

Государственный научный центр Российской Федерации  
Акционерное Общество  
«Государственный ордена Трудового Красного Знамени научно-  
исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений»

*На правах рукописи*

**Федосов Илья Александрович**

**ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО  
ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНО-, ОЛИГО- И ПОЛИМЕРЫ**

Специальность 1.4.8. Химия элементоорганических соединений

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА**

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Лебедев Анатолий Викторович

доктор химических наук

Москва – 2024

# Оглавление

Определения, обозначения и сокращения .....	3
Введение.....	4
<b>I. МЕТИЛСИЛАН. ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ</b>	
(Обзор литературы).....	10
<b>II. ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ, ОЛИГО- и ПОЛИМЕРЫ (Обсуждение результатов) .....</b>	<b>31</b>
2.1. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана: синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана .....	31
2.2. Применение метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана для получения метилфенилсилоксановых жидкостей. ....	35
2.2.1. Синтез линейных олигометилфенилсилоксанов из метилфенилдиэтоксисилана.....	37
2.2.2. Использование метилфенилдиэтоксисилана для получения циклических метилфенилциклосилоксанов и продуктов на их основе.....	50
2.2.2.1. Усовершенствованный способ получения продукта ТМФТ .....	52
2.2.2.2. Исследование влияния параметров процессов каталитической полимеризации циклометилфенилсилоксанов на ММР получаемых $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе .....	54
2.2.3. Синтез олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов .....	78
2.3. Использование метилтриэтоксисилана для получения антиадгезионных смазок .....	88
<b>III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....</b>	<b>100</b>
3.1. Синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана. ....	102
3.2. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с трифенилсиланолом. ....	107
3.3. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с метилдифенилсиланом.....	108
3.4. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с симметричным диметилтетрафенилдисилоксаном.....	110
3.5. АГПК метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана.....	111
3.6. АГПК метилфенилдиэтоксисилана.....	111
3.7. Усовершенствованная технология производства метилфенилциклосилоксанов.....	112
3.8. Усовершенствованная технология производства продукта ТМФТ.....	114
3.9. Каталитическая полимеризация метилфенилциклосилоксанов.....	119
3.10. Синтез метилфенилспироциклосилоксанолов.....	120
3.11. Синтез полиметил(гидрокси)силоксанов. ....	121
<b>В Ы В О Д Ы .....</b>	<b>122</b>
Список цитируемой литературы.....	122
Приложения .....	140

## Определения, обозначения и сокращения

МТЭОС	- метилтриэтоксисилан
АГПК	- ацидогидролитическая поликонденсация
МФЦС	- метифенилциклосилоксан(ы)
ПМФС	- $\alpha,\omega$ -диоксиполиметилфенилсилоксан(ы)
ММР	- молекулярно-массовое распределение
ВЭЖХ	- высокоэффективная жидкостная хроматография
ГПХ	- гель-проникающая (эксклюзионная) хроматография
$M_w$	- средневесовая молекулярная масса
$M_n$	- среднечисловая молекулярная масса
D	- полидисперсность $M_w / M_n$
ТГА	- термогравиметрия
ДТГА	- дифференциальная термогравиметрия
ИК	- инфракрасная спектроскопия
ЯМР	- ядерный магнитный резонанс
РСА	- рентгеноструктурный анализ
ТЭОС	- тетраэтоксисилан

## Введение

**Актуальность проблемы.** Химия элементоорганических соединений сегодня достигла такого уровня, который требует создания новых прорывных технологий. К числу таких технологий относится получение монометилсилана, производство которого в АО «ГНИИХТЭОС» базируется на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана. При этом в качестве побочного продукта образуется метилтриэтоксисилан (МТЭОС) в большем количестве, чем целевой продукт. МТЭОС является потенциальным мономером для бесхлорного синтеза метил- и метилфенилсилоксановых жидкостей и смол линейного и разветвлённого строения. Поэтому необходимость химической переработки МТЭОС в промышленно востребованные олиго- и полимерные кремнийорганические соединения с применением развиваемой в последние годы в АО «ГНИИХТЭОС» технологии управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) алкоксисиланов – главные аргументы актуальности проведения теоретических, экспериментальных и опытно-промышленных исследований по химической утилизации побочного МТЭОС.

**Цель работы** заключалась в разработке и внедрении на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» схемы промышленной утилизации метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана - в дефицитные кремнийорганические мономеры, олиго- и полимеры, востребованные авиационной, космической и электронной промышленностью.

Для достижения поставленной цели работы были сформулированы и решены следующие задачи:

- изучить взаимодействие МТЭОС с фенилмагнийхлоридом в различных условиях с целью достижения его максимального превращения в моно- и дифенилэтоксисиланы;

- исследовать возможности получения из синтезированных моно- и дифенилпроизводных высокотемпературных кремнийорганических жидкостей с широкими областями применения;
- изучить условия превращения метилфенилдиэтоксисилана в индивидуальные метилфенилциклосилоксаны (МФЦС) или их смеси;
- усовершенствовать технологию тетракис(олигометилфенилсилокси)титана из смеси МФЦС;
- исследовать влияние параметров процессов раскрытия МФЦС на молекулярно-массовое распределение (ММР)  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных термостойких лаков и смол на их основе;
- синтезировать олигомерные метилфенилспироциклосилоксанолаы из метилфенилдиалкоксисиланов, в частности из синтезируемого диэтоксипроизводного;
- изучить АГПК самого МТЭОС для получения антиадгезионных смазок;
- апробировать и внедрить разрабатываемые технологии на опытно-промышленном производстве АО «ГНИИХТЭОС».

**Научная новизна** диссертационной работы состоит в следующем:

- впервые в различных условиях детально изучены условия взаимодействия МТЭОС с фенилмагнийхлоридом с целью достижения максимального выхода его моно- и дифенилпроизводных, в первую очередь при использовании самого МТЭОС в качестве растворителя;
- разработан новый бесхлоридный способ получения линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с регулируемой длиной цепи с концевыми трифенилсиланольными группами;
- детально изучены процессы получения линейных метилфенилсилоксановых олигомеров с метилдифенилсиланольными группами, применяемыми в качестве рабочих тел паромасляных диффузионных насосов для получения сверхвысокого вакуума;

- апробирована и успешно внедрена методология и математическая модель использования управляемой ацидогидролитической поликонденсации метилтриэтоксисилана и метилфенилдиалкоксисиланов;
- исследовано влияние параметров процессов раскрытия МФЦС (состав МФЦС, влияние времени реакции, добавок растворителя – диоксана, режимов синтеза, природы и количества катализатора, масштабирования процесса) на молекулярно-массовое распределение  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе;
- определены условия управляемого синтеза олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов;
- впервые найдены условия и успешно апробирована математическая модель управляемой АГПК МТЭОС для получения антиадгезионных смазок типа К-21, при этом предложены наиболее вероятные структуры олигомеров, определяющих их смазочные характеристики для пресс-форм.

**Практическая ценность** работы заключается в разработке эффективных препаративных методов синтеза, создании опытных установок и отработке процессов на опытном производстве ГНИИХТЭОС, в разработке технологических регламентов с последующим вводом технологий в промышленную эксплуатацию и в наработке продукции потребителям.

Были освоены производства:

- метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана, синтезированных из МТЭОС;
- олигометилфенилсилоксановых жидкостей с трифенилсилильными концевыми группами. Ряд из них, такие как ПФМС-6, созданные по новой бесхлоридной технологии, переданы потребителям;
- тетракис(олигометилфенилсилокси)титана (продукта ТМФТ) из смеси МФЦС с получением высокостабильного продукта, который наработан и передан потребителям в количестве более 1 тонны;

- лака К-23-Э(3Н), полученного путем модификации синтезированного из МФЦС олигомера МФ-100 с распределением молекулярных масс от 14420 до 28450, для апробированного специалистами ВИАМ создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000<sup>0</sup>С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения;
- олигомерных метилфенилспироциклоксанолюв, синтезированных из метилфенилдиалкоксисиланов. Продукт с количеством спирозвеньев 4-5 (коммерческое название МФСС-8) был наработан по новой технологии в количестве более 1100 кг и передан потребителям;
- антиадгезионных смазок марки К-21, которые производятся теперь в ГНИИХТЭОС исключительно по разработанной в процессе выполнения данной работы технологии.

**Личный вклад** автора заключается в участии определения цели работы и постановке задач исследования, активном принятии участия в обсуждении результатов диссертации, написании статей и тезисов докладов, выступлении на конференциях с докладом. Автором лично проводились все лабораторные исследования, разрабатывались технологические схемы, проводилась отработка и освоение разработанных технологий на созданных с его участием установках в цехе №17/1 ГНИИХТЭОС с наработкой продуктов для заказчиков.

**На защиту выносятся** следующие научные результаты и положения:

- 1 - Результаты исследования взаимодействия МТЭОС с фенилмагнийхлоридом в различных условиях.
- 2 – Результаты исследования получения из синтезированных моно- и дифенилпроизводных дефицитных высоко термостабильных кремнийорганических жидкостей.
- 3 – Результаты изучения условий превращения метилфенилдиэтоксисилана в индивидуальные МФЦС и их смеси.
- 4 – Усовершенствованная технология тетракис(олигометилфенилсилокси)титана из смеси МФЦС.
- 5 - Результаты исследования влияния параметров процессов раскрытия МФЦС на ММР ПФМС и их физико-химические свойства для последующего получения блок-сополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе.
- 6 – Результаты изучения способа получения олигомерных метилфенилспироцик-

лосилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов с помощью метода управляемой АГПК тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метилфенилдиалкоксисиланов. 7 – Результаты применения управляемой АГПК МТЭОС с целью получения антиадгезионных смазок на основе олигомерных полиметилсилоксанолов с заданной степенью поликонденсации.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты работы представлялись в виде двух тезисов на Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии -2020». Минск. 09-10.01.2020, где были удостоены диплома 1-ой степени и на Восьмой Всероссийской Каргинской Конференции «Полимеры — 2020», г.Тверь , 10-13 ноября 2020 г.

Материалы диссертации полностью изложены в 9 научных статьях в ведущих рецензируемых отечественных журналах, рекомендованных ВАК, в материалах 3 тезисов 2 конференций и 2 патентах на изобретение.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов** обеспечиваются воспроизводимостью экспериментальных результатов на большом количестве лабораторных и промышленных образцов, совпадением полученных экспериментальных данных с ожидаемыми результатами аналитических измерений, таких как элементный анализ синтезированных соединений, метод титрования по Фишеру для определения остаточных силанольных групп в них, ГЖХ, ВЭЖХ, ГПХ, спектроскопия ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , хромато-масс-спектрометрия, технические условия (ТУ) на известные промышленные продукты.

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста, включая 19 таблиц, 23 рисунка, 7 приложений (4 схемы установок и 3 акта внедрения). Она состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы (153 ссылки) и приложений.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный достижениям в применении метилсилана в высоких технологиях и использовании побочного продукта его синтеза - МТЭОС. На основе анализа литературных данных сделан вывод о все большей востребованности метилсилана и

сформулированы цели и задачи настоящей диссертационной работы по переработке МТЭОС, являющегося побочным продуктом в синтезе метилсилана, в дефицитные кремнийорганические продукты.

Результаты собственных исследований по переработке МТЭОС, образующегося в синтезе метилсилана, обсуждаются в главе II. Главными направлениями превращений МТЭОС были выбраны реакции с фенилмагнийхлоридом до моно- и дифенилпроизводных с последующим получением метилфенилсилоксановых жидкостей, МФЦС и трансформация последних в тетракис(олигометилфенилсилокси)титан и ПФМС, а также синтез метилфенилспироциклоксанолов соконденсацией метилфенилдиалкоксисиланов с ТЭОС и АГПК самого МТЭОС для получения антиадгезионных смазок.

Глава третья описывает методические подробности экспериментов и разработанные технологии получения целевых продуктов.

