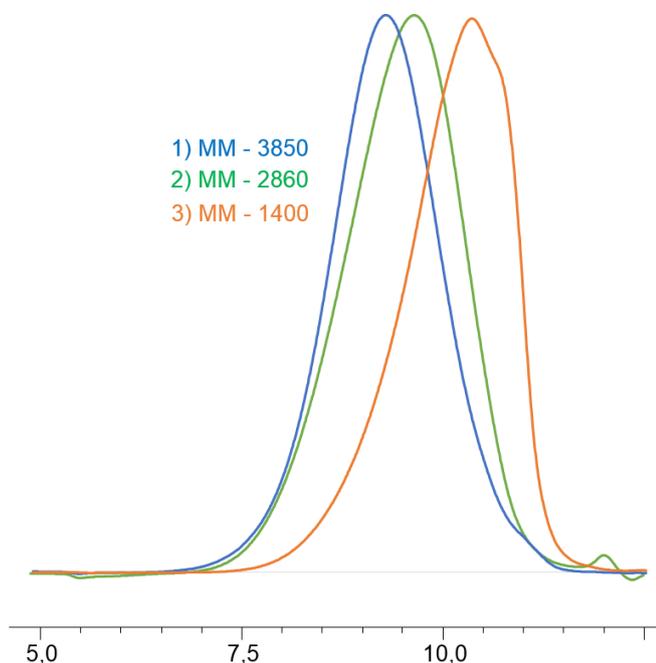
диметилвинилсилильными группами без предварительной конденсации (1. ММ-1000), через 2ч (2. ММ от 10000 до 1200) и через 5 часов конденсации (3. ММ от 32000 до 1500)

Таким образом, помимо модификации оболочки посредством замещения периферийных функциональных групп появляется возможность модификации самого ядра молекулы, путем внутримолекулярной циклизации [179]. Такой метод весьма привлекательный, т.к. очевидно, что аналогичных результатов можно добиться гораздо более трудоемким способом, включающим две последовательные стадии кислотного и щелочного гидролиза. Кроме того, при добавлении блокирующего агента после определенного промежутка времени конденсации в уксусной кислоте можно контролировать размеры получаемых наногелей.

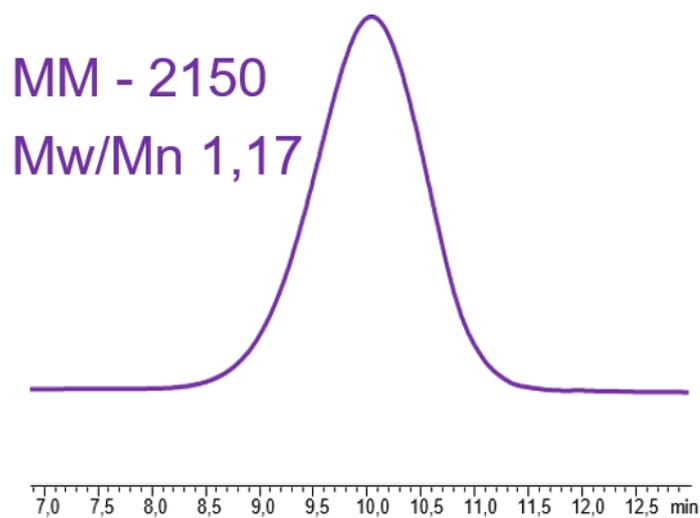
### 3.2.4 Физические свойства полученных фенилсилсесквиоксановых наногелей

Из вышесказанного ясно, что полученные сверхразветвленные полифенил(этокси)силоксаны можно модифицировать как по ядру, так и по оболочке. При этом вариации возможны в обеих составляющих. Так, свойства полученного полимера должны зависеть как от природы

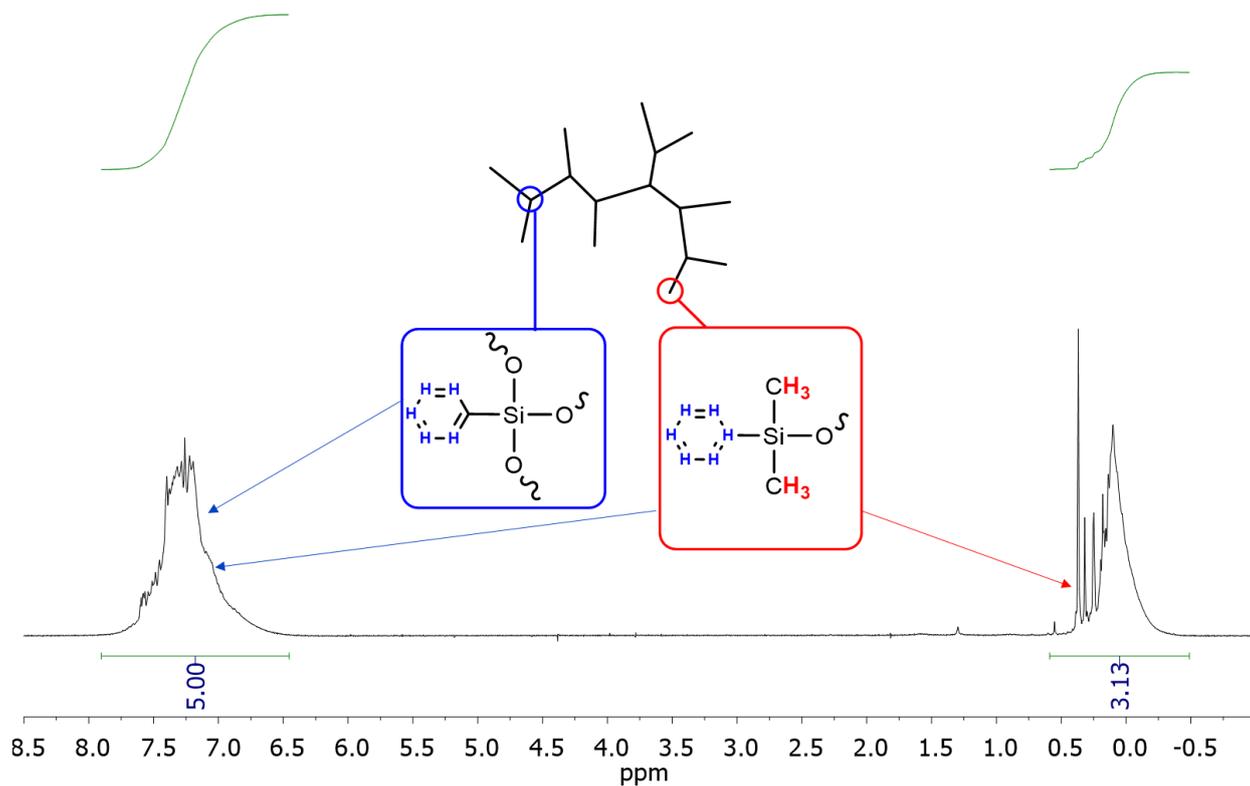
блокирующих групп периферии, так и от степени сшивки и размера ядра. Чтобы проверить этот тезис, нами был синтезирован по схеме I Рис 72 наногель с высокой молекулярной массой. В качестве блокирующего агента выступал диметилфенил(этокси)силан. Полученный полифенилсилсесквиоксан был расфракционирован путем дробного переосаждения. Кроме наногелей был получен их сверхразветвленный аналог по схеме III на Рис.72 Как уже было сказано, модификация по этой схеме исключает образование циклических фрагментов в продукте. В таком варианте в качестве монофункционального мономера использовался диметилфенилсилан. На Рис. 77 представлены ГПХ – кривые выделенных фракций наногеля с указанием их молекулярных масс. Полученный по схеме III образец имел узкое молекулярно-массовое распределение и  $MM = 2150$  (Рис. 78) по полистирольным стандартам. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР подтверждает сверхразветвленную структуру полученного образца (Рис. 79).



**Рисунок 35:** ГПХ кривые фракций ПФС наногеля с диметилфенилсилильной оболочкой.



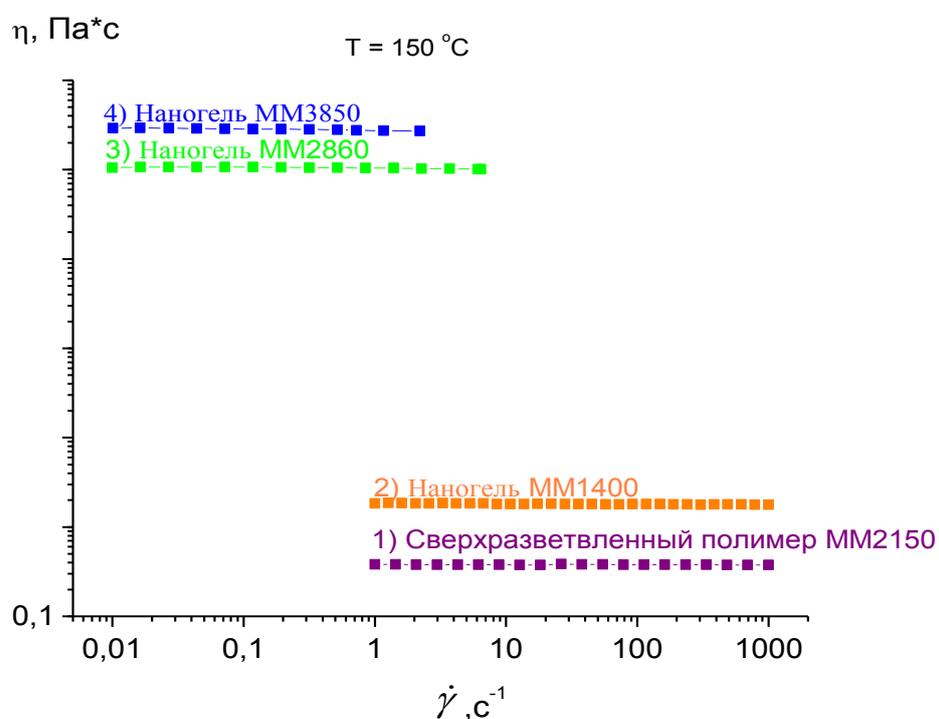
**Рисунок 78:** ГПХ кривая полученного СРПФС



**Рисунок 79:**  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр полученного нефункционального сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана

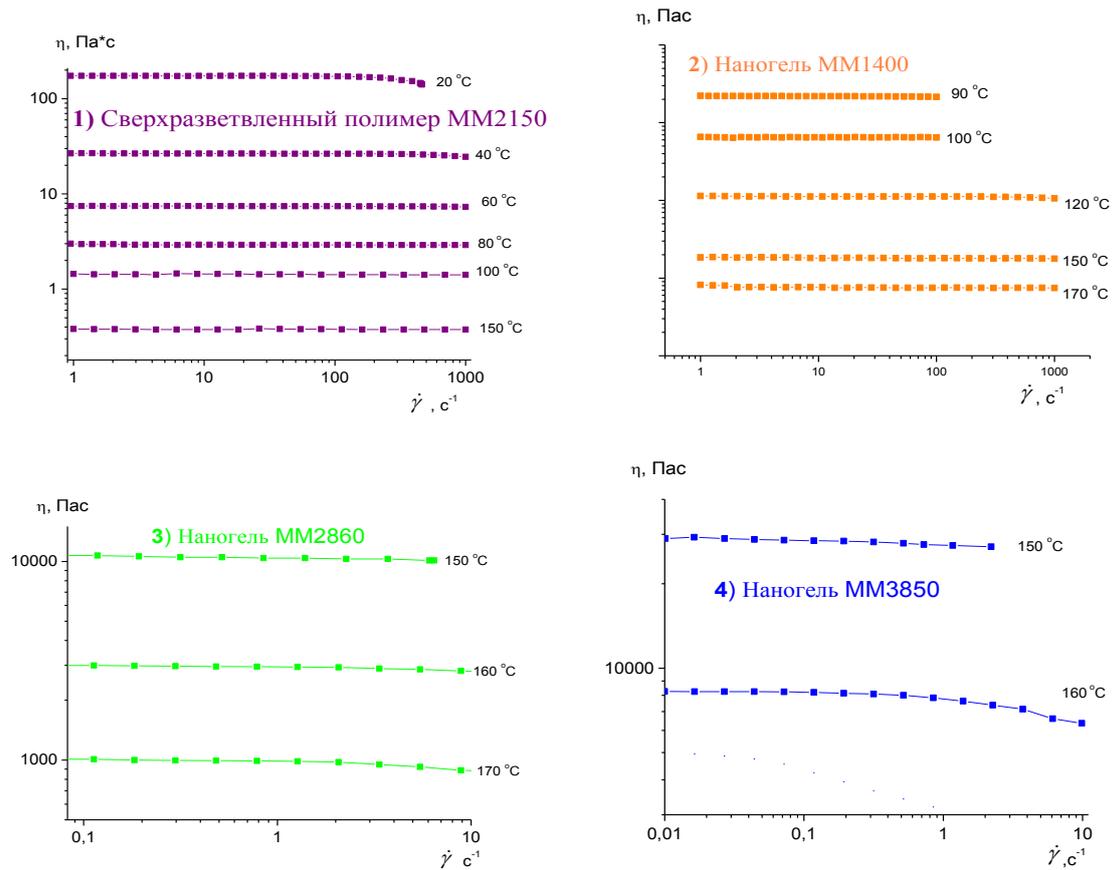
Анализ кривых течения при 150 °С (Рис. 80) показывает, что вязкость всех образцов не зависит от скорости сдвига. Это говорит о том, что все образцы - ньютоновские жидкости. При увеличении молекулярной массы

наногеля увеличивается и вязкость, однако стоит отметить, что при переходе от молекулярной массы 1400 к 2860 вязкость возрастает многократно. Такое резкое изменение физических свойств при минимальных изменениях в химическом составе является характерной особенностью, присущей данным объектам и хорошо иллюстрирующей взаимосвязь между структурой и свойствами [175]. Вязкость же сверхразветвленного полифенилсилсесквиоксана имеет наименьшее значение. По-видимому, это связано с его значительно большей сегментальной подвижностью по сравнению с полициклическими аналогами.



**Рисунок 80:** Зависимость вязкости от скорости сдвига (кривые течения) при 150 °C.

Как видно из Рис 81. вязкость также не зависит от скорости сдвига и при других значениях температуры.



**Рисунок 81:** Зависимость вязкости от скорости сдвига (кривые течения) при различных температурах 150 °С.

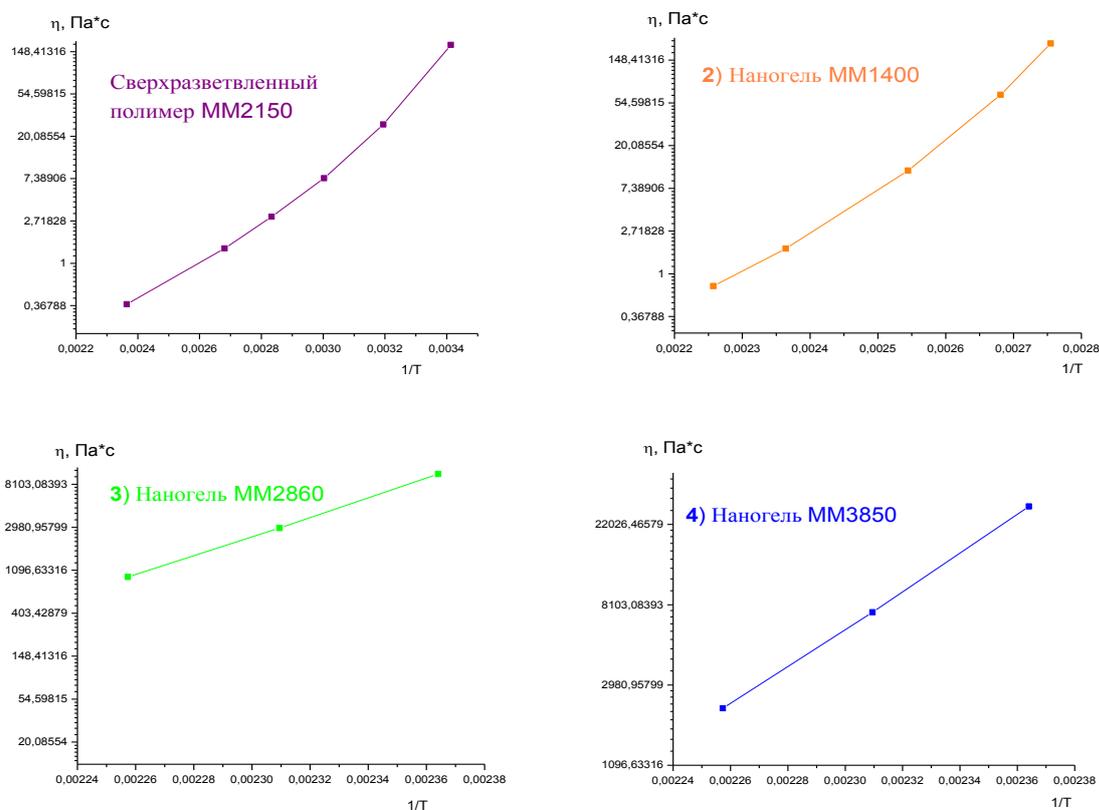
Если зависимость вязкости в координатах уравнения Аррениуса представляет собой прямую, то по тангенсу угла наклона можно определить энергию активации вязкого течения. На основании температурных зависимостей вязкости олигомеров была рассчитана энергия активации вязкого течения согласно уравнению Аррениуса

$$\eta = Ae^{E_a/RT},$$

где  $\eta$  – вязкость,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, выраженная в К.

В случае сверхразветвленного полифенилсилсексвиоксана и наиболее низкомолекулярного наногеля энергию активации определить нельзя, т.к. зависимость не прямолинейная (Рис. 82 1,2). По-видимому, это

связано с межмолекулярными взаимодействиями (так называемым  $\pi$ - $\pi$  стэкингом), характерными для высокофенилированных систем [176].



**Рисунок 82:** Зависимость вязкости от температуры в координатах Аррениуса

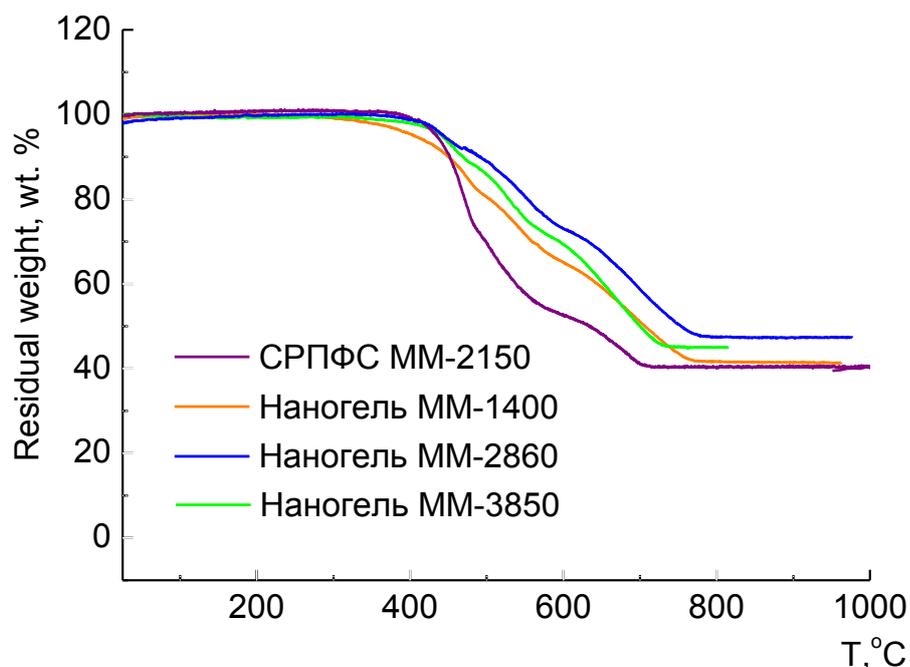
В тоже время наногели, имеющие более высокую молекулярную массу, имеют очень высокие значения энергии активации вязкого течения (Рис 82 3,4). Данные по значениям энергий активации исследованных образцов, сведены в Таб. 5.

**Таблица 5:** Свойства полученных ПФС

Т №	Тип полимера	Молекулярная масса	$E_a$ , кДж/моль	$T_{5\%}$ массовых потерь, °С	$T_c$ , °С
1	Сверхразветвленный	2150	-*	445	-34
2	Наногель	1400	-*	410	29
3	Наногель	2860	186	450	97
4	Наногель	3850	195	450	104

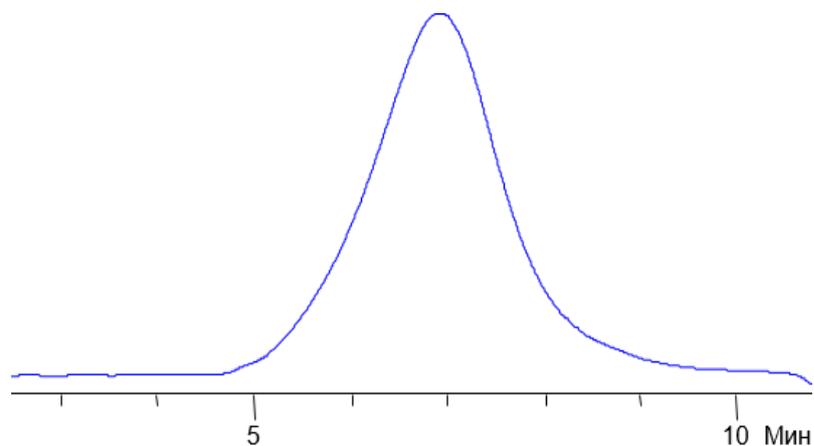
\*- зависимость вязкости от температуры в координатах Аррениуса не прямолинейна

Данные ТГА показали, что все образцы обладают высокими значениями термической стабильности, лежащей в интервале 410-450 °С (Рис. 83) Температура стеклования сверхразветвленного образца значительно ниже, чем у всех остальных наногелей, что еще раз подтверждает их ациклическое строение (Таб. 5).