Автор искренне признателен своим коллегам по ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», принимавшим участие в этой работе на разных её этапах: академику РАН, профессору, доктору химических наук П.А. Стороженко, научному руководителю доктору химических наук А.В. Лебедеву, начальникам производств АО «ГНИИХТЭОС» кандидату технических наук Б.Е. Кожевникову и А.Б. Кудряшову, сотруднику лаборатории Функциональных кремнийорганических олигомеров, сополимеров и нанокompозитов кандидату химических наук А.Г. Иванову, сотрудникам лаборатории Аналитических и физико-химических исследований кандидату химических наук А.М. Филиппову, кандидату химических наук Т.М. Шулятьевой, сотрудникам лаборатории Спектральных методов исследования кандидату химических наук А.К. Шестаковой, М.Г. Кузнецовой, начальнику лаборатории Оловоорганических соединений кандидату химических наук А.А. Грачеву, сотрудникам цеха по производству ЭОС, а также сотрудникам ФГУП ВИАМ доктору технических наук, профессору Э.К. Кондрашеву и Н.С. Китаевой.

# I. МЕТИЛСИЛАН. ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

## (Обзор литературы)

### 1.1. ВВЕДЕНИЕ

Высокие темпы развития научно-технического прогресса сопряжены как с ростом объемов практического использования традиционных продуктов химической промышленности, так и с расширением ассортимента новых синтезируемых химических соединений или композиций на их основе. К числу последних относится метилсилан  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  – кремнийорганический мономер, производство которого неуклонно возрастает в связи с постоянно расширяющейся сферой его применения в качестве базового компонента для получения новых композиционных материалов, в первую очередь для электроники и ракетно-космической техники.

Метилсилан представляет собой элементоорганическое соединение, являющееся алкилпроизводным силана. В сжиженном и газообразном состоянии метилсилан бесцветен, имеет умеренно резкий запах, в воде нерастворим, растворим в эфире и спирте, малотоксичен, огнеопасен, способен воспламеняться на воздухе. К числу одной из самых важных физико-химических характеристик метилсилана является достаточно высокая температура его самовоспламенения на воздухе, находящаяся в интервале  $130 \div 180^\circ\text{C}$ .

Производство метилсилана с целью последующего создания востребованных композитов для различных областей науки и техники осуществляется рядом ведущих мировых производителей кремнийорганической продукции. Они выпускают метилсилан различной чистоты для коммерческого использования в качестве товарного продукта. Среди них такие известные фирмы как abcг GmbH и Merck (Германия), FCH Group Reagents for Synthesis (Латвия), американские компании Alfa Chemistry, Atomax Chemicals, Aurora Building Blocks 2, Aurora Screening Compounds 2, DSK Biopharma, Gelest Inc., NBCCChem, китайские фирмы Atomax

Chemicals, Chemieliva Pharmaceutical, Hairui Chemicals, SAGECHEM Ltd. В Российской Федерации производителем метилсилана является ГНИИХТЭОС.

Метилсилан оставил свой след даже в космическом пространстве. Группа исследователей сообщила [1] об обнаружении в космосе метилсилана из наблюдений десяти вращательных переходов между 80 и 350 ГГц ( $J_u$  от 4 до 16) с помощью радиотелескопа IRAM 30m. Объект наблюдали в области С-звезды IRC+10216. Авторы публикации предполагают, что метилсилан образуется во внутренних зонах околозвездной оболочки 1-40  $R^*$ , с содержанием  $(0,5-1) \times 10^{-8}$  относительно  $H_2$ .

Следует отметить, что создание новых перспективных материалов для микроэлектроники на основе карбида кремния включает огромное количество публикаций как в научной, так и в патентной литературе. Оно постоянно обсуждается на проводимой ежегодно международной конференции «Silicon Carbide and Related Materials».

Поэтому в настоящем обзоре нами приведены данные по основным направлениям применения метилсилана, исключая его применения для электронной техники. Рассматриваемое ниже использование метилсилана, вне всякого сомнения, можно отнести к передовым высоким технологиям, описанным в современных научных публикациях и патентной литературе.

## 1.2. МЕТИЛСИЛАН. ПРИМЕНЕНИЕ В ПЕРЕДОВЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Самым значительным высоко технологичным и по праву определяющим для современных композиционных материалов является использование метилсилана для получения карбида кремния как составной части керамоматричных композитов [2-22], средств бронезащиты [5, 22], устойчивых в окислительной среде элементов жаропрочных покрытий, способных работать при температурах до 2000<sup>0</sup>C [14-16, 21, 23], в силу чего исследования по созданию новых перспективных композиционных материалов с использованием метилсилана относятся к числу приоритетных как в оборонных отраслях, так и в гражданских секторах экономики.

Интерес к применению карбида кремния в качестве брони обусловлен низкими в сравнении с броневыми сталями значениями плотности ( $3200 \text{ кг/м}^3$ ), высокой микротвердостью ( $28\div 35 \text{ ГПа}$ ), а также модулем упругости  $405 \text{ ГПа}$  и ударной вязкостью  $4\div 6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  [2, 22].

Эти же уникальные физико-химические свойства, а также ряд других свойств карбида кремния, таких как: коэффициент термического расширения, равный  $(4,2\div 5,1)\times 10^{-6} \text{ град}^{-1}$  в интервале температур  $20\div 920^\circ\text{C}$ ; коэффициент теплопроводности, составляющий  $150 \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$  при  $20^\circ\text{C}$  и  $20 \text{ Вт/(м}\cdot\text{град)}$  при  $1300^\circ\text{C}$ ; предел прочности на изгиб, равный  $418 \text{ МПа}$ , обеспечивают его применение в качестве устойчивых в окислительной среде жаропрочных покрытий и составной части керамоматричных композиционных материалов [2-4, 6, 7, 9, 11-16, 21].

В литературе отмечается, что широкое использование таких материалов позволит повысить коэффициент полезного действия наземных энергетических нефте- и газоперерабатывающих турбинных установок и двигателей, а также резко снизить уровень выделения вредных выбросов, в том числе  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  за счет увеличения температуры сгорающих газов, повысить надежность и долговечность перспективных двигательных и энергетических установок при одновременном снижении их массы [7].

Значение керамоматричных материалов особенно велико для развития аэрокосмической и авиационной отраслей промышленности, в изделиях которых в указанных выше условиях работают элементы горячего тракта ракетных двигателей на твердом топливе, сопловые насадки жидкостных ракетных и реактивных двигателей, элементы тепловой защиты летательных аппаратов т. п. [3, 9, 11-13].

Указанные материалы, получаемые из метилсилана, способны работать при температурах, достигающих  $2000^\circ\text{C}$  [2, 7]. При этом они обладают высокой эрозионной стойкостью. В то же время керамоматричные материалы с карбидокремниевой матрицей имеют недостаточную трещиностойкость. Это ограничивает возможность их использования в условиях интенсивных

термоциклических нагрузок, характерных, например, для камер сгорания жидкостных ракетных двигателей малой тяги [2, 3].

Кратко охарактеризованные выше направления использования метилсилана для получения карбида кремния требуют получения этого соединения в химически высокочистом виде. Эти же направления применения метилсилана предполагают использование специальных технологий его введения в состав керамоматричных материалов, а также устойчивых в окислительной и эрозионной среде жаропрочных покрытий.

Технологии, решающие задачу обеспечения высокого уплотнения структуры композитов, базируются на использовании золь-гель методологии [6, 7, 9, 19], методов химической инфильтрации (CVI) [6, 7, 18], а также методов осаждения кремния из паровой и/или газовой фазы метилсилана (CVD) [2, 3, 6, 12, 21-35].

В литературе отмечалось, что золь-гель технологии, уступая методам CVD по химической чистоте получаемых материалов и покрытий, позволяют получать объемно допированные образцы, в то время как при получении подобных образцов методами газовой инфильтрации (CVI) сталкиваются с серьезными трудностями, обусловленными, в первую очередь, необходимостью обеспечения объемной однородности распределения дисперсного компонента [6].

На практике наиболее широко с наибольшей эффективностью, особенно при получении эпитаксиальных слоев и жаропрочных покрытий, используются CVD методы, в которых процессы пиролитического осаждения карбида кремния могут стимулироваться лазерным излучением или плазмой [28].

Для формирования матриц и покрытий из карбида кремния рядом авторов рекомендуется использование метилсилана, как в индивидуальном виде, так и в смеси с водородом или инертным газом [3, 21, 22, 24-35].

Получение карбонитридов кремния методом CVD предлагается осуществлять с использованием метиламиносиланов  $(\text{CH}_3\text{N})_x\text{SiH}_{4-x}$ , где  $x = 1-4$ ; триэтиламиносилана  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}]_3\text{SiH}$ ; смесей метилсиланов с аммиаком

$(\text{CH}_3)_x\text{SiH}_{4-x} + n\text{NH}_3$ , где:  $x = 1-4$ ,  $n > 0$ ; метилдисилазанов  $(\text{CH}_3)_{x/2}\text{SiNH}\text{Si}(\text{CH}_3)_{x/2}$ , где  $x = 2, 4, 6$  и их смесей с аммиаком, а также цикло-силазанов  $(\text{CH}_3)_x\text{H}_{3-x}(\text{Si-N})_3(\text{CH}_3)_y\text{H}_{3-y}$ , где  $x = 0, 3$ ;  $y = 0, 3$ ) [2]. Среди перечисленных выше соединений и их смесей с аммиаком, водородом и инертными газами особыми преимуществами обладает метилсилан и его смеси с водородом и аммиаком, либо с инертными газами.

Одним из основных преимуществ метилсилана является значительное снижения температур и давлений процессов осаждения целевых продуктов, а также обеспечения экологической чистоты и безопасности процессов, по сравнению со способами, где используются, например, хлорсодержащие реагенты. Важным преимуществом метилсилана является также получение при его парофазной деструкции химически чистого стехиометрического карбида кремния, не содержащего в своем составе свободных фаз кремния и углерода. При получении же карбонитридов или карбогидридов кремния с использованием метилсилана их состав может регулироваться выбором соотношения между аммиаком, водородом и метилсиланом в исходной паро-газовой фазе. Кроме того, при работе с метилсиланом резко упрощается аппаратное оформление процесса осаждения, в котором может быть использовано оборудование из обычных некоррозионностойких материалов [2, 6, 26-28, 30-32]. К достоинствам метилсилана следует также отнести возможность получения из него карбида кремния CVD методом без использования газов-разбавителей [21, 31]. Метилсилан химически стоек при комнатной температуре (не самовозгорается на воздухе; не взаимодействует с влагой и в ней не растворяется; не пирофорен, как моносилан; не диспропорционирует при длительном хранении, как полисиланы) [25, 27]. Важно также отметить, что метилсилан значительно менее токсичен, чем его аналоги, в частности, чем метилхлорсиланы, использующиеся в CVD.

В литературе отмечалось, что за счет этого можно достигнуть более высокого уровня плотности и однородности структуры в ходе процессов насы-

щения пористых подложек, в том числе каркасов на основе волокон, пиролитическим карбидом кремния [30].

Возможность насыщения метилсиланом пористых материалов перед его деструкцией с целью получения карбида кремния в порах имеет большое значение для технологии высокотемпературных (в том числе волокнистых) композиционных керамоматричных материалов, входящих в состав теплонагруженных узлов ракетно-космической техники, а также широко используемых в автомобиле- и тракторостроении для изготовления узлов очистки выхлопных газов, подшипников скольжения, торцевых уплотнений и пр. [3, 21, 30, 31, 33]. Объемное насыщение таких материалов карбидом кремния резко повышает их прочность и термостойкость, а также увеличивает их устойчивость к воздействию окислителей.

Как было отмечено выше, использование метилсилана для создания методом CVD покрытий пористых подложек карбидом кремния обеспечивает более плотное сцепление этих покрытий с подложкой. Это обстоятельство имеет огромное значение для аэрокосмической техники, где широко используются композиционные конструкционные материалы, характеризующиеся остаточной пористостью.

Графит и углерод сгорают при 600-700<sup>0</sup>С. Для защиты поверхности углеродсодержащих материалов используется метилсилан с образованием C/SiC-композиционных материалов, требующих их защиты путем покрытия слоями карбида кремния, относятся, прежде всего, графит различных марок, углерод-углеродные композиционные материалы, некоторые виды композиционных керамоматричных материалов.

Важность решения проблемы защиты покрытиями из карбида кремния таких материалов хорошо иллюстрируется на примере углерод-углеродного композиционного материала, разработанного для нужд ракетно-космической техники в 70-х годах прошлого века [21, 36]. Этот материал, представляющий интерес для создания сопел крупногабаритных (диаметром до 2 м) твердотопливных двигателей мог бы практически полностью соответствовать и

современным требованиям к материалам, применяемым для изготовления неохлаждаемых сопловых насадок жидкостных ракетных двигателей (ЖРД), если бы не его активное окисление при температурах выше 600<sup>0</sup>С. Защита этого материала покрытиями из карбида кремния, получаемого из метилсилана методом CVD, обеспечивает его эксплуатацию при температурах 1300 ÷ 1400<sup>0</sup>С при высоком окислительном потенциале окружающей среды. Опыт такой защиты был использован во Франции при изготовлении криогенной (жидкий кислород - жидкий водород) второй ступени ракеты-носителя Delta 3 производства Pratt&Whitney. Аналогичные работы по внедрению углерод-углеродного композиционного материала в ЖРД ведутся и в России [21].

В литературе особо отмечалось, что снижение температур процессов осаждения карбида кремния из метилсилана приводит к существенному снижению затрат при масштабном промышленном производстве таких крупногабаритных изделий, как: сопловые насадки жидкостных ракетных двигателей, корпуса гиперзвуковых летательных аппаратов, теплонагруженные узлы и детали авиационных двигателей нового поколения и перспективных энергетических установок [30].

Снижение температур и давлений при получении покрытий карбида, нитрида, карбонитридов или карбогидридов кремния из газовых фаз, содержащих метилсилан, представляет также значительный интерес для производства полимерной тары с газо-барьерной поверхностью для пищевых продуктов [37]. Производство такой тары необходимо для упаковки, хранения и транспортировки продуктов, подверженных окислению кислородом воздуха или нежелательному воздействию содержащегося в нем углекислого газа, способного, как и кислород, проникать в продукт через стенки тары, не имеющей газового барьера. Аналогичная тара необходима также для сохранения качества газонасыщенных продуктов с целью предотвращения утечки из них газовых компонентов через стенки тары. К числу таких продуктов, в частности, относится пиво, газированные алкогольные и безалкогольные напитки и др.

Нанесение на внутреннюю и/или внешнюю поверхность полимерной тары методом CVD с использованием метилсилана газобарьерных покрытий из карбида, нитрида, карбонитридов или карбогидридов кремния позволяет резко удешевить, а также облегчить тару для таких продуктов, по сравнению с тарой, изготавливаемой из стекла или алюминия.

Снижение температур и давлений процессов осаждения указанных выше покрытий на стенки полимерной тары необходимо, с одной стороны, для предотвращения ее разрушения и деформаций при высокой температуре, а, с другой, необходимостью обеспечения равномерности покрытий, которое обеспечивается за счет высоких скоростей диффузии реакционных компонентов к стенкам тары при низких давлениях. С целью дальнейшего снижения температур осаждения покрытий, обеспечиваемых использованием метилсилана, в литературе предлагалось применять термические катализаторы этого процесса. В качестве таких катализаторов рекомендуются материалы, включающие в себя один или два, или более элементов, выбранных из группы: C, W, Ta, Ti, Hf, V, Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Ru, Fe, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd и Pt [37].

Возможность получения методом CVD из метилсилана высококачественного наноструктурированного карбида кремния предлагалось использовать и для решения проблемы неразъемного окислительноустойчивого высокопрочного соединения деталей, выполненных из разнородных (например, металл - неметалл и др.) или однородных (например, металл - металл и др.) конструкционных материалов [38]. Предлагаемый способ неразъемного соединения включает сборку и соединение деталей в защитной камере, нагрев и термическую диссоциацию метилсилана, осаждение образованных из него частиц карбида кремния и формирование соединяющего слоя из образующегося осадка в области контакта деталей.

В последнее десятилетие число исследований по получению подложек и покрытий карбида кремния усложненного состава с применением метилсилана непрерывно возрастает. В обзоре [39] рассмотрено образование тонких пленок карбида кремния на поверхности кремния с использованием метилсилана при

комнатной температуре. Пленкообразование обеспечивается формированием активного центра, такого как димер кремния и др. Активные поверхности кремния получают различными методами, например, используют предварительный отжиг и охлаждение в водородной среде, формирование и охлаждение кремниевых прослоек и травление аргоновой плазмой.

Создание многофункциональных композиционных материалов с керамической матрицей из карбонитрида кремния, сформированного на основе пористого армирующего каркаса, выполненного из углеродных тканей или волокон в виде нитей, пучков или слоистых филаментов непрерывной или дискретной структуры описано в работе российских исследователей [40]. Такие материалы применяют в силовых теплонагруженных деталях летательных аппаратов, камерах сгорания и других изделиях для ракетной и авиационной техники. Керамическую матрицу из карбонитрида кремния формируют путём химического осаждения из газовой фазы метилсилана с азотсодержащим прекурсором до заданной плотности и процесса многократной цикловой пропитки каркаса предкерамическим полимером (силазаном) с последующей полимеризацией и пиролизом. Химическое осаждение проводят в газо-вакуумных печах при температуре 500-900<sup>0</sup>С и давлении 50-500 Па, а многократную (от 2 до 4 раз) цикловую пропитку каркаса предкерамическим полимером и последующую полимеризацию и пиролиз реализуют в вакуум-компрессионных печах при температуре до 1600<sup>0</sup>С и давлении до 20 МПа. Техническим результатом патентуемых вариантов реализации способа является получение керамоматричных композиционных материалов, обладающих плотностью в пределах 1,8-2,1 г/см<sup>3</sup>, стойкостью к механическим и теплоцикловым нагрузкам и уровнем окислительной стойкости в диапазоне температур 400-1400<sup>0</sup>С.

Поверхностно-модифицированная полимерная пленка, которая изготавливается вручную с высоким поверхностным модифицирующим эффектом при одновременном уменьшении повреждений, предложена в работе [41]. Способ получения включает следующие стадии: размещение полимерной пленки и катализатора из тугоплавкого металла напротив друг друга в вакуумном сосуде, нагрев катализатора из тугоплавкого металла, обработку полимерной пленки радикалами, обра-

зующимися при контакте со смешанным газом, содержащим кислород, водород, метилсилан.

Холодная аргонная плазма и монометилсилан использовались для формирования покрытия карбида кремния на различных подложках, таких как алюминий, нержавеющая сталь и полиимид, исследователями в работе [42]. После очистки поверхности подложки с помощью аргоноплазменной обработки метилсилан вводили в аргоновую плазму при 10-15Па в течение 20 мин. На основе этого процесса можно получать плотное аморфное пленочное покрытие карбида кремния толщиной более 200 нм. Такое покрытие отлично защищает поверхность алюминиевой подложки от коррозии хлористым водородом, влагой. Этот же процесс может образовать тонкое покрытие карбида кремния на поверхности пластины из нержавеющей стали и полиимидной пленки.

Пористые покрытия из чистого карбида кремния и способы их получения описаны в публикации [43]. Покрытие может быть нанесено на плоские, изогнутые или сферические частицы подложки в неподвижном слое и реакторе с псевдо-сжиженным слоем. Предлагаемый способ включает в себя использование метода осаждения карбида кремния из метилсилана, наличие объемной фракции водорода  $\leq 30\%$  в реакционной системе, состоящей из метилсилана и газа-носителя, материал-предшественник из пористого карбида кремния для проведения реакций пиролиза, осаждение с получением смешанного карбида кремния и углеродного покрытия и удаление углеродного слоя с получением покрытия только из пористого карбида кремния. Покрытие имеет толщину 100нм -1мм, пористость 10-80% и плотно прилегает к подложке. Метод имеет многочисленные достоинства, прежде всего простоту и удобность ведения процесса, низкую стоимость, возможность быстрого внедрения в промышленность. Полученное пористое покрытие из карбида кремния может быть использовано для очистки выхлопных газов, адсорбционной поддержки катализаторов и в других областях.

В работе [44] приведены данные о композитах C-SiC с матрицей, полученной из метилсилана, для применения в качестве неохлаждаемых сопловых удлинителей ракетных двигателей, кросс-типа высокотемпературных теплообменников, ка-

мер сгорания двигателей малой тяги. Несмотря на аморфную структуру осадка SiC, он способен к кристаллизации при температуре 1200<sup>0</sup>C. Показано, что высокая антиокислительная стойкость (до 1800<sup>0</sup>C) композита C-SiC обусловлена высокой фазовой однородностью матрицы SiC и ее химической чистотой.

Способ нанесения покрытия для формирования алмазоподобной пленки структуры листьев лотоса с высокой твердостью, низкой поверхностной энергией, высокой износостойкостью и гидрофобностью, которая может быть использована в металлических формах, аэродинамических профилях самолетов, транспортирующих трубах в угольных шахтах, предложен в работе [45] и базируется на последовательном проведении очистки поверхности заготовки, ее сушки, вакуумирования, заполнения аргоном, плазменной очистке, последующем плазменном азотировании, покрытии переходного слоя метилсиланом, диметилсиланом, триметилсиланом, TiCl<sub>4</sub> или CrCl<sub>4</sub>, и, наконец, покрытии алмазоподобной пленки ацетиленом, октафторциклобутаном и снова метилсиланом.

Химизм и кинетику процессов разложения метилсилана с образованием карбида кремния в различных условиях, базирующихся на промежуточном образовании метильного радикала, метилсилилена, Н· и Н<sub>2</sub>, изучали в работах [46-52]. Установлено, что роль свободнорадикальных цепных реакций и химии силилена в процессе осаждения метилсилана существенно меняется при изменении температуры, давления, температуры подложки, под влиянием катализаторов. Если в качестве последнего используется боран ВН<sub>3</sub>, то такая система признана очень эффективным генератором водорода [49].

В литературе обращалось внимание на перспективность использования метилсилана для аппретирования неорганической части, вводимой в состав композиционных материалов, в частности, термопластичных разметочных материалов на основе нефтеполимерных смол [53,54]. Такие композиционные материалы чаще всего применяются при дорожной разметке. Введение в их состав аппретированных метилсиланом высокодисперсных наполнителей обеспечивает улучшение таких важных эксплуатационных характеристик разметочных материалов как температура размягчения, текучесть расплава, время его

отверждения, водопоглощение, яркость. Исследователями представлены рецепты термопластичных разметочных материалов на основе нефтеполимерных смол, в которых неорганическую часть составляют титановые белила марки P-02, кальцит и стеклянные микрошарики. Замена в одной из этих рецептов небольшой части кальцита на высокодисперсные аппретированные наполнители фирмы «Quarzwерke» Tremin 939-300FST (длинноигльчатый волластонит, аппретированный метилсиланом) и Sibond 600TST (кварцевая мука, аппретированная метилсиланом) позволила увеличить температуру размягчения разметочного материала с 3 до 37<sup>0</sup>С, снизить его водопоглощение до 10 раз, увеличить коэффициент яркости на 13%. В частности, введение в рассматриваемую рецептуру всего 1 масс. % аппретированного метилсиланом наполнителя Sibond 600TST позволило повысить температуру размягчения разметочного материала на 5<sup>0</sup>С.

Рассматриваемое и многие другие ниже описанные применения метилсилана обусловлены, очевидно, наличием в его молекуле трех высоко реакционноспособных гидридных атомов водорода, обеспечивающих его использование в качестве эффективного аппретирующего реагента или связующего, образующего разветвленные структуры при сшивке отверждаемых соединений и композиций.

Интересное и неожиданное направление использования метилсилана в медицине отмечено в работе [55], в которой предложен комбинированный препарат для использования в качестве контрастного агента, применяемого при ультразвуковой визуализации диагностируемого объекта, в частности, перфузии миокарда и других тканей. Препарат для одновременного, отдельного или последовательного использования включает: 1) водную среду для инъекции, содержащую диспергированный газ и 2) композицию, включающую диффундирующий компонент, который включает, как минимум, одно вещество, которое имеет или способно генерировать давление газа или пара, достаточное для активизации контролируемого увеличения указанного диспергированного газа *in vivo* посредством диффузии внутрь него молекул газа или пара, произведенных из указанного вещества, так, чтобы, по меньшей мере

временно увеличивать размеры указанного диспергированного газа *in vivo*. В качестве диспергированного газа в отмеченном выше препарате, среди прочих, предлагается использовать метилсилан или его смеси с другими газами (парами). Эффективность применения предложенного препарата основывается на открытии авторами работы того факта, что ультразвуковая визуализация объекта исследования может достигаться и/или усиливаться посредством препаратов контрастных агентов, содержащих газ, которые после введения способствуют контролируемому и временному росту газовой фазы *in vivo*. В частности, такие препараты могут использоваться для обеспечения контролируемой и временной задержки газовой фазы, например, в форме микропузырьков в микрососудистом русле ткани, повышая, таким образом, концентрацию газа в этой ткани и, соответственно, повышая ее экзогенность.