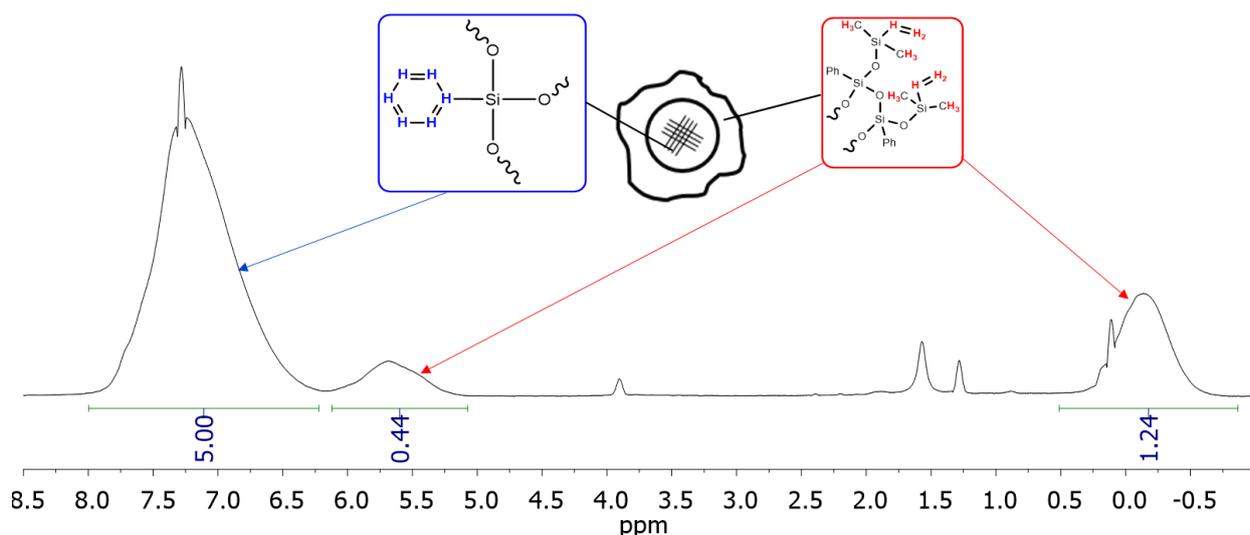
**Рисунок 83:** Кривые ТГА для полученных ПФС

Таким образом, был получен ряд нефункциональных наногелей различной молекулярной массы и их сверхразветвленный аналог. Все полимеры представляют собой ньютоновские жидкости. Температура стеклования всех образцов сильно зависит от молекулярной массы и степени сшивки ПФС. Так, для СРПФС она имеет наименьшее значение, что в сочетании с высокой термической стабильностью позволяет считать их перспективными высокотемпературными теплоносителями, а также пластификаторами.

Как уже говорилось, модификация периферийных функциональных групп во многом определяет дальнейшую область применения получаемого продукта. Так при блокировании поверхностного слоя фенилсилсесквиоксанового наногеля диметилвинилсилильными звеньями появляется возможность использовать его в дальнейших превращениях с использованием реакции гидросилилирования. Интересно было использовать полученный таким образом нангель для отверждения полидиметилсилоксана с концевыми гидрид-содержащими группами. Ожидалось, что вулканизат будет обладать повышенной термостойкостью, прочностью и более высокими показателями преломления. Для этих целей был получен полифенилсилсесквиоксанный нангель по схеме II (см. Рис. 72. Продукт был выделен переосаждением этанолом из тетрагидрофурана и охарактеризован методами ГПХ (Рис 84) и  $^1\text{H}$ -ЯМР Рис.(Рис 85):



**Рисунок 84:** ГПХ кривая полученного наногеля с диметилвинилсилильной оболочкой и ММ - 8000 а.е.м.



**Рисунок 85:**  $^1\text{H}$ -ЯМР полученного наногеля с диметилвинилсилильной оболочкой

По данным ГПХ полученный полимер обладал ММ - 8000 а.е.м. Из  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра видно, что размеры ядра значительно превышают размеры оболочки. Используемый ПДМС имел молекулярную массу 9000 а.е.м. В качестве катализатора отверждения использовался комплекс нуль - валентной платины с дивинилтетраметилдисилоксаном, известным как катализатор Карстеда. Раствор смеси компонентов вместе с катализатором

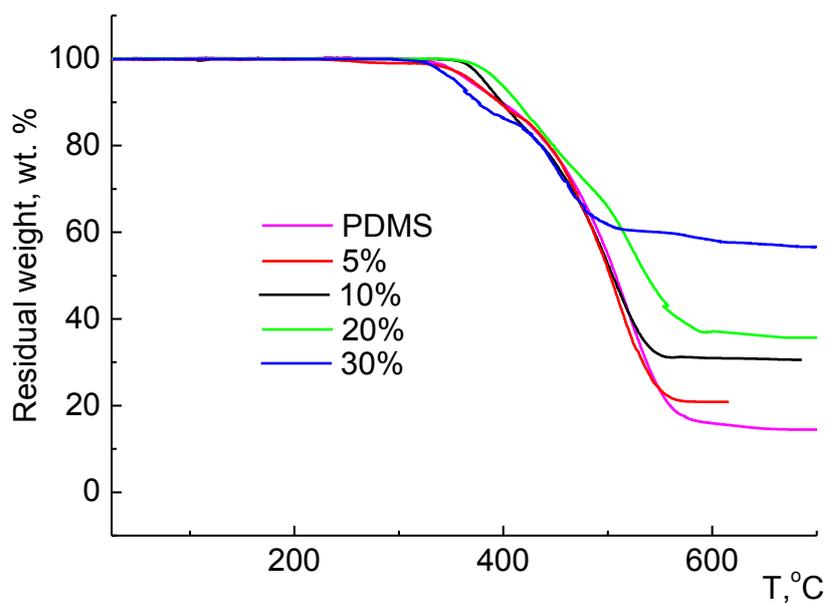
выливался на целлофановую подложку и отверждался в течение суток. Таким образом были получены пленки с содержанием полифенилсилсесквиоксанового наногеля 5, 10, 20 и 30% от массы ПДМС соответственно (Рис.86):



**Рисунок 86:** Фотография полученных пленок, содержащих 5, 10, 20 и 30% отверждающего агента соответственно.

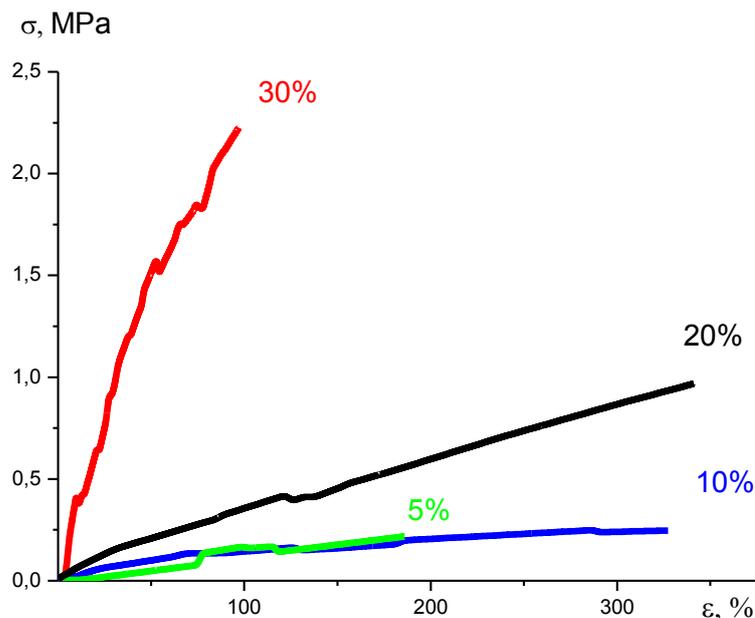
Из рисунка видно, что полученные пленки, находящиеся на верхней части колец, полностью прозрачны, что следует из разборчиво видных через них надписей, соответствующих содержанию наногеля в ПДМС.

ТГА образцов показал, что все пленки обладают высокой термостойкостью вплоть до 350 °С (Таб. 4). Количество коксового остатка увеличивается пропорционально содержанию наногеля с 23% до 60% соответственно (Рис. 87).



**Рисунок 87:** Кривые ТГА- чистого ПДМС и полученных пленок, содержащих 5, 10, 20 и 30% отверждающего агента соответственно.

Увеличение содержания наногеля в композиции приводило к значительным изменениям модуля Юнга. Из кривых растяжения видно (Рис. 88), что при переходе от 5% к 30% содержания наногеля этот показатель возрастает в 60 раз. При этом деформация до обрыва сокращается с 380 до 80% Таб. 6.



**Рисунок 88:** Кривые зависимости деформации от напряжения при растяжении.

**Таблица 6:** Свойства полученных на основе ПДМС и ПФС-наногеля пленок

№	Содержание наногеля в пленке (относительно массы ПДМС), %	Показатель преломления при 20 °С	Модуль Юнга, МПа	Деформация до обрыва, %	Температура 5% массовых потерь, °С	Температура плавления, °С
1	PDMS**	1.4055	-	-	375	-
2	5	1,4119	0,06	280	380	-40,41
3	10	-*	0,21	355	375	-42,24
4	20	-*	0,65	380	395	-43,25
5	30	1,4323	3,6	80	365	-43,23

\*- не измерялся

\*\* -неотвержденный ПДМС

Такое положение дел можно объяснить образованием более сильных, по сравнению с классическим вулканизованным ПДМС, межмолекулярных взаимодействий, имеющих место, как уже говорилось,

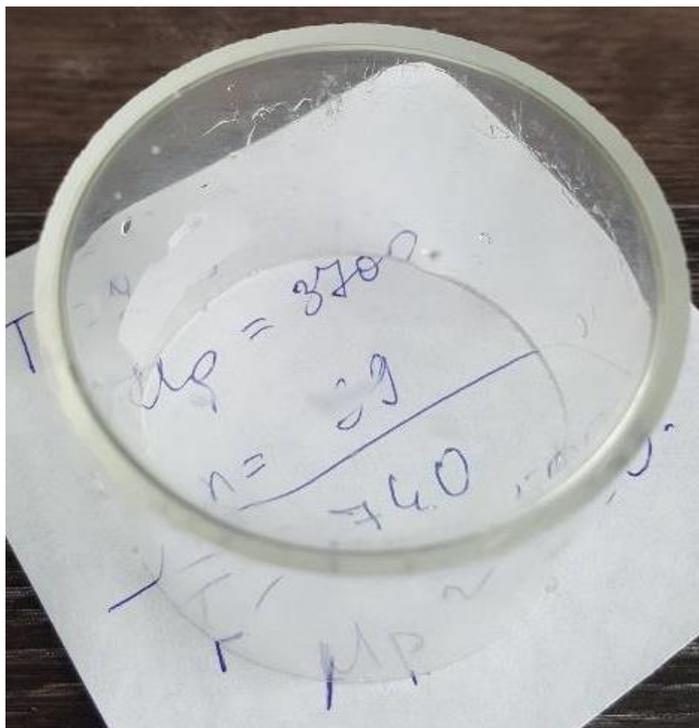
для фенилированных систем. По сути наногель, помимо роли сшивающего агента, начинает играть роль наполнителя.

Еще одним показателем, оказавшимся чувствительным к содержанию полифенилсилсесквиоксанового наногеля, является показатель преломления. Из таблицы видно, что этот параметр изменяется от 1,4119 до 1,4323. При этом показатель преломления чистого ПДМС имеет значение 1,4055. Наибольшую важность этот показатель имеет для электроники. Например, полимеры с высокими показателями преломления часто используются в качестве материалов волноводов и других светотехнических устройств.

Замена в составе композиции ПДМС на метилфенилсилоксановый олигомер общей формулы:



привела к получению прозрачных вулканизатов с очень высоким показателем преломления - 1,5467. На Рис. 89 приведена фотография отвержденной пленки. Как и в случае с полидиметилсилоксановыми пленками, процесс отверждения проводили на целлофановой подложке используя катализатор Карстеда.