В последние годы появился ряд публикаций по использованию метилсилана при создании композиционных электродов различных энергетических систем. В патенте [56] автором изобретения предложено применение метилсилана для получения материала для анода литиевых батарей, состоящего из 40-60 частей метилсилана и поливинилового спирта с добавлением 3-5 частей проводящего компонента и 10-15 частей прилипателя. Синтезированный материал отличается более низкой себестоимостью по отношению к применяемым на практике и увеличенной продолжительностью жизненного цикла. В публикации [57] описан способ получения анодного кремнийуглеродистого композиционного материала для литий-ионного аккумулятора, включающий стадии помещения углеродного материала подложки в устройство для термообработки и последующее введение газообразного метилсилана или его смеси с газообразными источниками углерода в течение 5-120 мин. Синтезированный кремнийуглеродистый композит имеет малое объемное расширение, отличную производительность цикла и хорошие электрические характеристики.

Авторы патента [58] предложили использовать добавление метилсилана к проводящей серебросодержащей пасте для получения эффективных заднего и

главного затворного электродов элементов солнечной батареи. Просчитан высокий экономический эффект от внедрения предлагаемой технологии.

В работе [59] предложен способ получения многокомпонентной саморемонтирующейся долговечной строительной водостойкой шпаклевочной пасты, для приготовления которой в качестве одного из основных компонентов используется метилсилан.

Способ получения огнеупорного композиционного материала, обладающего высокой сопротивляемостью к окислению, разработан российскими учеными [60]. Материал пригоден для использования как в ракетно-космической и авиационной технике, так и в автомобилестроении и тракторостроении для изготовления деталей узлов систем выхлопных газов, подшипников скольжения и торцевых уплотнений. Патентуемый материал имеет пористый волокнистый каркас из карбида кремния, на который из газовой фазы нанесен метилсилан при температуре 550-700<sup>0</sup>С и давлении 50-130Па с периодическим понижением давления в реакторе синтеза в течение 1-60 сек до давления 0,1 Па.

Разнообразные герметики для изоляционного стекла с хорошей огнестойкостью и высокой термостойкостью были получены с применением метилсилана в работе [61]. Они состоят из гидроксисиликонов (50-60 частей), метилсиликонов (10-14 частей), метилсилана (6-12 частей), неорганических наполнителей (25-35 частей), устойчивых вспомогательных материалов, получаемых спеканием наногидрокальцита с оксидом графена при 250-350<sup>0</sup>С (10-16 частей), а также содержат в качестве компонентов наноцирконий, аминосиланы, дибутилдилаурат олова, нитрильный и силиконовый каучуки, связующие вещества типа крахмала или арабской камеди, пластификатор диоктилфталат, антибактериальные агенты (например, хитин, горчица и оксид меди) и УФ-поглощители.

Специальное покрытие для наружных строительных материалов с отличной маслостойкостью изобретено Ч.Фенгом [62]. Оно обладает хорошей водостойкостью, хорошей адгезией и гибкостью, износостойкостью и ударопрочностью. Покрытие получают из 12-23 частей вулканизированного силиконового эластомера,

6-12 частей дибуфталата, 20-26 частей акриловой эмульсии, 5-8 частей метилсилана, 2-6 частей триоксида сурьмы, 1-4 части оксида железа.

Экологичный клей для стекла разработан с использованием в качестве составной части метилсилана [63]. Клей имеет короткое время высыхания, мощную силу сцепления, а также может предотвратить почернение или изменение цвета, вызванное плесенью.

Жао Х. разработал и предложил применение метилсилана в качестве компонента для получения новых смягчающих отбеливателей для кожи [64].

Специальные многокомпонентные чернила, в состав которых входит метилсилан, запатентованы в работе [65] и предназначены для бескислотного травления стекла с целью придания ему матовости и низкоотражающих характеристик.

Китайский исследователь Ву Д. при разработке антибактериального огнезащитного герметика на основе полого стекла также использовал в качестве одного из компонентов метилсилан [66]. В другой своей работе он предложил включать метилсилан для получения герметика на основе полого стекла с хорошей адгезионной прочностью и ударопрочностью [67].

Разработан способ получения многокомпонентной стеклоцементной композиции на основе полиуретановой модифицированной полиэфирной и полиамидной смол с использованием в качестве отверждающего компонента метилсилана [68]. Новый стеклоцемент обладает хорошей производительностью, значительным антифунгицидным и антибактериальным действием, а также простотой приготовления и низкой себестоимостью.

Антибактериальная сенсорная электронная продуктовая панель предложена в разработке [69]. Антибактериальный слой формируется из бутилметакрилата, метилсиликона, метилсилана, фосфата алюминия, оксида бария, оксида германия, дымящегося кремнезема, основного фосфата кальция, дибутилдилаурата олова и аминосилана. Предлагаемая к использованию сенсорная электронная панель имеет хорошие антибактериальные характеристики и может избежать бактериальной инфекции, вызванной бактериями, адсорбированными или сформированными на сенсорной панели.

Экологически чистый суперклей на основе ПВХ и акриловых сополимеров с включением в состав метилсилана описан в работе [70]. Предлагаемый суперцемент имеет широкое применение за счет быстрого высыхания, мощной адгезии, высокой прочности на растяжение, низкого риска растрескивания и низкой стоимости.

Способ получения газопроницаемого наноразмерного водонепроницаемого гидроизоляционного агента на основе наночастиц силикагеля, оксида железа и метилсилана приведен в публикации [71]. Смешанный с цементным раствором или бетоном, используемый в качестве добавки композиционный агент позволяет добиться сверхплотной гидроизоляции, предотвращая тем самым просачивание воды, улучшая качество строительства и продлевая срок службы здания.

Огнеупорное бездымное износостойкое керамическое покрытие, состоящее из (по массе частей) силикагеля (400), метилсилана (400), карбида кремния (100), сплавленного белого порошка корунда (80), двуокиси титана (200), силиконового масла (0,1), нейтрализатора (0,1) и армирующего агента (1), описано в работе [72]. Керамическое покрытие имеет высокую износостойкость, высокую стабильность к нагреву, прочность на сжатие (выше 170 МПа), высокую прочность на разрыв (выше 55 МПа) и твердость по Моосу, хорошие водонепроницаемые и негорючие свойства, а также характеризуется отсутствием образования дыма при высоких температурах, и рекомендовано для применения в метро, торговых центрах и других местах массового скопления людей.

Многокомпонентная пена для укладки волос, состоящая из натуральных ингредиентов и органических добавок, включая метилсилан, изобретена автором [73]. Количество и физико-химические свойства каждого компонента изобретения производят, по мнению автора, синергетический эффект, поэтому продукт достигает эффекта увлажнения и чернения волос и способствует росту волос мягким способом. Значение pH мусса близко к значению pH кожи человека, поэтому он не вызывает раздражения кожи, делает волосы мягкими и нежирными, способствует их питанию, а также оказывает значительное влияние на придание волосам стиля, эластичности и яркости. В близком по предназначению патенте [74] при

использовании метилсилана с другими природными компонентами автором отмечаются такие преимущества мусса для укладки волос, как наличие эффекта фиксации прически, придания волосам увлажнения, а также обладание особым эффектом стимулирования роста волос и потемнения волос при его длительном использовании.

Способ изготовления микротвэлов ядерного реактора, характеризующийся тем, что предварительно на топливные микросферы осаждают слой карбида кремния, являющийся геттером кислорода, пиролизом смеси газов, состоящей из 95-96 об.% аргона и 4-5 об.% метилсилана, приведен в работах [75,76].

Стойкое к окислению огнезащитное антикоррозионное многокомпонентное покрытие для металлического листа, для получения которого используют метилсилан, приведено в работе [77].

Метилсилан предложен в качестве одного из основных компонентов сложной пропитки для бамбуковых полосок, используемых в ткацком производстве, а также для защиты тканей от плесени и насекомых [78].

Способ получения пористого биоуглерода из измельченной соевой соломы, подготовленной промыванием кислой водой с последующим прессованием, которую обрабатывают метилсиланом и далее подвергают карбонизации при 500<sup>0</sup>С, описан в работе [79].

Черепица с гидрофобным покрытием на основе соединений титана и метилсилана разработана рядом исследователей в публикации [80]. Гидрофобный материал наносится по меньшей мере на один из поверхностных слоев и слой фоновой пыли, которые изначально нанесены на подложку, пропитанную асфальтом.

Легированный модификатором неорганический композиционный аэрогелевый катализатор хлорирования в паровой фазе или фторирования в газовой фазе разработан группой китайских ученых [81]. В качестве источников образования сферических частиц (основы катализатора) используют метилсилан и изо-пропилат или втор-бутилат алюминия.

Специальный силиконовый клей для крепления баскетбольного кольца, в состав которого входит метилсилан, предложен в публикации [82].

Антибактериальный за счет плесневения многокомпонентный клей для стекла, содержащий наноразмерный неорганический антибактериальный агент, гидроксисиликон, метилсиликон, метилсилан, дымящийся кремнезем, сверхтонкоизмельченный карбонат кальция, дибутилдилаурат олова и аminosилан, предложен авторами работы [83]. Клей может быть использован при высоких температурах и влажности среды, а также работоспособен при сверхнизкой температуре (до минус 200<sup>0</sup>С) и имеет сильную адгезию и гибкость в большом интервале температур. Эффективный нетоксичный и экологически чистый плесневеющий агент добавляется в рецептуру отдельно, так что клей обладает хорошими плесневеющими и антибактериальными свойствами, особенно оказывает хорошее антибактериальное действие на кишечную палочку и золотистый стафилококк.

Процесс получения высоко износостойкой пластмассовой катушки электромагнитного клапана с использованием метилсилана в качестве связующего многокомпонентной системы рассмотрен в работе [84]. Катушка имеет превосходную износостойкость и самосмазывающиеся свойства, отличную производительность, подходит для частого движения вперед и назад, по сравнению с ранее производимыми катушками имеет срок службы, увеличенный в 3-8 раз, а также имеет большой рабочий температурный интервал и высокую ударную прочность при температуре от -180 до -250<sup>0</sup>С.

Водонепроницаемый материал для обработки поверхности зданий, который наносят путем распыления на стены или добавлением в цементные растворы или неотвержденный бетон, получаемый смешением метилсилана (5-20 частей), серной кислоты (10 частей), каустической соды (5-20 частей) и воды (10-100 частей) предложен в работе [85]. Изобретение имеет широкое применение, низкую стоимость, отличную газопроницаемость и водонепроницаемость, что позволяет значительно продлить срок службы здания.

Эмульсию метилсилана, лигносульфоната жирных кислот, полиоксиэтиленового эфира, эмульгированного гидрофильного аminosиликонового масла в деионизированной воде в массовом соотношении 16:1:3:7:53 предложено использовать в качестве умягчителя трикотажных тканей [86]. Например, купальники, выпу-

щенные с применением указанного умягчителя, обладают высокой эластичностью, прочностью, износостойкостью, антистатическими электрическими свойствами, стойкостью к пиллингу, а также мягкими, безвредными для кожи свойствами и влагостойкими характеристиками.

Способ получения антиокислительного покрытия на низкоуглеродистом теплоизоляционном материале, состоящем из двух слоев, внутреннего и наружного, производимого из коллоидного графита, двухкомпонентной эпоксидной смолы на водной основе, кремниевого и графитового порошков с использованием в качестве связующего метилсилана предложен в работе [87].

### 1.3. ВЫВОДЫ.

Рассмотренные выше основные направления практического применения метилсилана в науке и технике, и опубликованные нами в обзоре [88], свидетельствуют о постоянно расширяющемся интересе к нему со стороны различных отраслей экономики и демонстрируют, на наш взгляд, большую роль метилсилана в развитии передовых технологий в науке и технике. Нет никаких сомнений в том, что дальнейшее изучение прикладных свойств метилсилана послужит предметом создания высоких технологий, в том числе в новых направлениях научно-технического прогресса.

Следует отметить, что в большинстве случаев применение метилсилана сопряжено с использованием продукта высокой чистоты, что обуславливает необходимость разработки эффективных методов синтеза и глубокой очистки данного вещества.

Среди известных методов получения метилсилана, описанных в обзоре [89], в ГНИИХТЭОС используется способ, основанный на диспропорционировании метилдиэтоксисилана. При этом в качестве побочного продукта реакции образуется метилтриэтоксисилан. Это соединение представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость с запахом, характерным для спиртов. Плотность при 20<sup>0</sup>С имеет значение 0,895 г/см<sup>3</sup>. Точка кипения МТЭОС находится в интервале 141-143<sup>0</sup>С, что позволяет выделять его из кубового остатка процесса получения метилсилана с

высоким выходом и чистотой более 98%. При этом показатель преломления лежит в пределах значений 1.3825-1.3835 при 20<sup>0</sup>С.

В настоящее время МТЭОС является промышленным продуктом и используется в фармакологии, лакокрасочной и стекловолоконной промышленности.

Так, МТЭОС входит в состав диагностических медицинских препаратов или является исходным соединением для получения лекарственных средств. В частности, одним из широко применяемых в медицинской практике сорбентов для токсинов является известный препарат «Энтеросгель», получаемый гидролизом МТЭОС [90].

В лакокрасочной промышленности МТЭОС активно используется как добавка для пигментирования. Он усиливает взаимодействие пигмента с полимерной основой лакокрасочного материала, причем совместим со следующими полимерными связующими: акрильными, алкидными, полиэфирными, фенольными, ПВХ, эпоксидными, нитроцеллюлозой, полиуретанами.

МТЭОС также применяется для гидрофобизации поверхностей. При этом нанесение на гипс, графит и мрамор обеспечивает только механическую гидрофобизацию за счет образования защитных пленок на поверхности. При гидрофобизации стекловолокна и стеклотканей с помощью МТЭОС значительно улучшается их смачивание полимерными связующими, в результате чего существенно увеличивается механическая прочность и водостойкость материала [91]. Это объясняется химическим связыванием МТЭОС с поверхностью материалов за счет взаимодействия с поверхностными гидроксильными группами.

Стеклопластики, полученные на основе поликонденсационных смол, модифицированных МТЭОС, также обладают повышенной водостойкостью, однако, их химическая прочность по сравнению со стеклопластиковыми на основе тех же, но не модифицированных смол, снижается [92].

МТЭОС с добавкой 0,5% 3-аминопропилтриэтоксисилана придает высокую гидрофобность целлюлозным материалам, например, хлопчатобумажному сатину, без ухудшения других его характеристик [93].

Важное прикладное значение МТЭОС имеет также его применение для модификации пирогенной двуокиси кремния, которое осуществляют при температурах 90-220°C за счет реакции с ОН-группами, находящимися на поверхности аэросила [94].

За счет наличия трех функциональных групп МТЭОС используется для производства других полимеров, адсорбентов и кремнийорганических продуктов. При этом следует учитывать, что МТЭОС гидролизуется труднее, чем его предшественник метилтрихлорсилан, поэтому его гораздо чаще используют для получения кремнийорганических олигомеров в лабораторных, а не промышленных условиях [95].

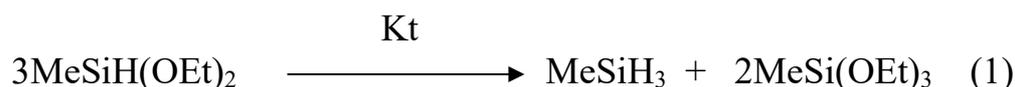
Таким образом, приведенные выше примеры практического применения МТЭОС показывают, что это соединение представляет собой интерес как самостоятельный продукт при его многотоннажном производстве. В случае побочного образования МТЭОС, как в разработанной в ГНИИХТЭОС технологии метилсилана, большой интерес представляет его переработка как исходного соединения с целью получения других востребованных современными технологиями соединений. Учитывая вышесказанное можно констатировать, что переработка МТЭОС в ценные продукты создает предпосылки безотходного получения метилсилана. При этом появляется возможность осуществить разработку новых подходов к получению кремнийорганических продуктов современными методами, такими как использование реактива Гриньяра без растворителей, поскольку МТЭОС содержит три эфирные группы, а также бесхлорных методов гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации, развиваемых в последние годы в ГНИИХТЭОС и ИНЭОС РАН под руководством академика Музафарова А.Н. Применение этих методов для переработки МТЭОС, образующегося в синтезе метилсилана, производство которого непрерывно расширяется, представляет значительный интерес с точки зрения подхода к новым и известным ранее промышленно востребованным кремнийорганическим мономерам, олиго- и полимерам, а потому является актуальной проблемой и составляет основную цель настоящей диссертационной работы.

## II. ПЕРЕРАБОТКА МЕТИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА - ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА МЕТИЛСИЛАНА - В ДЕФИЦИТНЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ, ОЛИГО- и ПОЛИМЕРЫ

(Обсуждение результатов)

### *2.1. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана: синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана [96]*

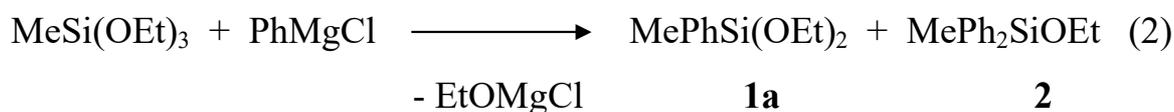
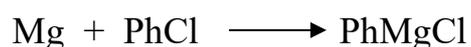
Известно [97], что одним из удобных способов получения высокочистого метилсилана для электронной промышленности является метод, основанный на реакции каталитического диспропорционирования метилдиэтоксисилана по схеме:



При этом даже в случае малотоннажного производства, организованного на производственных площадях АО «ГНИИХТЭОС», являющегося единственным производителем метилсилана в РФ, в качестве отходов образуются значительные количества метилтриэтоксисилана (МТЭОС). В научной литературе имеются данные о том, что алкоксисиланы вступают во взаимодействие с реактивами Гриньяра. В частности, описан синтез хлор-, бром- и фторфенилметилдиэтоксисиланов непосредственно из МТЭОС действием соответствующих замещенных фенилмагниевых бромидов в диэтиловом эфире [98]. Внимание исследователей к реакции магниевых органических соединений с алкоксисиланами не ослабевает до настоящего времени вследствие создания новых полимерных материалов на основе арилэтоксисиланов, в частности, данное направление развивается в работе Музафарова А.М. с сотр. [99]. Нами в лабораторных и опытно-промышленных условиях получены экспериментальные данные по актуальной утилизации МТЭОС в промышленно востребованные дефицитные продукты метилфенилдиэтоксисилан (**1a**) и метилдифенилэтоксисилан (**2**) [96]. Последние могут представлять интерес как

самостоятельные коммерческие продукты, например, как антиструктурирующие добавки (стабилизаторы) при приготовлении смесей на основе силоксановых каучуков и высокоактивных наполнителей (подобно известному отечественному промышленному продукту СМ-2, представляющему собой метилфенилдиметоксисилан **1б**), либо использованы в качестве сырья для получения всевозможных промышленно востребованных олигометилфенилсилоксанов циклического и линейного строения, представляющих несомненный интерес в качестве термически, химически и радиационно стабильных жидкостей.

Простой перегонкой реакционной массы синтеза метилсилана выделяли МТЭОС с содержанием основного вещества 97-99%. Превращение рассматриваемого алкоксида кремния в промышленно востребованные продукты осуществляли действием реактива Гриньяра на МТЭОС в ксилоле, либо используя МТЭОС одновременно в качестве реагента и растворителя, по схеме (2):



Продукты взаимодействия и не вступивший в реакцию МТЭОС после фильтрации реакционной массы и промывки осадка гексаном выделяли из фильтрата вакуумной ректификацией. Соединения **1а** и **2** можно получать, как видно из ГЖХ-анализов реакционных смесей, представленных в таблицах 1-3, с различными выходами в зависимости от соотношения используемых МТЭОС и реактива Гриньяра. К неожиданному результату следует отнести образование метилдифенилсилана во всех изученных реакциях. Его генерирование, подтверждаемое сравнением с временем удерживания заведомого образца и проведением хромато-масс-спектрометрического анализа, можно объяснить, вероятно, внедрением атомов магния по связи Si-O в метилдифенилэтоксисилане в жестких реакционных условиях по схеме (3):



Подтверждением предложенной схемы является корреляция определяемых методом ГЖХ количеств побочных продуктов метилдифенилсилана и бифенила, образование которого высвобождает необходимое для реакции количество магния.

Типичные результаты утилизации МТЭОС фенилированием реактивом Гриньяра приведены в таблицах 1-3.

**Таблица 1.** Выход идентифицированных по ГЖХ (насадочная колонка 3м 5% SE-30) продуктов реакции МТЭОС с фенилмагнийхлоридом (1.5:1) в метилтриэтоксисилане как растворителе

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
5.172	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	МТЭОС	40.8	-
8.653	-	Не идентифицирован	0.75	-
9.592	$\text{MePhSi}(\text{OEt})_2$	Метилфенилдиэтоксисилан	47.98	81.04
10.697	PhPh	Дифенил	1.86	-
11.727	$\text{Ph}_2\text{SiHMe}$	Метилдифенилсилан	2.52	3.76
12.885	$\text{MePh}_2\text{SiOEt}$	Метилдифенилэтоксисилан	3.48	4.32

**Таблица 2.** Выход идентифицированных по ГЖХ (насадочная колонка 3м 5% SE-30) продуктов реакции МТЭОС с фенилмагнийхлоридом (1:1) в ксилоле

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
5.186	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$	МТЭОС	14.0	-
9.485	$\text{MePhSi}(\text{OEt})_2$	Метилфенилдиэтоксисилан	54.1	58.0
10.698	PhPh	Дифенил	3.93	-
11.744	$\text{Ph}_2\text{SiHMe}$	Метилдифенилсилан	5.65	5.91
12.947	$\text{MePh}_2\text{SiOEt}$	Метилдифенилэтоксисилан	20.79	17.78

\*) Примечание: в расчете на прореагировавший МТЭОС.

Как видно из таблицы 1 при использовании МТЭОС в качестве реагента и растворителя одновременно наблюдается наиболее высокая селективность реакции в отношении диэтоксипроизводного **1a**.

При проведении реакции в ксилоле (таблицы 2, 3) селективность реакции как в отношении диэтоксипроизводного **1a**, так и в отношении монопроизводного **2** падает.

**Таблица 3.** Выход идентифицированных методом ГЖХ (капиллярная колонка 30м НР-5) продуктов реакции метилтриэтоксисилана с фенилмагнийхлоридом (1:2) в ксилоле

Время удерживания, мин	Продукт реакции		Концентрация в смеси, %	Выход в % *
	Формула	Наименование		
7.569	$\text{MePhSi(OEt)}_2$	Метилфенилдиэтоксисилан	31.035	26.31
8.797	PhPh	Дифенил	7.643	-
9.952	$\text{Ph}_2\text{SiHMe}$	Метилдифенилсилан	10.09	9.07
11.348	$\text{MePh}_2\text{SiOEt}$	Метилдифенилэтоксисилан	34.208	40.0
14.512	$\text{MeSiPh}_3$	Метилтрифенилсилан	3.0	1.95

\*) Примечание: в расчете на взятый в реакцию МТЭОС.