**Рисунок 89:** Полученная пленка на основе наногеля и сополимера

Таким образом, нами продемонстрирована возможность модификации СРПФЭОС как посредством замещения периферийных функциональных групп, так и при помощи внутримолекулярной циклизации ядра с одновременным ростом ММ макромолекулы за счет межмолекулярной конденсации. То есть, в зависимости от условий гетерофункциональной конденсации можно получать как сверхразветвленные функциональные и нефункциональные полифенилсилсесквиоксаны, так и аналогичные наногели с различной плотностью сшивки и размерами фенилсилсесквиоксанового ядра. Температура стеклования и термическая стабильность СРПФС сильно изменяется при переходе от  $\text{Me}_3\text{SiO-}$  групп к  $\text{MePh}_2\text{SiO-}$ . Заметно меняется температура стеклования и вязкость при переходе от СРПФС к наногелям с сильно сшитым ядром. Модификация оболочки диметилвинилсилильными группами позволяет вести дальнейшую модификацию уже по двойной связи. Полученные таким образом пленки на основе ПДМС обладают повышенной прочностью. Материал с высоким

показателем преломления, полученный на основе наногеля и сополимера сложного состава представляет интерес для оптоэлектроники.

### 3.3 Заключение

В ходе работы был реализован весь путь получения новой ациклической формы полифенилсилсесквиоксана, начиная с элементарного кремния и заканчивая сверхразветвленными полимерами и наногелями на их основе.

Исследование различных способов проведения прямого синтеза алкоксисиланов позволило выявить наиболее перспективный. Так, при сравнении газофазного и жидкофазного метода предпочтительным оказывается первый. Главные тому причины – простое аппаратное оформление, высокая интенсивность процесса и образование продуктов, содержащих Si-C связь. Значительный эффект на процесс прямого синтеза оказывает УФ-излучение. Было показано, что меняется характер процесса, становясь значительно более стационарным. Активируются радикальные процессы, что видно по метиленовым пикам в спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР. Полученный прямым синтезом тетраалкоксисилан возможно перевести в фенилтриэтоксисилан реакцией Гриньяра.

Была разработана и реализована схема получения новой, ациклической формы полифенилсилсесквиоксана на основе фенилтриэтоксисилана. Полученный СРПЭОС был охарактеризован комплексом физических методов исследования. Определены факторы, влияющие на его образование. На основе сверхразветвленных полифенил(этокси)силоксанов возможно получение широкого ряда продуктов. Высокофункциональная структура может быть трансформирована в нефункциональную, как с сохранением ациклического скелета, так и с образованием сшитых наногелевых частиц с внешней оболочкой. Введенный блокирующий триорганосилильный

агент оказывает значительное влияние на свойства макромолекулы и может легко варьироваться в зависимости от требований, предъявляемых к материалу.

Показаны варианты возможно практического применения синтезированных полимеров. Так ПФС – наногель может выступать в качестве отверждающего агента в различных композициях. Его содержание оказывает значительный эффект на механические и оптические свойства полученного материала.

## 4 Экспериментальная часть

### 3.1. Исходные материалы и методы исследования

Все растворители были приготовлены в соответствии с общепринятыми методиками [177]. Используемые алкоксисиланы были перегнаны над металлическим натрием непосредственно перед использованием. Кремний (КР-1, 140  $\mu\text{m}$ , чистота  $>98\%$ , примесей Fe  $< 0.7\%$ , Al  $< 0.7$ , Ca  $< 0.6\%$ ), NaOH, (Fluka) фенилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан, ацетонитрил, анизол, метилацетат, метилтретбутиловый эфир, триметилхлорсилан, фенилдихлорсилан (Acros), катализатор Карстеда (раствор комплекса платины (0) с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в ксилоле, Pt  $\sim 2\%$ ), хлорид меди (I) 97% (Aldrich),  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (TCI) - коммерческие продукты. Толуол подвергали осушке кипячением и перегонкой над гидридом кальция. Уксусную кислоту подвергали осушке перегонкой над оксидом фосфора (V).

ЯМР-спектры регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400 (Германия) работающего при 400 и 79 MHz для  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  соответственно. Внутренний стандарт – тетраметилсилан. Растворитель –  $\text{CDCl}_3$ . Спектры были обработаны в программе Mestrenova.

ГЖХ анализ проводился на хроматографе (Кристаллюкс 4000, Россия) при 50—280  $^\circ\text{C}$ , 20  $^\circ/\text{мин}$ ; детектор – катарометр, колонка (2 мм  $\times$  2 м) с 5 % SE-30 неподвижной фазой на носителе Chromaton-N-AW-HMDS, гелий использовался как элюент (30 мл/мин). Данные были обработаны в программе «NetChrom 2.0»

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-спектрометра с трансформатором Фурье Bruker "Tensor 37" (Германия). Образцы готовили путем прессования таблеток KBr или в  $CCl_4$ .

"Shimadzu" (Япония, Германия), детекторы - рефрактометр РИД - 20А и фотодиодным детектором SPD-M20А, колонка - Phenogel 1000А (размер (300 x 7,8 мм)); элюент - тетрагидрофуран.

Показатели преломления полимерных плёнок на длине волны 633 нм измерены на рефрактометре Metricon 2010

Исследования методом ДСК проводили на Mettler-822e при скорости нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{мин}$  в атмосфере аргона и кислорода.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе дериватограф - С (МОМ, Венгрия) на образцах с весом около 20 мг при скорости нагрева  $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{мин}$  на воздухе.

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

Механические испытания пленок проводили на универсальные испытательной машине LR10KPlus фирмы Lloyd instruments.

## **3.2 Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов – общие процедуры**

### **3.2.1 Удаление оксидной пленки с поверхности кремния**

Кремниевый порошок был помещен в пластиковые виалы вместе с 47% раствором HF для удаления поверхностного слоя  $SiO_2$ , и помещен в центрифугу. После центрифугирования, содержимое было отмыто водой еще несколько раз, после чего вода была заменена на толуол. После очередного центрифугирования смесь кремния и растворителя была упарена в вакууме.

### 3.2.2 Подготовка контактной массы

Порошки кремния и хлорида меди (I) были помещены в трёхгорлую колбу и выдерживались при температуре 300 °С в течение 1 ч в токе аргона. После этого контактная масса была охлаждена до комнатной температуры и перенесена в реактор.

### 3.2.3 Расчет основных параметров процесса прямого синтеза алкоксисиланов

Основные характеристики процесса, такие как конверсия кремния и селективность, рассчитывали по следующим формулам:

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{n(\text{HSi(OAlk)}_3) + n(\text{Si(OAlk)}_4)}{n(\text{Si загруженного})} * 100\%$$

$$\text{Селективность (\%)} = \frac{g \text{ HSi(OAlk)}_3}{\sum g \text{ всех продуктов}} * 100\%$$

$g$  = массовая доля продукта по ГЖХ

### 3.2.4 Прямой синтез три- и тетраалкоксисиланов

Для проведения жидкофазного процесса прямого синтеза, контактную массу, содержащую 5 г (0,178 моль) кремния и 1 г (0,01 моль) хлорида меди смешивали с 20 мл высококипящего растворителя и диспергировали в ультразвуковой бане в течение 30 мин. В остальных случаях контактная масса переносилась в реактор сразу после получения.

Контактную массу помещали в реактор жидкофазного (см. 43 Рис), газофазного (см. Рис.46), газофазного с УФ-облучением (см. Рис.52) или автоклавного типа. Реактор для проведения процесса с УФ-облучением, был выполнен из кварца, способного пропускать этот тип электромагнитного излучения. Излучение от источника, было направлено благодаря отражению от зеркала и сфокусировано на нижней части реактора. Спирт (или другой жидкий реагент) подавался в реактор насосом

высокого давления или капельной воронкой со скоростью 0,2 мл/мин. За ходом процесса следили при помощи ГЖХ, отбирая пробы из отгона каждые 30 мин. При отсутствии в пробах продуктов реакции, процесс прекращали.

### **3.3 Получение натровой соли фенилтриэтоксисилана**

К 1,0 г NaOH (0,025 моль) добавили 18,03 г (0,075 моль) фенилтриэтоксисилана. Смесь перемешивали в течение 1 часа до полного растворения NaOH. После этого избыток фенилтриэтоксисилана отогнали на масляной бане ( $T_{\text{бани}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и отсаточном давлении 0,001 Bar. Продукт бесцветные кристаллы.

### **3.4 Получение натровой соли фенилтриэтоксисилана в толуоле**

К 1,0 г NaOH (0,025 моль) добавили 6,01 г (0,025 моль) фенилтриэтоксисилана и 29,30 мл толуола. Смесь перемешивали в течение 4 часов до полного растворения NaOH. После этого толуол отогнали на водяной бане ( $T_{\text{бани}} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и отсаточном давлении 0,07 Bar. Продукт бесцветные кристаллы.

### **3.5 Получение натровой соли фенилтриметоксисилана**

К 1,0 г NaOH (0,025 моль) добавили 14,85 г (0,075 моль) фенилтриметоксисилана. Смесь перемешивали в течение 1 часа до полного растворения NaOH. После этого избыток фенилтриметоксисилана отогнали на масляной бане ( $T_{\text{бани}} = 170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) и отсаточном давлении 0,001 Bar. Продукт бесцветные кристаллы.

### **3.6 Реакция триметилсилилирования полученной натровой соли фенилтриэтоксисилана**

Раствор 0,51 г (0,0047 моль) триметилхлорсилана в 10 мл толуола прикапали к гомогенной смеси 1 г (0,0043 моль) продукта 3.3/3.4 и 20 мл

толуола при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  в среде аргона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 0,5 часа при  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Образовавшийся хлорид натрия был отфильтрован. Продукт был выделен вакуумной разгонкой при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  и остаточном давлении  $0,001\text{ Bar}$ . Выход продукта 91% по данным ГЖХ. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0,27 (с 6 H,  $(\text{CH}_3\text{Si})$ ); 0.95-1.35 (т, 3 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 3.60-4.00 (м, 2 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 7.10-7.85 (м, 5 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ).

### 3.7 Получение сверхразветвленного полифенил(этокси)силоксана:

5,2 г (0,022 моль) полученной натровой соли растворили в 30 мл толуола. Затем к смеси добавили 1,33 г (0,022 моль) уксусной кислоты (способы введения уксусной кислоты, температура, тип алкоксисилана приведены в Таблице 7). После этого раствор перемешивали в течение 3 часов. Образовавшийся белый осадок (ацетат натрия) отфильтровали на фильтре Шотта. Толуол отогнали на ротаторном испарителе ( $T_{\text{бани}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , остаточное давление  $0,077\text{ Bar}$ ). Продукт – бесцветная вязкая жидкость. Выход 98%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.95-1.35 (м, 3.24 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 3.60-4.00 (м, 2.01 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 7.10-7.85 (м, 5 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):  $-83.5$ - $(-80,0)$  (м,  $\text{PhSiO}_{1,5}$ );  $-75.0$ - $(-71,5)$  (м,  $\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)\text{-O}$ );  $-67.0$ - $(-64,0)$ . По данным ИК спектроскопии остаточные

$\text{Si-OH}$  ( $3300$ - $3600\text{ cm}^{-1}$ ) отсутствуют. Результаты анализа полученных продуктов методом ГПХ при различной скорости введения уксусной кислоты и температуре приведены в Таблице 7:

**Таблица 7:** Результаты экспериментов получения СРПФАС

№	Тип алкоксисилана	Способ введения	Температура, °С	Скорость введения, мл/мин	Время введения, мин	ММпика (ГПХ)
	ФТМОС	Бысто	25			600
1	ФТЭОС	Бысто	25	-	-	600
2	ФТЭОС	Бысто	0	-	-	1500
3	ФТЭОС	Бысто	60	-	-	900
4	ФТЭОС	Капельная воронка	25	0,23	30	1000
5	ФТЭОС	Дозировочный насос	25	0,02	360	1000

### 3.8 Получение сверхразветвленного полифенил(метокси)силоксана:

К 5,0 г (0,024 моль) полученной натровой соли добавили 30 мл толуола. Затем к суспензии добавили 1,45 г (0,024 моль) уксусной кислоты. После этого смесь перемешивали в течение 3 часов. Образовавшийся белый осадок (ацетат натрия) отфильтровали на фильтре Шотта. Толуол отогнали на роторном испарителе ( $T_{\text{бани}} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , остаточное давление 0,077 Bar). Продукт – бесцветная вязкая жидкость. Выход 93%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.95-1.35 (м, 3.03 H,  $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}$ ); 3.17-3.75; 7.10-7.85 (м, 5 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ).

### 3.9 Получение фенилдипропоксисилана

В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и капельной воронкой добавили 5 г (0,084 моль) мочевины и 3,7 г (0,060 моль) пропилового спирта и 100 мл сухого гексана. Затем медленно ввели раствор 10 г (0,056 моль) фенилдихлорсилана в 50 мл гексана при интенсивном перемешивании. После реакцию смесь перемешивали 2 часа, затем оставили отстаиваться на ночь. Раствор декантировали и разогнали. Выход фенилдипропоксисилана 94%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.93 (t,  $J = 7.4\text{ Hz}$ , 6 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 1.52-1.75 (м, 4 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 3.78 (t,  $J = 6.7\text{ Hz}$ , 4 H,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 4.93. (s 1 H,  $\text{SiH}$ ) 7.32-7.50 (м, 3 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ) 7.60-7.81 (м, 2 H,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ).

### 3.10 Конденсация фенилдипропоксисилана в условиях реакции Пирса - Рубинштейна:

К 1,1 г фенилдипропоксисилану добавили 0,01 мл 0,05 моль/л раствора трис-перфторфенилбора в гексане. Реакция бурно началась после 5 мин перемешивания и сопровождалась выделением газа и разогревом. После охлаждения реактора до комнатной температуры полученный

продукт – прозрачная низковязкая жидкость не требует дополнительного выделения. Выход реакции 100 %. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.33-1.02 (м, 3,32 Н,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 1.11-1.81 (м, 2.26 Н,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 3.18-4.02 (м, 2.21 Н,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{Si}$ ); 6.71-7.83 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): -74.21-(-70,67) (м,  $\text{PhSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{-O}$ ); -66.31-(-62.76). По данным ИК спектроскопии остаточные Si-H ( $2100\text{-}2250\text{ см}^{-1}$ ) практически отсутствуют. ММ продукта по ГПХ - 1000

### **3.11 Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу I:**

К 0,50 г (0,0030 моль) полифенил(этокси)силоксана, добавили 6,870 г (0,120 моль) уксусной кислоты, расчетное количество (см. Таблица 8) диорганотетраметилдисилоксана  $((\text{RMe}_2\text{Si})_2\text{O})$  и 0,022 г (0,0003 моль) ацетилхлорида. После этого реакционную смесь кипятили в течение 24 ч. Затем в раствор добавили 20 мл толуола и отмывали водой, после чего высушивали над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Затем толуол упаривали.

### **3.12 Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу II:**

К 0,50 г (0,0030 моль) полифенил(этокси)силоксана, добавили 7,440 г (0,123 моль) уксусной кислоты и расчетное количество (см. Таблица 8) триорганоэтоксисилана  $(\text{RMe}_2\text{SiOEt}$  или  $\text{R}_2\text{MeSiOEt}$ ). После этого реакционную смесь кипятили в течение 24 ч. Затем в раствор добавили 20 мл толуола и отмыли водой, после чего высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Затем толуол упаривали.

### **3.13 Модификация полученного полифенил(этокси)силоксана, в активной среде по способу III:**

К 0,50 г (0,0030 моль) полифенил(этокси)силоксана добавили расчетное количество диметилорганосилана 10 мкл раствора  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

концентрацией 0,05 моль/л. Реакция бурно протекала в течение 3 мин, после чего смесь перемешивали еще в течение 2 ч. Раствор пропускали через силикагель для очистки от катализатора, после этого раствор упаривали.

Таблица 8: Модификация СРПФЭОС

В-во №	Способ	Блокирующий агент	m, г	n, моль	Выход, %	Вид продукта	ММ*
1	I	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$	1,467	0,009	95	Бесцветная вязкая жидкость	1100
2		$(\text{Me}_2\text{VinSi})_2\text{O}$	1,68	0,009	92	Бесцветная вязкая жидкость	1000
3	II	$\text{MePh}_2\text{SiOEt}$	2,19	0,009	96	Бесцветная вязкая жидкость	1000
4		$\text{Me}_2\text{PhSiOEt}$	1,63	0,009	95	Бесцветная вязкая жидкость	1200
5	III	$\text{Me}_2\text{PhSiH}$	0,60	0,004	98	Бесцветная вязкая жидкость	2150

\*Данные ГПХ по полистирольным стандартам

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР: ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):

- 1) -0.42-0.21 (м, 8,78 Н,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 6.98-7.87 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).
- 2) -0.40-0.25 (м, 5,86 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 5.38-6.29 (м, 2,91 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 6.98-7.73 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).
- 3) -0.42-0.21 (м, 2,69 Н,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 7.05-7.84 (м, 15 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).
- 4) -0.36-0.46 (м, 2,88 Н,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 6.37-7.89 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).
- 5) -0.35-0.45 (м, 3,01 Н,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ); 6.47-7.85 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).

### 3.14 Получение ПФС - наногелей с диметилвинилсилокси терминальными группами

К 0,50 г (0,0030 моль) полифенил(этокси)силоксана, добавили 6,870 г (0,120 моль) уксусной кислоты, и кипятили в течение 2 и 5 ч соответственно (Таблица 9). После этого реакционную смесь охлаждали и добавляли 1,470 г (0,009 моль) 1,3 – дивинил 1,1,3,3 - тетраметилдисилоксана и 0,022 г (0,0003 моль) ацетилхлорида. После этого реакционную смесь кипятили еще в течение 24 ч. Затем в раствор добавили 20 мл толуола и отмыли водой, после чего высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Таблица 9:** Получение наногелей с диметилвинилсилильной оболочкой

Ве- во №	Способ	Блокирующий агент	Время конденсации до добавления блокирующего агента	Выход, %	Вид продукта	ММ*
1	I	$(\text{Me}_2\text{VinSi})_2\text{O}$	2	92	Бесцветная вязкая жидкость	1200
2			5	93	Бесцветная вязкая жидкость	1500

\*Данные ГПХ по полистирольным стандартам

Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР: ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.):

- 1) -0.39-0.26 (м, 2,6 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 5.30-6.29 (м, 1,3 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 6.50-7.89 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).
- 2) -0.38-0.27 (м, 2,9 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 5.32-6.30 (м, 1,2 Н,  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Si}$ ); 6.45-7.93 (м, 5 Н,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$ ).

### 3.15 Получение ПФС - наногелей с диметилфенилсилокси терминальными группами

К 0,50 г (0,0030 моль) полифенил(этокси)силоксана, добавили 7,440 г (0,123 моль) уксусной кислоты после этого реакционную смесь кипятили в течение 10 ч. Затем раствор охладили и добавили 1,620 г (0,009 моль) диметилфенилноэтоксисилана после чего кипятили еще 24 ч. Затем в раствор добавили 20 мл толуола и отмыли водой, после чего высушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки толуола, выход продукта составил 95%. Продукт – бесцветная вязкая жидкость.

### 3.16 Фракционирование ПФС – наногелей.

Дробное переосаждение проводили используя растворитель/осадитель ТГФ/Этанол. Для этого к 20% раствору ПФС – наногеля в ТГФ при интенсивном перемешивании прикапывали этанол до помутнения раствора. После этого перемешивание останавливали и отстаивали смесь в течение 18 ч. После этого раствор декантирования от полимера. С отделенным таким образом раствором процедуру переосаждения повторяли.

### 3.17 Получение пленок на основе ПДМС и ПФС – наногеля с диметилвинилсилилильной оболочкой

Отверждение пленок происходило на целофановой подложке, натянутой на стеклянное кольцо диаметром 72 мм. Количество реагентов рассчитывали исходя из формул:

$$V = S \cdot l$$

$$S = \pi \cdot d^2 / 4$$

Где V- объем реагентов S – площадь подложки, l- толщина пленки, d – диаметр кольца

ПФС - наногель брали в количестве 5, 10, 20 и 30% относительно массы ПДМС (Таблица 10).

Во всех случаях добавляли 0,1 мкл раствора катализатора Карстеда. Все пленки отверждались в течение 24 ч. После отделения от пленки целофановой подложки она выдерживалась в вакуум сушильном шкафу 8 ч при температуре 60 °С и остаточном давлении 0,001 Бар.

**Таблица 10:** Содержание ПФС наногеля в композиции с ПДМС

№	Содержание наногеля, %	m (ПДМС), г	m (наногель), г
1	5	1,19	0,06
2	10	1,10	0,11
3	20	1,01	0,20
4	30	0,90	0,27

### 3.18 Получение пленки на основе ПФС – наногеля и фенилированного сополимера.

Процедура аналогично описанной в пункте 3.17. ПФС брался в соотношении 47% относительно массы сополимера. Наногель – 0,22 г, сополимер 0,25 г

## 4 Выводы

- 1) Впервые в рамках одной работы проведено сравнительное исследование различных способов проведения прямого синтеза тетраметокси- и тетраэтоксисиланов - основы бесхлорной платформы получения фенилалкоксисиланов. Показано, что наиболее перспективным вариантом проведения процесса является газофазный метод синтеза в проточном реакторе;
- 2) Впервые получены экспериментальные данные, подтверждающие эффективность УФ-излучения для активации контактной массы, обеспечивающей стационарное течение процесса прямого синтеза алкоксисиланов. Идентификация силилзамещенных метиленовых фрагментов в составе продуктов реакции указывает на активизацию радикальных процессов при использовании УФ- активации;
- 3) Впервые синтезированы полифенил(этокси)силоксановые олигомеры ациклической сверхразветвленной структуры путем нейтрализации фенилдиэтоксисиланолята натрия с последующей гетерофункциональной конденсацией **Si-OH** и **Si-OAlk** групп. Показано, что среди факторов, определяющих высокий уровень молекулярных масс поли(этокси)фенилсилсесквиоксанов наиболее эффективным является снижение температуры реакции до 0 °С, так как при этом дольше сохраняются активированные формы алкоксисилильных групп в промежуточных продуктах реакции;
- 4) Обнаружена уникальная селективность реакции Пирса - Рубинштейна на основе фенилдипропоксисилана. Несмотря на то, что этот мономер имеет структуру  $AB_2$  и полностью соответствует условию Флори для синтеза сверхразветвленных систем, в результате реакции впервые

получены линейные полифенил(этокси)силоксаны с узким молекулярно-массовым распределением.

- 5) На основе синтезированных сверхразветвленных ПФЭОС был получен ряд функциональных и нефункциональных производных как ациклического строения, так и наногелей с плотным полициклическим ядром, с молекулярными массами от 1000 до 8000 а.е.м. При этом, изменяя природу периферийных групп или плотность сшивки ядра, можно регулировать такие физические свойства, как температура стеклования (от -58 и до 104 °С), энергия активации вязкого течения (от низких значений до 195 кДж/моль) полученных продуктов в широких пределах.
- 6) Показано, что полифенилсилоксановые наногели с диметилвинилсилильными группами в составе макромолекул могут быть использованы в качестве сшивающих агентов в полимерных композициях на основе диметилсилоксановых линейных олигомеров или метилфенилсилоксановых разветвленных олигомеров. Использование нового сшивающего агента приводит к повышению физико-механических свойств и показателей преломления прозрачных силоксановых композиций, перспективных для применения в светотехнических устройствах.