Как видно из таблицы 3 использование мольного избытка реагента Гриньяра по отношению к МТЭОС несмотря на стерические препятствия сопровождается побочным образованием метилтрифенилсилана. Суммарный выход продуктов фенилирования в расчете на взятый в реакцию МТЭОС не превышает 66%, что обусловлено, на наш взгляд, значительным комплексообразованием продуктов фенилирования с исходным МТЭОС, образованием побочных продуктов, сложностью выделения продуктов взаимодействия из гетерогенной реакционной массы, меньшей реакционной способностью монофенилпроизводного к фенилированию по сравнению с

таковой у МТЭОС. Тем не менее, учитывая высокую на сегодняшний день практическую ценность соединений **1a** и **2** и значительные накопления МТЭОС при производстве метилсилана, рассматриваемый процесс утилизации МТЭОС можно полагать целесообразным к промышленному использованию.

Таким образом, действием фенилмагниихлорида в различных соотношениях на МТЭОС, образующийся в качестве отхода при производстве метилсилана, можно получать промышленно востребованные метилфенилэтоксисиланы. Разработанный метод был успешно апробирован нами с использованием оборудования цеха №17 ГНИИХТЭОС. Для этой цели была специально смонтирована установка, в качестве базового реактора синтеза и конденсации реактива Гриньяра в которой был установлен эмалированный реактор с рубашкой и мешалкой объёмом 250 л. Установка спроектирована и официально утверждена как опытная установка проведения синтезов с реактивом Гриньяра. Разделение моно- и диэтоксипроизводных **1a** и **2** осуществляется на установке посредством ректификации в вакууме на стеклянной колонне производительностью 10 теоретических тарелок, заполненной стеклянными кольцами Рашига. На рисунке 1 приведен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1a**, полученного из МТЭОС на опытной цеховой установке.

## **2.2. Применение метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана для получения метилфенилсилоксановых жидкостей.**

Известно, что метилфенилсилоксановые жидкости различного состава и строения, благодаря их термической, химической и радиационной стойкости, а также низкой упругости паров, нашли широкое применение в различных областях промышленности. Традиционными методами их промышленного синтеза являются согидролиз метил-, фенил- и метилфенилхлорсиланов, либо соответствующих алкоксисиланов, взаимодействие силанолятов щелочных металлов с хлорсиланами, реакция хлор- или алкоксисиланов с силанолами [100-107]. В свете развиваемой в настоящее время в ГНИИХТЭОС концепции синтеза олиго- и полисил-

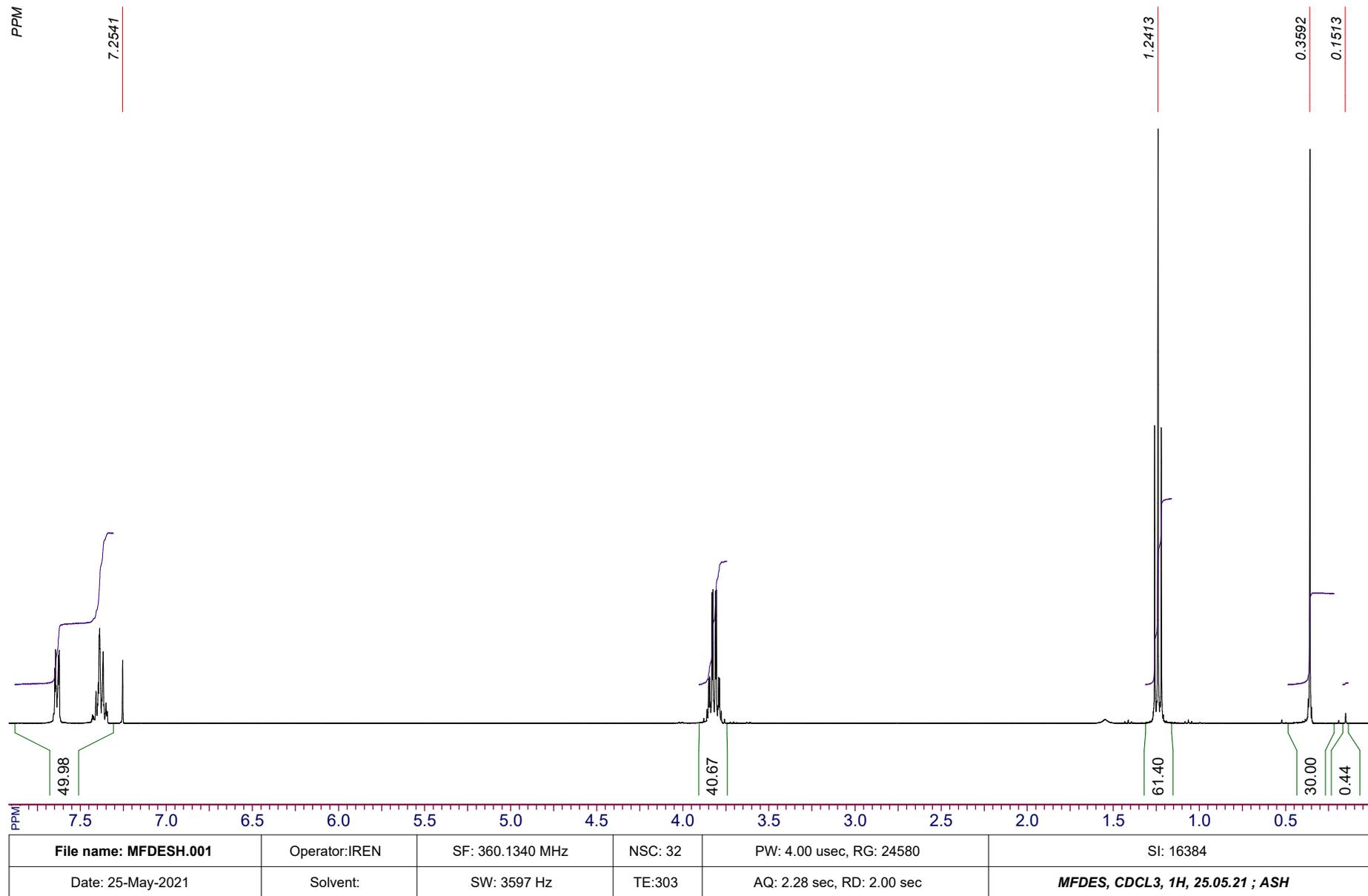
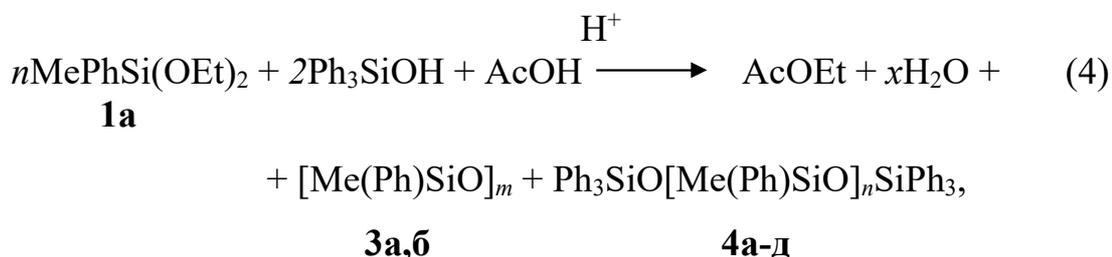


Рисунок 1. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **1a**, полученного на опытной установке.

оксанов линейного, циклического и разветвленного строения методом управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) алкокси(органосиланов и силоксанов [108-110], представлялось актуальным изучить возможность ее использования в синтезе востребованных в настоящее время олигометилфенилсилоксанов циклического, спироциклического и ациклического строения в лабораторных и опытно-промышленных условиях с целью последующего освоения результатов в производстве. Для этой цели были апробированы соединения **1a** и **2**, выделенные нами ректификацией с чистотой 98-99% по ГЖХ и ЯМР.

### 2.2.1. Синтез линейных олигометилфенилсилоксанов из метилфенилдиэтоксисилана [111]

Синтез линейных олигометилфенилсилоксанов, не содержащих реакционно-способные концевые алкокси-группы и, тем самым, не способных к дальнейшей конденсации, изучен нами на примере АГПК диэтоксипроизводного **1a** с промышленно доступным трифенилсиланолом в различных соотношениях по схеме (4):



где  $x \rightarrow 0$ ; для **3a**  $m = 3$ ; **б**  $m = 4$ ; для **4a**  $n = 0$ ; **б**  $n = 5$ ; **в**  $n = 6$ ; **г**  $n = 7$ ; **д**  $n = 8$ .

Основными побочными продуктами поликонденсации по данным ГЖХ и спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  являются циклосилоксаны **3a,б**, образующиеся с суммарным выходом 3-7 мол. % и проявляющиеся в спектре характерными сигналами резонансов в области значений  $\delta$  -22 м.д. (цис-/транс- изомеры **3a**) и четырьмя равноинтенсивными сигналами резонансов четырех изомеров **3б** в области значений  $\delta$  от -30.05 до -30.4 м.д. Кроме того, среди примесей в реакционных смесях хромато-масс-спектрометрически в незначительных количествах были обнаружены органосиланы  $\text{Ph}_3\text{SiOEt}$  {304(78)  $[\text{M}]^+$ , 227(100)  $[\text{M-Ph}]^+$ },  $\text{Ph}_4\text{Si}$  {336(45)  $[\text{M}]^+$ , 259

(100) [M-Ph]<sup>+</sup>}, дисилоксан Ph<sub>3</sub>SiOSiPh<sub>3</sub> (**4a**) {534(15) [M]<sup>+</sup>, 457(75) [M-Ph]<sup>+</sup>}, а также показывающий направление развития цепи поликонденсации её начальный интермедиат Ph<sub>3</sub>SiOSi(Me)(Ph)OEt {440(4) [M]<sup>+</sup>, 411(41) [M-Et]<sup>+</sup>, 363(100) [M-Ph]<sup>+</sup>}. Все побочные продукты реакции, включая незначительные количества (до 2%) не прореагировавших исходных компонентов легко удаляются фильтрацией при добавлении неполярных растворителей и/или последующей высокотемпературной перегонкой в вакууме. Выход целевых продуктов поликонденсации **4б-д** достигает 80-90% от теоретического [111].

Следует отметить, что поскольку побочное образование циклосилоксанов **3а,б** несколько превышало количество побочных трифенилсилильных продуктов, для поддержания узкого распределения молекулярных масс олигомеров **4б-д** в синтезах необходимо использовать небольшой молярный избыток соединения **1а** по отношению к трифенилсиланолу. В противном случае по данным спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР соотношение метильных и фенильных групп в олигомерах во всех случаях показывало некоторое завышение количества Me(Ph)SiO-звеньев в конечных продуктах по сравнению с взятым на поликонденсацию в исходных веществах **1а** и Ph<sub>3</sub>SiOH. Кроме того, по данным спектров <sup>1</sup>H ЯМР для рассматриваемых олигомеров **4б-д** характерен значительный слабopольный сдвиг сигналов резонансов в спектрах растворов высокой (более 50%) концентрации по сравнению со спектрами 2-5%-ных растворов, что обусловлено, по-видимому, ассоциацией силоксановых молекул при высоких концентрациях растворов. Так, в спектре <sup>1</sup>H ЯМР 2%-ного раствора соединения **4г** в CDCl<sub>3</sub> проявляются мультиплеты резонансов фенильных групп при значениях δ 7.48, 7.37, 7.26 и 7.13 м.д., а также мультиплет резонансов метильных групп в интервале значений δ от 0.08 до 0.25 м.д. В аналогичном спектре 10%-ного раствора наблюдается слабopольный сдвиг всех сигналов резонансов на 0.055 м.д. В спектре 50%-ного раствора слабopольный сдвиг достигает значения 0.48 м.д., а в случае 75%-ного раствора центр мультиплета сигналов резонансов метильных групп находится уже при значении δ 0.87 м.д., в то время как протоны фенильных групп проявляются не четырьмя, а двумя мультиплетами с центрами при значениях δ 7.75 и 8.2 м.д. Аналогичная картина

наблюдается и для соединений **4б,в,д** с существенной зависимостью значений химических сдвигов от концентрации. Неизменной характеристикой остается лишь соотношение протонов метильных и фенильных групп, свидетельствующее о составе олигомеров.

В спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР соединений **4б-д** концевые трифенилсилильные группы проявляются сигналами резонансов в области значений  $\delta$  от -19.22 до -19.87 м.д. Ближайшие к ним метилфенилзамещенные атомы кремния проявляются сигналами резонансов в области значений  $\delta$  от -31.8 до -32.3 м.д., остальные, удаленные от концов молекулы группировки  $\text{OSiMePh}$ , проявляются при  $\delta$  от -32,8 до -33.4 м.д., что также хорошо согласуется со структурой олигомеров и свидетельствует об узком распределении молекулярных масс олигомеров. Разброс значений  $\delta$  определяется концентрацией вещества в  $\text{CDCl}_3$ . В качестве примера на рис.2 и 3 приведены спектры  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР соединения **4г**.

Сравнение апробированного метода синтеза олигомеров **4в-д**, выпускавшихся ранее под торговой маркой ПФМС-6, с известным методом их получения [112] расщеплением индивидуально чистого циклосилоксана **3а** гидроксидами щелочных металлов в толуоле в присутствии метанола с последующим удалением спирта и обработкой реакционной смеси дефицитным трифенилхлорсиланом по схеме (5)



показывает, что предлагаемый нами метод свободен от вредных хлоридных примесей, прост в применении и аппаратном оформлении, менее затратен и приводит к существенному снижению себестоимости олигомеров. При этом основные физико-механические, эксплуатационные и диэлектрические свойства продуктов, полученных альтернативными методами абсолютно идентичны. Применявшийся ранее метод получения ПФМС-6 требовал специального проведения синтеза циклосилоксана **3а**, удаления летучих веществ в вакууме, дополнительного синтеза

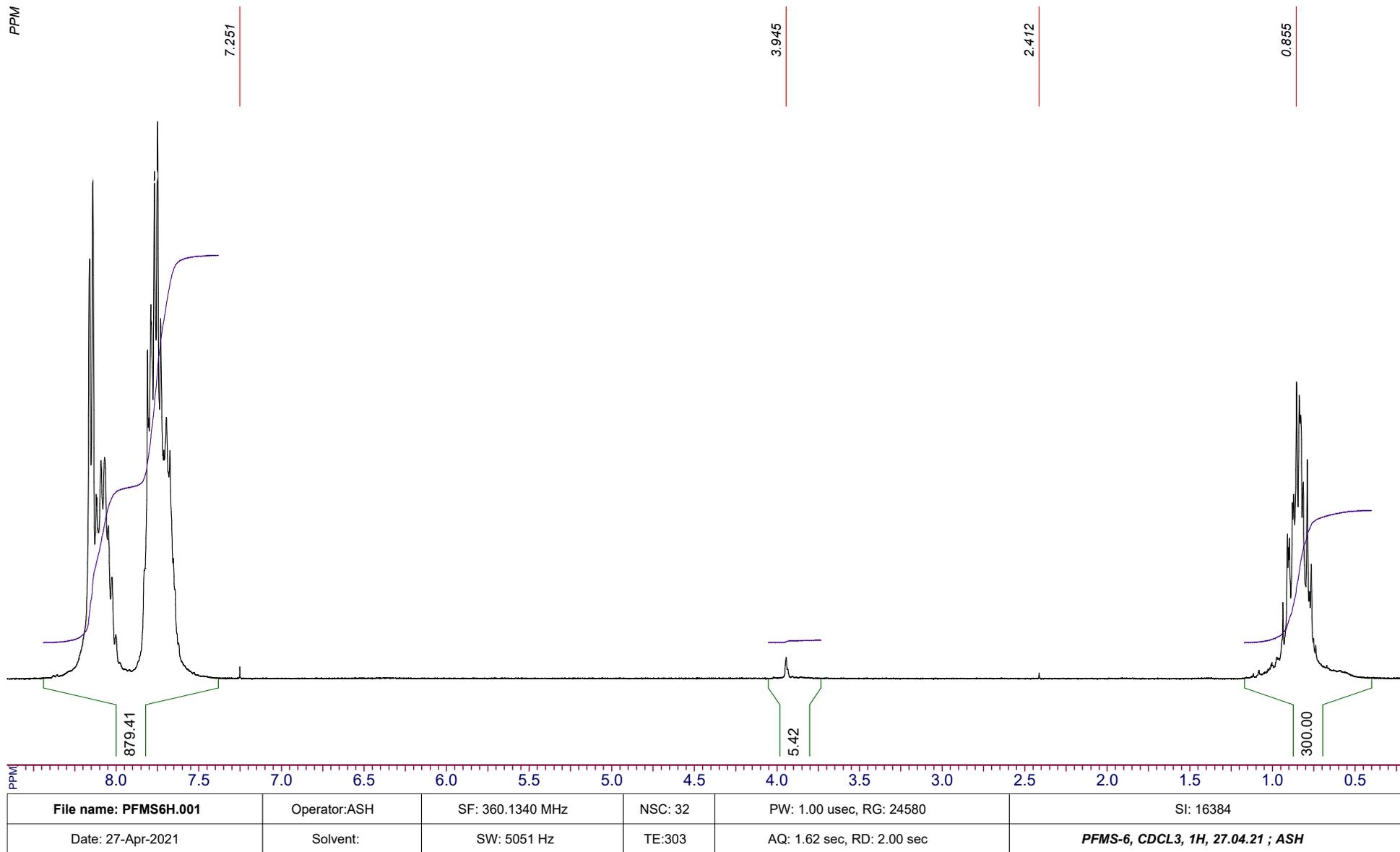


Рисунок 2. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **4г**

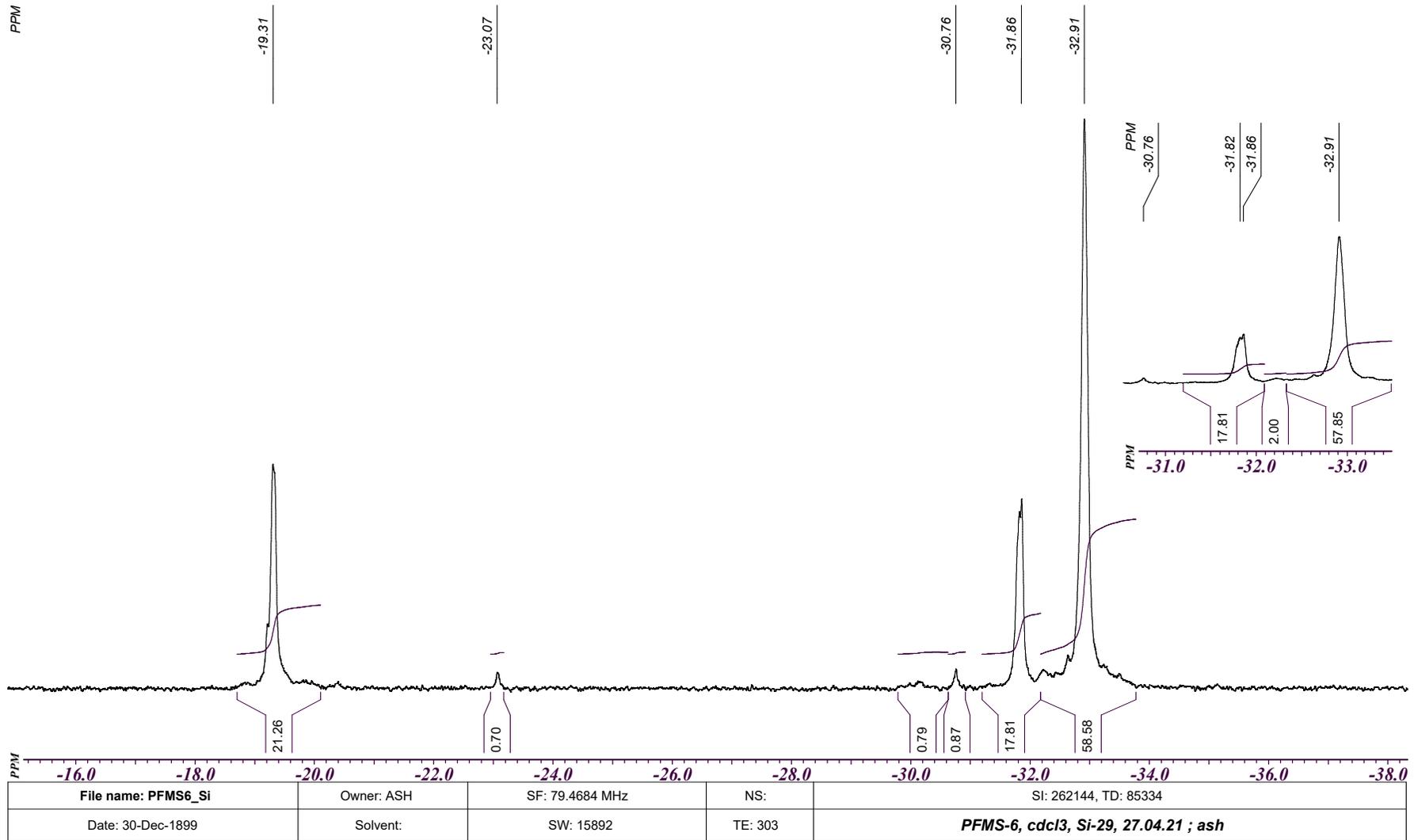


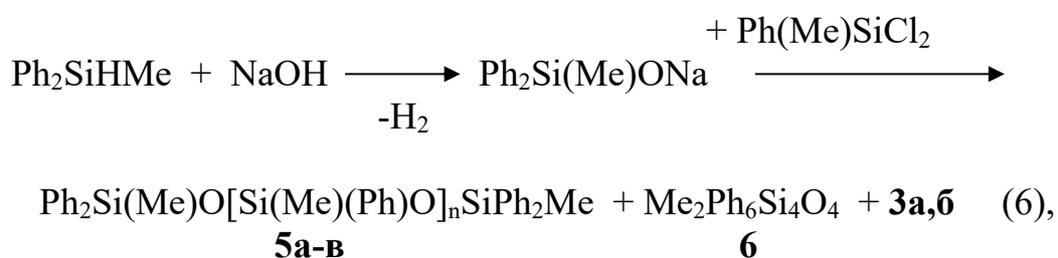
Рисунок 3. Спектр  $^{29}\text{Si}$  ЯМР соединения **4г**

трифенилхлорсилана реакцией трифенилсиланола с дефицитным и токсичным хлористым тиоилом, и в связи с его применением, нуждался в дополнительной очистке продуктов реакции от значительного количества образующихся смол добавлением в реакционную массу сорбентов.

По разработанной нами методике на договорной основе был наработан промышленный образец жидкости ПФМС-6 для АО «Государственный Рязанский приборный завод».

Длина олигомерной цепи в соединениях **4б-д**, очевидно, легко регулируется соотношением исходных компонентов, поскольку исключается возможность щелочной деструкции олигомеров по связям Si-O.

Ещё одним промышленно востребованным метилфенилсилоксаном, применяемым в качестве рабочего тела паромасляных диффузионных насосов, является пентафенилтриметилтрисилоксан (**5а**  $n = 1$ ), выпускаемый в АО «ГНИИХТЭОС» в виде смеси с небольшим количеством гексафенилтетраметилтетрасилоксана (**5б**  $n = 2$ ) под торговой маркой ФМ-1. Эта жидкость является аналогом жидкости DC-705 фирмы Dow Corning (США) и китайского продукта «масло 275». Продукт относят к разряду стратегических для получения изделий микроэлектроники, поскольку его применение в диффузионных насосах позволяет достичь вакуума в откачиваемых системах  $10^{-11}$  мм рт. ст. Одним из методов его синтеза является конденсация метилдифенилсиланолята натрия, получаемого действием гидроксида натрия на метилдифенилсилан в жестких условиях, с метилфенилдихлорсиланом по схеме (6), описанной в работе [107]:

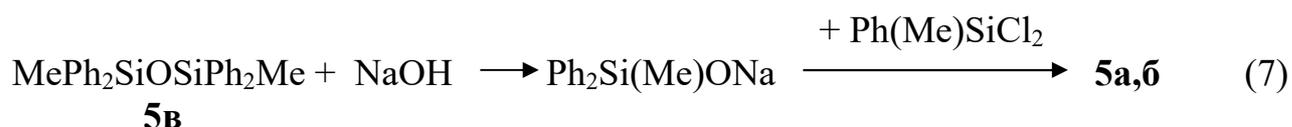


где для **5 а**  $n = 1$ ; **б**  $n = 2$ ; **в**  $n = 0$ .