## 7 Список используемой литературы

1. Zheng Y. et al. Hyperbranched polymers: advances from synthesis to applications // *Chem. Soc. Rev. Royal Society of Chemistry*, 2015. Vol. 44, № 12. P. 4091–4130.
2. Baney R.H. et al. Silsesquioxanes // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95. P. 1409–1430.
3. Музафаров А., Василенко Н.Г., Шрагин Д.И. Бесхлорная химия силиконов - новая реальность. “Перо” Москва, 2016. 231 с.
4. Voronkov, M. G.; Lavrent'yev V.L. *Inorganic Ring Systems* / ed. Boschke F.L. Springer-Verlag Berlin Heidel, 1982. Vol. 102. 199-236 p.
5. Provatas, A.; Matison J.G. Silsesquioxanes : Synthesis and applications // *Trends Polym. Sci.* 1997. Vol. 5. P. 327–332.
6. Pankratova L.N., Bugaenko L.T., Revina A.A. Effect of aromatic protectors on the radiolysis of polyorganosiloxanes // *High Energy Chem.* 2000. Vol. 34, № 1. P. 16–22.
7. Senatova N.A. et al. Polyorganosilsesquioxane coatings of combined functions for resistors and thin film dielectric elements in microelectronic structures // *Dokl. Akad. Nauk.* 1994. Vol. 335, № 1. P. 68–69.
8. Morita M. et al. A New Silicone-Based Negative Resist (SNR) for Two-Layer Resist System // *J. Electrochem. Soc.* 1984. Vol. 131, № 10. P. 2402–2406.
9. Oikawa A. et al. Polysilphenylenesiloxane Resin as an Interlevel Dielectric for VLSI Multilevel Interconnections // *J. Electrochem. Soc.* 1990. Vol. 137, № 10. P. 3223–3229.

10. Савченко В.М. et al. Способ получения полифенилсилсесквиоксанполидиорганосилоксановго блоксополимера: pat. RU Patent 2439092C1. 2010.
11. Yang H., Cheng Y., Xiao F. Thermal stable superhydrophobic polyphenylsilsesquioxane/nanosilica composite coatings // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V., 2011. Vol. 258, № 4. P. 1572–1580.
12. Hayashida, Shoichi, Imamura S. Molecular Structure of Polymerization Product Containing Phenyl- and Diphenylsiloxy Units // Polym. Sci. Part A. 1995. Vol. 33. P. 55–62.
13. Yashimura A., Imamura S., Izowa T. Japanese Patent 04 12.333: pat. Japanese Patent 04 12.333. 1992.
14. Tomaru S., Hayashida A. Japanese Patent 06 109: pat. Japanese Patent 06 109.936. 1994.
15. Makoto H., Hiroo M. Japanese Patent 03 91.704: pat. Japanese Patent 03 91.704. 1991.
16. Minami S., Adachii E., Hiroshi A. An Application of Polyphenylsilsesquioxane (PPSQ ) to Organic Anti Reflective Coating (ARC) // Jpn. J. Appt. Phys. Part 2. 1996. Vol. 35. P. L1257–L1259.
17. Yuka Y., Masaya A. Japanese Patent 07 258.604: pat. Japanese Patent 07 258.604. 1995.
18. Brown K.S. et al. Characterization of Poly ( phenylsilsequioxane ) for Planar Integrated Optical Waveguide Applications. Vol. 3005.
19. Yasuda N. et al. Polyphenylsilsesquioxane partially-substituted with germanium: Refractive index controllability and thermal stability // Chem. Lett. 2002. Vol. 31, № 2. P. 244–245.
20. Hasegawa Y. et al. Molecular design of luminescent Eu(III) complexes as

- lanthanide lasing material and their optical properties // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408–412. P. 669–674.
21. Manseki K. et al. Photophysical properties of tetranuclear Eu(III) complexes in polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) // *J. Alloys Compd.* 2006. Vol. 408–412. P. 805–808.
  22. Manseki K., Yanagida S. Photosensitized luminescent lanthanide (III) clusters encapsulated with polyphenylsilsesquioxane // *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 2008. Vol. 205, № 1. P. 23–25.
  23. Gharaibeh A.A., Arafa I.M., Yousef Y.A. Multi-band Broad Emission Properties of Fluoren-9-one Oxime Chemically and Physically Confined in a Photoactive Polyphenylsilsesquioxane Network Matrix // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2011. Vol. 21, № 3. P. 560–569.
  24. Kang D.W., Kim S.T., Kim Y.M. Preparation and Characteristics of Polyphenylsilsesquioxane- b -Polyurethane Copolymer as a Dielectric Material // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2003. Vol. 13, № 3.
  25. Tikhonov N.A. et al. Effect of irradiation on thermal transitions in the siloxane block copolymer BCP 20 : 5 // *High Energy Chem.* 2012. Vol. 46, № 2. P. 91–94.
  26. Cheng B. et al. The effect of pyrolysis gaseous and condensed char of PC/PPSQ composite on combustion behavior // *Polym. Degrad. Stab.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 129. P. 47–55.
  27. Jiang Y., Li X., Yang R. Polycarbonate Composites Flame-Retarded by Polyphenylsilsesquioxane of Ladder Structure // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. Vol. 124. P. 4381–4388.
  28. Wang X., Wu L., Li J. Study on the Flame-Retarded Poly(methyl methacrylate) by Triphenylphosphate and Nano-

- Poly(phenylsilsesquioxane) Spheres // *Adv. Polym. Technol.* 2011. Vol. 30, № 1. P. 33–40.
29. Wang X., Li J., Wu L. Preparation of poly(phenylsilsesquioxane) (PPSQ) particles with ladder structure and the thermal stability of PP/PPSQ composites // *Polym. Adv. Technol.* 2011. Vol. 22, № 12. P. 2151–2156.
  30. Wang X., Li J., Wu L. Preparation of Nano Poly(phenylsilsesquioxane) Spheres(nano-PPSQ) and Study of the Thermal Stability and Crystallization Behavior of PP/Nano-PPSQ Composites // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 121. P. 995–1003.
  31. Brown J.F. et al. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. Vol. 82, № 23. P. 6194–6195.
  32. Abe Y., Gunji T. Oligo- and polysiloxanes // *Prog. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29, № 3. P. 149–182.
  33. Hedrick J.L. et al. Structure Control in Organic–Inorganic Hybrids Using Hyperbranched High-Temperature Polymers // *Macromolecules.* 1997. Vol. 30. P. 7607–7610.
  34. Gao Q. et al. Synthesis and characterization of functional ladder-like polysilsesquioxane and their hybrid films with polyimide // *Thin Solid Films.* Elsevier B.V., 2011. Vol. 519, № 19. P. 6499–6507.
  35. Jiang Y., Li X., Yang R. Polycarbonate Composites Flame-Retarded by Polyphenylsilsesquioxane of Ladder Structure // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. Vol. 124. P. 4381–4388.
  36. Zhang L. et al. Polyimide/ladder-like polysilsesquioxane hybrid films: Mechanical performance, microstructure and phase separation behaviors // *Compos. Part B Eng.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 56. P. 808–814.
  37. Awl R.A. et al. Tricarbonylchromium-Complexed Phenylsiloxane

- Polymers as Stereoselective Hydrogenation Catalysts : Preparation and Properties // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 1980. Vol. 18. P. 2663–2676.
38. Андрианов К.А. и др. Влияние у-Облучения на свойства лестничных кремнийорганических полимеров // ВМС. 1978. Т. 20. С. 1066–1073.
  39. Коршак В.В., А. А. Жданов. Успехи химии кремнийорганических полимеров // Успехи химии. 1975. Т. 44. С. 468–501.
  40. Цветков В.Н. и др. Молекулярные конформации, гидродинамика и оптика лестничных полимеров // ВМС. 1973. Т. 15. С. 400–414.
  41. Андрианов К.А. и др. Исследование механических свойств полифенилалкилсилсесквиоксанов // ВМС. 1970. Т. 12. С. 875–878.
  42. Андрианов К.А., Макарова Н.. Полимеризация продуктов гидролиза органотрихлорсиланов // ВМС. 1970. Т. 12. С. 663–670.
  43. Макарова Н.Н. Синтез и исследование свойств полимеров с циклолинейными силоксановыми главными цепями: дис. к.х.н. 02.00.06. 1971. 147 с.
  44. Рабкина А.Ю. Исследования в области модифицированных полифенилсилсесквиоксанов лестничного строения: дис. к.х.н. 02.00.06. 1979. 121 с.
  45. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул / ed. В.В. Коршак. Изд-во АН, Москва, 1962. 331 с.
  46. Цветков В.Н. и др. Оптическая анизотропия и структура молекул линейных и циклолинейных фенилсилсесквиоксанов // ВМС. 1967. Т. 9. С. 3–8.
  47. Цветков В.Н. и др. Гидродинамические и динамооптические свойства некоторых циклолинейных полифенилсилсесквиоксанов // ВМС.

1970. T. 12. C. 1892–1900.
48. Lee E.-C., Kimura Y. Structural Regularity of Poly(phenylsilsesquioxane) Prepared from the Low Molecular Weight Hydrolysates of Trichlorophenylsilane. // *Polymer Journal*. 1998. Vol. 30, № 3. P. 234–242.
  49. Yang X. et al. Synthesis of ladder-like polyphenylsilsesquioxanes with fairly high regularity using 1,2-ethylenediamine as endo-template // *Chinese J. Polym. Sci.* 2015. Vol. 33, № 9. P. 1305–1312.
  50. Yang X. et al. Preparation and characterization of a type of ladder-like poly(phenylsilsesquioxane) based hybrid star-shaped copolymer of  $\epsilon$ -caprolactone // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. Vol. 132, № 31.
  51. Unno M., Suto A., Matsumoto H. Pentacyclic laddersiloxane // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, № 8. P. 1574–1575.
  52. Ren Z. et al. Study of the supramolecular Architecture-Directed synthesis of a Well-Defined Triple-Chain ladder polyphenylsiloxane // *Macromolecules*. 2010. Vol. 43, № 5. P. 2130–2136.
  53. Nowacka M., Kowalewska A., Makowski T. Structural studies on ladder phenylsilsesquioxane oligomers formed by polycondensation of cyclotetrasiloxanetetraols // *Polym. (United Kingdom)*. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 87. P. 81–89.
  54. Zhang Z.X. et al. A well-defined ladder polyphenylsilsesquioxane (Ph-LPSQ) synthesized via a new three-step approach: Monomer self-organization-lyophilization - Surface-confined polycondensation // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 4. P. 1322–1330.
  55. Choi S.S. et al. Structural Control of Fully Condensed Polysilsesquioxanes: Ladderlike vs Cage Structured

- Polyphenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2015. Vol. 48, № 17. P. 6063–6070.
56. Choi J. et al. Organic/inorganic hybrid composites from cubic silsesquioxanes // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. Vol. 123, № 46. P. 11420–11430.
57. Choi J., Kim S.G., Laine R.M. Organic/Inorganic Hybrid Epoxy Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 15. P. 99–109.
58. Choi J. et al. Organic/Inorganic Imide Nanocomposites from Aminophenylsilsesquioxanes // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 3365–3375.
59. Laine R.M. et al. Polyfunctional cubic silsesquioxanes as building blocks for organic/inorganic hybrids // *Appl. Organomet. Chem.* 1998. Vol. 12, № 10–11. P. 715–723.
60. Sellinger A., Laine R.M. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. Thermally Curable and Photocurable Inorganic/Organic Hybrids // *Macromolecules*. 1996. Vol. 29. P. 2327–2330.
61. Tamaki R., Choi J., Laine R.M. A Polyimide Nanocomposite from Octa (aminophenyl) silsesquioxane // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15, № 1. P. 793–797.
62. Feher F.J., Blanski R.L. Olefin polymerization by vanadium-containing silsesquioxanes: synthesis of a dialkyl-oxo-vanadium(V) complex that initiates ethylene polymerization. // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114, № 14. P. 5886–5887.
63. Feher F.J., Budzichowski T.A. Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry // *Polyhedron*. 1995. Vol. 14, № 22. P.

- 3239–3253.
64. Severn J.R. et al. Homogeneous models for chemically tethered silica-supported olefin polymerization catalysts // *Organometallics*. 2002. Vol. 21, № 1. P. 4–6.
  65. Maxim N. et al. Synthesis and characterization of microporous Fe-Si-O materials with tailored iron content from silsesquioxane precursors // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, № 9. P. 2203–2209.
  66. Laine R.M., Roll M.F. Polyhedral phenylsilsesquioxanes // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, № 5. P. 1073–1109.
  67. Barry A.J. et al. Crystalline Organosilsesquioxanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. Vol. 77, № 16. P. 4248–4252.
  68. Sprung M., Guesther F. The Hydrolysis of n-Amyltriethoxysilane and Phenyltriethoxysilane // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 1958. Vol. 28. P. 17–34.
  69. Brown J.F., Vogt L.H., Prescott P.I. Preparation and Characterization of the Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, № 6. P. 1120–1125.
  70. Brown J. The Polycondensation of Phenylsilanetriol // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87, № 19. P. 4317–4324.
  71. Kim S.G. et al. Octaphenyloctasilsesquioxane and polyphenylsilsesquioxane for nanocomposites // *Materials Syntheses: A Practical Guide*. Springer Vienna, 2008. P. 179–191.
  72. Feher F.J. et al. Synthesis, Characterization and Reactivity of cis-cis-cis [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>] // *Main Gr. Chem.* 1997. Vol. 2. P. 123–132.
  73. Yamamoto S. et al. Mechanism for the Formation of Poly (phenylsilsesquioxane) // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37. P. 2775–2778.

74. Roll M.F. et al. Nano building blocks via iodination of  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ , forming  $[\text{p-I-C}_6\text{H}_4\text{SiO}_{1.5}]_n$  ( $n = 8, 10, 12$ ), and a new route to high-surface-area, thermally stable, microporous materials via thermal elimination of  $\text{I}_2$  // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 29. P. 10171–10183.
75. Furgal J.C., Goodson III T., Laine R.M. D 5h  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_{10}$  synthesis via F – catalyzed rearrangement of  $[\text{PhSiO}_{1.5}]_n$ . An experimental/computational analysis of likely reaction pathways // *Dalt. Trans. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 45, № 3. P. 1025–1039.
76. Bassindale A.R. et al. Fluoride-ion encapsulation within a silsesquioxane cage. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2003. Vol. 42. P. 3488–3490.
77. Bassindale A.R. et al. Fluoride ion entrapment in octasilsesquioxane cages as models for ion entrapment in zeolites. Further examples, X-ray crystal structure studies, and investigations into how and why they may be formed // *Organometallics*. 2004. Vol. 23, № 19. P. 4400–4405.
78. Taylor P.G. et al. Further studies of fluoride ion entrapment in octasilsesquioxane cages; X-ray crystal structure studies and factors that affect their formation // *Dalt. Trans.* 2012. Vol. 41. P. 2048–2059.
79. Olsson K., Gronwall C. On octa-(arylsilsesquioxanes),  $(\text{ArSi})_8\text{O}_{12}$ . 1. The phenyl, 4-tolyl, and 1-naphthyl compounds // *Ark. Kemi.* 1961. Vol. 17. P. 529–540.
80. Kim S.G. et al. Synthesis of amino-containing oligophenylsilsesquioxanes // *Polymer (Guildf)*. 2005. Vol. 46, № 12. P. 4514–4524.
81. Krishnan P.S.G., He C. Octa(maleimido phenyl) silsesquioxane copolymers // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2005. Vol. 43, № 12. P. 2483–2494.

82. Takahashi K. et al. New aminophenylsilsesquioxanes-synthesis, properties, and epoxy nanocomposites // *Aust. J. Chem.* 2006. Vol. 59, № 8. P. 564–570.
83. Brick C.M. et al. Spherical, polyfunctional molecules using poly(bromophenylsilsesquioxane)s as nanoconstruction sites // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38, № 11. P. 4655–4660.
84. He C. et al. Highly efficient luminescent organic clusters with quantum dot-like properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 25. P. 7792–7793.
85. Erben C., Grade H., Goddard G.D. Bromination of octaphenylsilsesquioxane // *Silicon Chem.* 2006. Vol. 3, № 1–2. P. 43–49.
86. Li Z., Kawakami Y. Formation of Incompletely Condensed Oligosilsesquioxanes by Hydrolysis of Completely Condensed POSS via Reshuffling // *Chem. Lett.* 2008. Vol. 37, № 7. P. 804–805.
87. Wang L. et al. Organic-inorganic hybrid diblock copolymer composed of poly( $\epsilon$ -caprolactone) and poly(MA POSS): Synthesis and its nanocomposites with epoxy resin // *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 2013. Vol. 51, № 9. P. 2079–2090.
88. Moore B.M. et al. Asymmetric aryl polyhedral oligomeric silsesquioxanes (ArPOSS) with enhanced solubility // *J. Organomet. Chem. Elsevier B.V.* 2011. Vol. 696, № 13. P. 2676–2680.
89. Hoque M.A. et al. Polysiloxanes with periodically distributed isomeric double-decker silsesquioxane in the main chain // *Macromolecules.* 2009. Vol. 42, № 9. P. 3309–3315.
90. Yoshida K. et al. Silsesquioxane-based polymers: Synthesis of Phenylsilsesquioxanes with double-decker structure and their polymers //

Silicon Based Polymers: Advances in Synthesis and Supramolecular Organization. Springer Netherlands, 2008. P. 205–211.

91. Sodkhomkhum R., Ervithayasuporn V. Synthesis of poly(siloxane/double-decker silsesquioxane) via dehydrocarbonative condensation reaction and its functionalization // Polym. (United Kingdom). Elsevier Ltd, 2016. Vol. 86. P. 113–119.
92. Shchegolikhina O.I. et al. Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanols: cis -[PhSi(O)OH] <sub>4</sub> , cis -[PhSi(O)OH] <sub>6</sub> , and Tris- cis -tris-trans -[PhSi(O)OH] <sub>12</sub> // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41, № 25. P. 6892–6904.
93. Lesniak E., Michalska Z.M., Chojnowski J. One-Step Synthesis of Thermoplastic Phenylsilsesquioxane Polymer and Its Copolymers with Diphenylsiloxanes // J. Inorg. Organomet. Polym. 1998. Vol. 8, № 1. P. 1–21.
94. Takahashi K. et al. Structure of Polyphenylsilsesquioxane Particles Prepared by Two-Step Acid-Base Catalyzed Sol–Gel Process and Formation of Hollow Particles // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. Vol. 7, № 9. P. 3307–3312.
95. Takahashi K. et al. Glass transition and thermal softening of poly(phenylsilsesquioxane) particles prepared using two-step acid-base catalyzed sol-gel process // J. Non. Cryst. Solids. 2008. Vol. 354, № 2–9. P. 700–704.
96. Takahashi K. et al. Thermoplastic and thermosetting properties of polyphenylsilsesquioxane particles prepared by two-step acid-base catalyzed sol-gel process // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2007. Vol. 41, № 3. P. 217–222.
97. Harreld J.H. et al. Surfactant and pH-mediated control over the molecular

- structure of poly (phenylsilsesquioxane) resins // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 1174–1182.
98. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // Высокомолекулярные Соединения, Серия С. 2007. Т. 49, № 7. С. 1357–1388.
99. Flory P.J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. VI. Branched polymers containing A—R—Bf-1 type units // J. Am. Chem. Soc. 1952. Vol. 74, № 11. P. 2718–2723.
100. Hölter D., Burgath A., Frey H. Degree of branching in hyperbranched polymers // Acta Polym. 1997. Vol. 48. P. 30–35.
101. Hawker C.J., Lee R., Frechet J.M. One-Step Synthesis of Hyperbranched Dendritic Polyesters // J. Am. Chem. Soc. 1991. Vol. 113, № 12. P. 4583–4588.
102. Frechet J.M.J., Hawker C.J. Hyperbranched polyphenylene and hyperbranched polyesters: new soluble, three-dimensional, reactive polymers // React. Funct. Polym. 1995. Vol. 26, № 1–3. P. 127–136.
103. Rubinsztajn S., Cella J.A. A new polycondensation process for the preparation of polysiloxane copolymers // Macromolecules. 2005. Vol. 38, № 4. P. 1061–1063.
104. Rubinsztajn, Slawomir; Cella J.A. Formation of siloxane bonds via new condensation process // Polym. Prepr. 2004. Vol. 45, № 1. P. 635–636.
105. Chojnowski J. et al. Synthesis of highly branched alkoxy siloxane-dimethylsiloxane copolymers by nonhydrolytic dehydrocarbon polycondensation catalyzed by tris(pentafluorophenyl)borane // Macromolecules. 2008. Vol. 41, № 20. P. 7352–7358.
106. Thompson D.B., Brook M.A. Rapid assembly of complex 3D siloxane

- architectures // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 1. P. 32–33.
107. Chojnowski J. et al. Mechanism of the B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-Catalyzed Reaction of Silyl Hydrides with Alkoxysilanes. Kinetic and Spectroscopic Studies // *Organometallics*. 2005. Vol. 24. P. 6077–6084.
108. Lei X.F. et al. Space survivable polyimides with excellent optical transparency and self-healing properties derived from hyperbranched polysiloxane // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 20. P. 10207–10220.
109. Brinker C., Scherer G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, INC An Imprint of Elsevier, Boston San Diego New York London Sydney Tokyo Toronto, 1990. 462 p.
110. Zhuo D. et al. Novel hyperbranched polyphenylsilsesquioxane-modified cyanate ester resins with improved toughness and stiffness // *Polym. Int.* 2011. Vol. 60, № 8. P. 1277–1286.
111. Музафаров А.М. Кремнийорганические дендримеры и сверхразветвленные полимеры: д.х.н. 02.00.06. 1997. 60 с.
112. Казакова В.В. и др. Синтез Сверхразветвленных Этилсиликатов - неорганических дендритных систем // *Доклады Академии Наук*. 1996. Т. 349, № 4. С. 486–489.
113. Kazakova V. V et al. Hyperbranched poly(ethoxysiloxanes): synthesis and properties // *Polym. Sci. Part A*. 1999. Vol. 41, № 3. P. 423–431.
114. Jaumann M. et al. Hyperbranched polyalkoxysiloxanes via AB(3)-type monomers // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. Vol. 204, № 7. P. 1014–1026.
115. Rebrov E.A., Muzafarov A.M. Monosodiumoxyorganoalkoxysilanes: Synthesis and properties // *Heteroat. Chem.* 2006. Vol. 17, № 6. P. 514–541.

116. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. “Химия” Москва, 1973. 400 с.
117. Андрианов К.А., Грибанова О. Исследования в области алкил - и арил - замещенных ортоэфиров кремневой кислоты // ЖОХ. 1938. Т. 8. С. 552.
118. Петров А., Миронов В., Чернышев Е. Синтез кремнийорганических мономеров / ed. Топчиев А.В. Изд-во АН, Москва, 1961. 552 с.
119. Б.А. Клоков. Технология непрерывного направленного магнийорганического синтеза органосиланов: дис. д.х.н. 02.00.08. 2000. 398 с.
120. Rochow E.G. The direct synthesis of organosilicon compounds // J. Am. Chem. Soc. 1945. Vol. 67, № 6. P. 963–965.
121. Kalinina A.A. et al. Hydrolytic polycondensation of diethoxydimethylsilane in carbonic acid // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 8. P. 5664–5666.
122. Музафаров А.М. et al. Способ получения полиорганосилоксанов: pat. Russian Patent 2576311C1. 2014.
123. Brook M.A. Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry. J. Wiley & Sons, inc. New York, 2000.
124. Rochow E.G. Preparation of tetramethyl Silicate: pat. US Patent 2473260A. 1946.
125. Rochow E.G., Newton W.E. The Direct Synthesis of Organic Derivatives of Silicon Using Nonhalogenated Organic Compounds // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9, № 5. P. 1071–1075.
126. Okamoto M. et al. Direct synthesis of methyl dimethoxysilane from

- metallic silicon and methanol using copper(I) chloride catalyst // J. Organomet. Chem. 2000. Vol. 616, № 1–2. P. 74–79.
127. Okamoto M. et al. Direct synthesis of alkylalkoxysilanes by the reaction of silicon, alcohol and alkene using a high-pressure flow reactor // J. Organomet. Chem. 2001. Vol. 619, № 1–2. P. 235–240.
128. Okamoto M., Suzuki E., Ono Y. Reaction pathway of formation methoxysilanes in the reaction of silicon with methanol catalyzed by copper (I) chloride // J. Catal. 1994. Vol. 145. P. 537–543.
129. Okamoto M. Intermediacy of silylene and germylene in direct synthesis of organosilanes and organogermanes // Res. Chem. Intermed. 2006. Vol. 32, № 3. P. 317–330.
130. Clarke M.P., Davidson I.M.T. The role of silylenes in the direct synthesis of methylchlorosilanes // J. Organomet. Chem. 1991. Vol. 408. P. 149–156.
131. Lewis L.N., Whitney J.M., Bui P. Direct Reaction of Silicon with  $\alpha$ - $\omega$  Dichloroalkanes: Direct Formation of Dichlorosilacyclopentane // Organometallics. 2005. Vol. 24, № 9. P. 2141–2146.
132. Clarke M.P. The direct synthesis of methylchlorosilanes // J. Organomet. Chem. 1989. Vol. 376. P. 165–222.
133. Chigondo F., Zeelie B., Watts P. Selective Direct Synthesis of Trialkoxysilanes in a Packed Bed Flow Tubular Reactor // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4, № 11. P. 6237–6243.
134. Han J.S. et al. Slurry phase reaction of elemental silicon with methanol in the presence of copper: Direct synthesis of trimethoxysilane // Bull. Korean Chem. Soc. 2009. Vol. 30, № 3. P. 683–686.
135. Kareem S.H., ALSaady F.A., Hikmat N.A. Catalyzed direct reaction of

- methanol with silicon // J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci. University of Bahrain, 2012. Vol. 12, № 1. P. 27–32.
136. Lei Z. et al. Effects of double promoters on direct synthesis of triethoxysilane in gas-solid stirred fluidized bed // Appl. Organomet. Chem. 2011. Vol. 25, № 7. P. 508–513.
137. Okamoto M. et al. Selective Synthesis of Trialkoxysilanes by the Reaction of Metallic Silicon with Alcohols Using Copper(I) Chloride as the Catalyst // J. Organomet. Chem. 1996. Vol. 515. P. 51–55.
138. Okamoto M. et al. Synthesis of methoxysilanes by the reaction of metallic silicon with methanol using copper(II) acetate as the catalyst // Catal. Letters. 1995. Vol. 33, № 3–4. P. 421–427.
139. Okamoto M. et al. Effect of pretreatment conditions of Si-CuCl mixtures on the rate and selectivity in the reaction of silicon with methanol using copper (I) chloride catalyst // J. Catal. 1993. Vol. 143. P. 64–85.
140. Okamoto M. et al. Direct synthesis of ethylmethoxysilanes by the liquid-phase reaction of silicon, methanol and ethylene // J. Organomet. Chem. 1995. Vol. 489. P. 12–16.
141. Okamoto M. et al. Selective Synthesis of trialkoxysilanes by reaction of metallic silicon with alcohols using Copper(I) Chloride as the catalyst // J. Catal. 1994. Vol. 147. P. 15–23.
142. Suzuki E., Okamoto M., Ono Y. Effect of oxide layers on the reaction of silicon with methanol into trimethoxysilane using copper (I) chloride catalyst // Solid State Ionics. 1991. Vol. 47, № 1–2. P. 97–104.
143. Suzuki E., Okamoto M., Ono Y. A kinetic study on the copper-catalyzed reaction of silicon with methanol into trimethoxysilane // Chem. Lett. 1991. Vol. 20, № 2. P. 199–202.

144. Suzuki E., Ono Y. Reaction of Methanol Vapor with Silicon into Trimethoxysilane with High Selectivity // Chem. Lett. 1990. Vol. 19, № 1. P. 47–50.
145. Wang G.J. et al. Preparation and Characterization of Cuprous Chloride Catalyst for Direct Synthesis of Triethoxysilane // Adv. Mater. Res. 2012. Vol. 455–456. P. 80–86.
146. Adonin N.Y. et al. The “direct” synthesis of trialkoxysilanes : New data for understanding the processes of the copper-containing active sites formation during the activation of the initial silicon based contact mass // J. Catal. Elsevier Inc., 2016. Vol. 338. P. 143–153.
147. Zhang L. et al. Effects of CuCl Source and Content on Direct Synthesis of Triethoxysilane from Silicon and Ethanol // Adv. Mater. Res. 2011. Vol. 233–235. P. 1534–1539.
148. “Ivtekhim.” Method of Syntesis of Alkoxysilanes: pat. RU Patent 2196142C2. 2003.
149. Brand A. Freshly Precipitated CuO as Catalyst for the trialkoxysilane synthesis: pat. US Patent 6.380.414 B2. 2002.
150. Brand A. Fluorinated copper salts as catalysts for the synthesis of trialkoxysilanes: pat. US Patent 6.410.771 B1. 2002.
151. Gorshkov A.S., Markacheva A.A., Storozhenko P.A. Method of Syntesis of Alkoxysilanes: pat. RU Patent 2235726 C1. 2004.
152. Gorshkov A.S., Storozhenko P.A. Method for Preparing Alkoxysilanes: pat. RU Patent 2277537 C1. 2006.
153. Harada K., Yamada Y. Process for Producing Trialkoxysilanes: pat. US Patent 55.362.897. 1994.
154. Kopylov V.M., Markacheva A.A., Polivanov A.N. Method of

- Regeneration of Solvent in Process Direct Synthesis of Alkoxysilane: pat. RU Patent 2185384C1. 2002.
155. Lewis K.M., Cameron R.A., Ritscher J.S. Process for the Direct Synthesis of Trialkoxysilane: pat. US Patent 7.429.672 B2. 2008.
  156. Lewis K.M. et al. Nanosized Copper Catalyst Precursors for the Direct Synthesis of Trialkoxysilanes: pat. US Patent 200808192 3A1. 2008.
  157. Lewis K.M. et al. Nanosize copper catalyst precursors for the direct synthesis of trialkoxysilanes: pat. EP Patent 2319851 A1. 2001.
  158. Lewis K.M. et al. Process for the Direct Synthesis of Trialkoxysilane: pat. US Patent 2007/0060764 A1. 2007.
  159. Lewis K.M., Yu H. Activation of copper-silicon slurries for the direct synthesis of trialkoxysilanes.pdf: pat. US Patent 5.728.858. 1998.
  160. Mendicino F.D. Process for the Production of Trialkoxysilane from the Reaction of silicon metal and Alcohol: pat. US Patent 4727173A. 1988.
  161. Mendicino F.D. Process for trialkoxysilane/tetraalkoxysilane mixtures from silicon metal and alcohol: pat. US Patent 4.762.939. 1988.
  162. Mendicino F.D. et al. Surface-Active Additives in the Direct Synthesis of Trialkoxysilanes: pat. US Patent 5.783.720. 1998.
  163. Mendicino F.D. et al. Surface-Active Additives in the Direct Synthesis of Trialkoxysilanes: pat. US Patent RE39.650 E. 2007.
  164. Monin E.A. et al. Method of Production Trialkoxysilane: pat. RU Patent 2476435C1. 2013.
  165. Moody L.G. et al. Trimethoxysilane preparation via the methanol-silicon reaction with recycle: pat. EP Patent 0462359B1. 1995.
  166. Ohta Y., Yoshizako M. Process for the Production of Trialkoxysilane: pat.

- US Patent 4.931.578. 1990.
167. Parmon V.N. et al. Catalyst of Direct Synthesis of Triethoxysilane and Method of its Obtaining: pat. RU Patent 2468865 C1. 2012.
  168. Roston W.A., Cody R.D., Bowman M.D. Process for Preparation of Trialkoxysilanes: pat. US Patent 7.582.788 B2. 2009.
  169. Roston W.A., Cody R.D., Bowman M.D. Process for Preparation of alkoxysilanes: pat. US Patent 2008/0132721 A1 . 2008.
  170. Steding F. et al. Apparatus and Process for Preparing Substantially Halogen-Free Trialkoxysilanes: pat. US Patent 6.727.375 B2. 2004.
  171. Simandan T., Mendicino F.D. Removal of Dissolved Silicates from Alcohol-Silicon Direct Synthesis Solvents: pat. WO Patent 01/12635 A1. 2001.
  172. Yamada Y., Harada K. Process for Producing Trialkoxysilane: pat. US Patent 5.260.471. 1993.
  173. Zavin B.G., Kotov V.M., Prjakhina T.A. Method of Producing Alkoxysilane: pat. RU Patent 2417228C1. 2009.
  174. Egorova E. V et al. Polycondensation of Alkoxysilanes in an Active Medium As a Versatile Method for the Preparation of Polyorganosiloxanes // Dokl. Chem. 2009. Vol. 424, № 2. P. 15–18.
  175. Voronina N. V. et al. Hybrid organo-inorganic globular nanospecies: Transition from macromolecule to particle // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. 2010. Vol. 48, № 19. P. 4310–4322.
  176. Boileau S., Boury B., Ganachaud F. Silicon Based Polymers / ed. Boury, B. Springer, 2008. 285 p.
  177. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. Wiley-Inte. Wiley-

Inte, 1972. 560 p.

178. Temnikov, M. N. et. al. Comparison of Effectiveness of Various Approaches to Direct Synthesis of Alkoxysilanes // *Silicon*. 2015. Vol. 7. P. 69-78.
179. Temnikov, M. N. et. al. Acyclic polyphenylsilsesquioxane: synthesis and properties // *Mendeleev Communications*. 2016. Vol. 26. P. 121-123