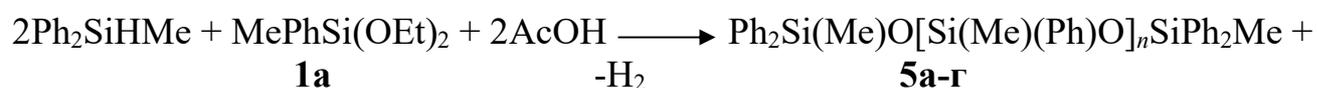
Многократное проведение указанной реакции в условиях опытного производства показало, что суммарный выход силоксанов **5а,б** нестабилен и колеблет-

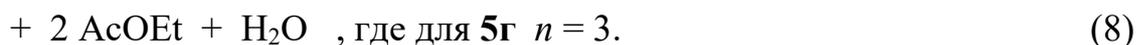
ся по данным наших многолетних промышленных наработок в пределах 45-65%. Их соотношение также колеблется в пределах **5a/5б** от 4:1 (допустимое содержание компонента **5б** не должно превышать 30%) до 15:1. Следует отметить, что для специальных целей при создании остаточного давления в откачиваемых системах производства микроэлектроники  $10^{-13}$  мм рт. ст. используют чистый продукт **5б**, выпускаемый под торговой маркой «Жидкость ФМ-2». В перспективе возможно использование соединений **5a,б** в качестве рабочих тел капельных холодильников-излучателей противометеоритных систем охлаждения мегаваттных космических напланетных ядерных установок. Применение для анализа реакционной смеси методом ГЖХ капиллярной колонки НР-5 при высоком разбавлении образца толуолом (1:10 и более) позволило выявить и охарактеризовать масс-спектрометрически в рассматриваемой реакции генерирование с выходом 2-3% высококипящего диметилгексафенилциклотетрасилоксана (**6**) с  $m/z$  668 (35%) ( $[M]^+$ ), имеющего чуть меньшее время удерживания, чем тетрасилоксан **5б** с  $m/z$  682 (27%) ( $[M]^+$ ).

Образующийся побочно дисилоксан **5в** является утилизируемым отходом и может быть превращен в смеси целевых продуктов **5a,б** с выходом 75 и 10% соответственно по аналогичной схеме через промежуточное генерирование силанолята под действием щелочи по схеме (7):



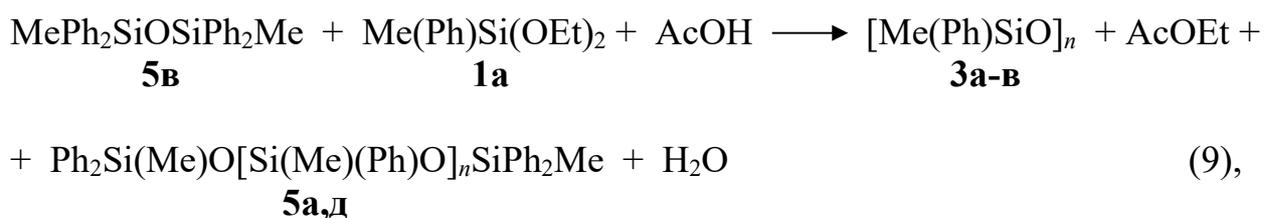
Представляло интерес изучить возможность бесхлоридного подхода к трисилоксану **5a** посредством АГПК одного эквивалента диэтоксипроизводного **1a** с двумя эквивалентами метилдифенилсилана. Проведенные эксперименты показали, что поликонденсация имеет место, но протекает не селективно из-за доминирующе высокой скорости окисления гидридного атома водорода действием уксусной кислоты, так что основным продуктом реакции оказался дисилоксан **5в**:





Все продукты реакции отделяются друг от друга высокотемпературной вакуумной ректификацией. Для определения состава реакционных смесей были измерены спектры  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  ЯМР индивидуальных силоксанов **5а-г**, приведенные на рис. 4-7. Следует отметить, что как и в случае соединений **4а-г** спектры  $^1\text{H}$  ЯМР были мало пригодны для количественного определения характеристик смесей из-за существенной зависимости от концентрации растворов, при этом слабый сдвиг сигналов резонансов метильных и фенильных групп при переходе от 2 к 70%-ной концентрации составлял 0.7 м.д. Выход продуктов реакции **5а-г** в расчете на взятый в реакцию гидридсилан составлял 22, 20, 52 и 6 мол.% соответственно. Таким образом, метод АГПК трудно управляем в синтезе трисилоксана **5а** по схеме (8).

Учитывая вышеуказанную возможность получения трисилоксана **5а** из дисилоксана **5в**, нами была предпринята попытка его бесхлоридного синтеза АГПК эквимольных количеств соединений **5в** и **1а**. Нами обнаружено, что реакционная способность соединения **5в** в рассматриваемой реакции оказалась много меньшей по сравнению с трифенилсиланолом, при этом в целом наблюдается тождественная направленность взаимодействия, протекающего по схеме (9):

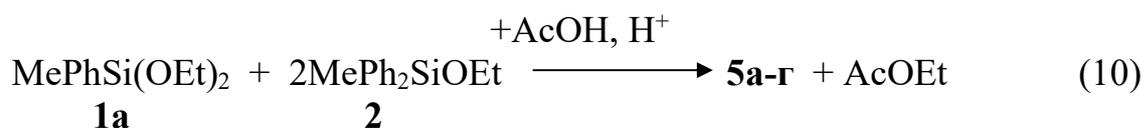


где для **5д**  $n = 4$ .

Выход продуктов реакции определяли методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$ . В условиях синтеза остается непрореагировавшим около 75% исходного дисилоксана, проявляющегося сигналом при значении  $\delta$  -9.5 м.д. Около 20% более активного соединения **1а** расходуется на образование четырех изомеров **3б** со значениями  $\delta$  от -30.3 до -30.5, 12% образует цикл **3в** со значениями  $\delta$  от -32.6 до -32.8 м.д. Выход гетероцикла **3а** ( $\delta$  -22.5 м.д.) не превышал 2% в расчете на взятое соедине-

ние **1a**. Целевой трисилоксан **5a** со значением  $\delta$  центрального атома Si -31.6 м.д. фиксировался с выходом лишь 12% в расчете на взятое производное **1a**. С наибольшим выходом (с учетом взаимодействия лишь 25% исходного дисилоксана) 52% в расчете на диэтоксипроизводное **1a** в реакционной смеси были обнаружены линейные олигомеры **5д** со значениями  $\delta$  -10.6 м.д. для концевых Ph<sub>2</sub>MeSi-групп, узких мультиплетов ближних к ним MePhSi-групп при  $\delta$  - 32.5 м.д. и отдаленных MePhSi-групп при  $\delta$  -33.4 м.д.

В продолжение исследования новых подходов к стратегически востребованному трисилоксану **5a** представлялось интересным изучить возможность его прямого получения с помощью АГПК этоксисиланов **1a** и **2**. АГПК этоксисиланов **1a** и **2**, взятых в мольном соотношении 1:2, неожиданно протекает подобно реакции метилдифенилсилана (6) и приводит к получению смеси следовых количеств гетероцикла **3б** и смеси соединений **5a-г** с выходом 24.56, 23.1, 41.0 и 10.62% соответственно по схеме (10):



Выход определяли по данным спектра ЯМР <sup>29</sup>Si, в котором дисилоксан **5в** проявлялся сигналом резонанса со значением  $\delta$  -9.32 м.д., а линейные олигомеры **5a,б,г** – сигналом MePh<sub>2</sub>Si-групп при  $\delta$  -10.31 м.д. и MePhSi-групп при значениях  $\delta$  -31.32 (с), -32.25 (д) и -33.13 (м) соответственно и контролировали выделением индивидуальных соединений ректификацией на колонне. Таким образом, для использования соединений **1a** и **2** в синтезе жидкостей ФМ-1 или ФМ-2 методом АГПК требуется применение высокотемпературной вакуумной ректификации и дальнейшее превращение дисилоксана **5в** в целевой продукт рассмотренным выше способом через расщепление гидроокисью натрия.

Тем не менее, можно констатировать, что МТЭОС может быть использован в синтезе жидкостей ФМ-1 и ФМ-2 комбинированием его взаимодействия с PhMgCl и последующей АГПК по схемам (8) и (10) с применением расщепления дисилоксана **5в** по схеме (7).

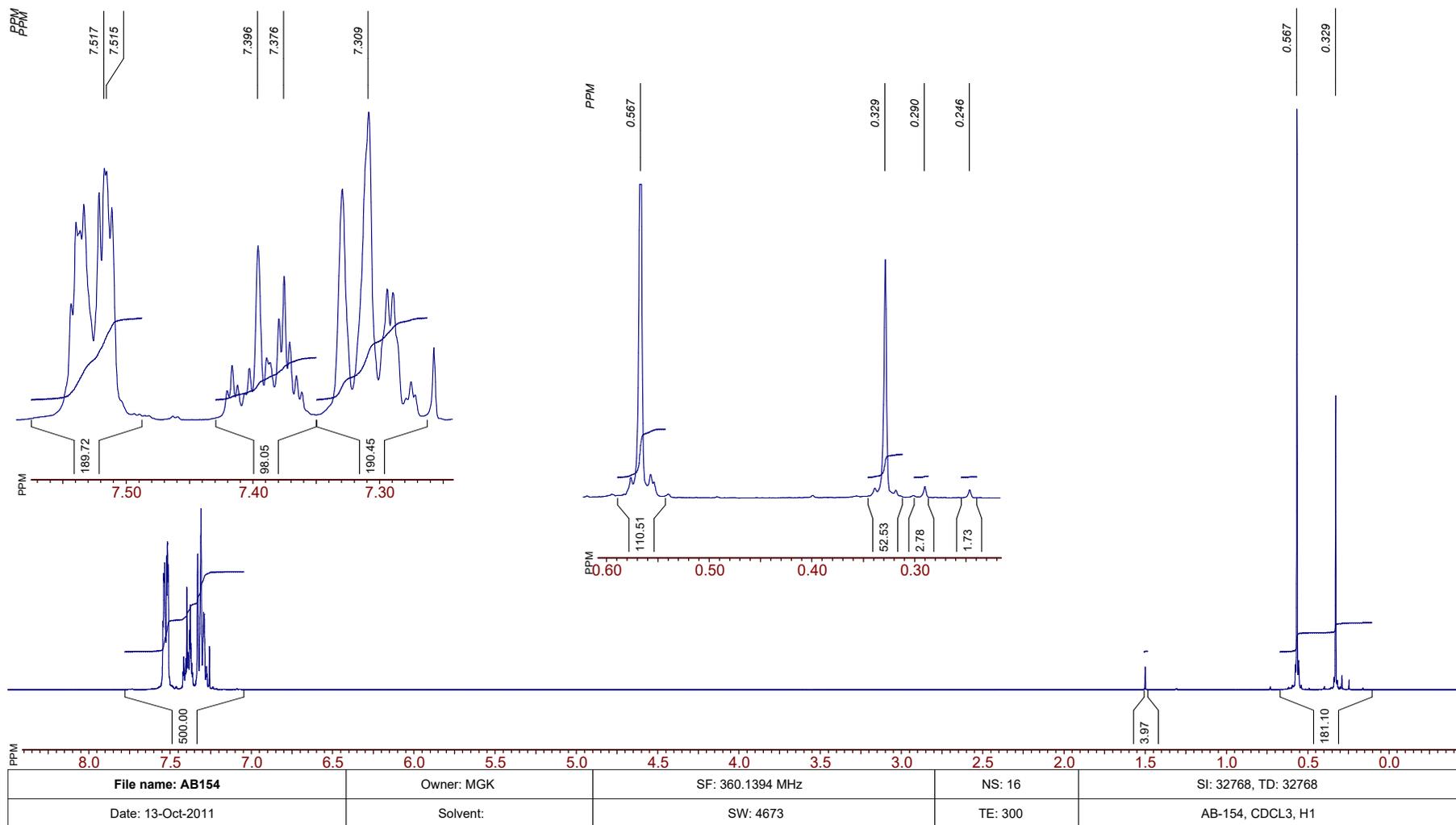


Рисунок 4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **5a**

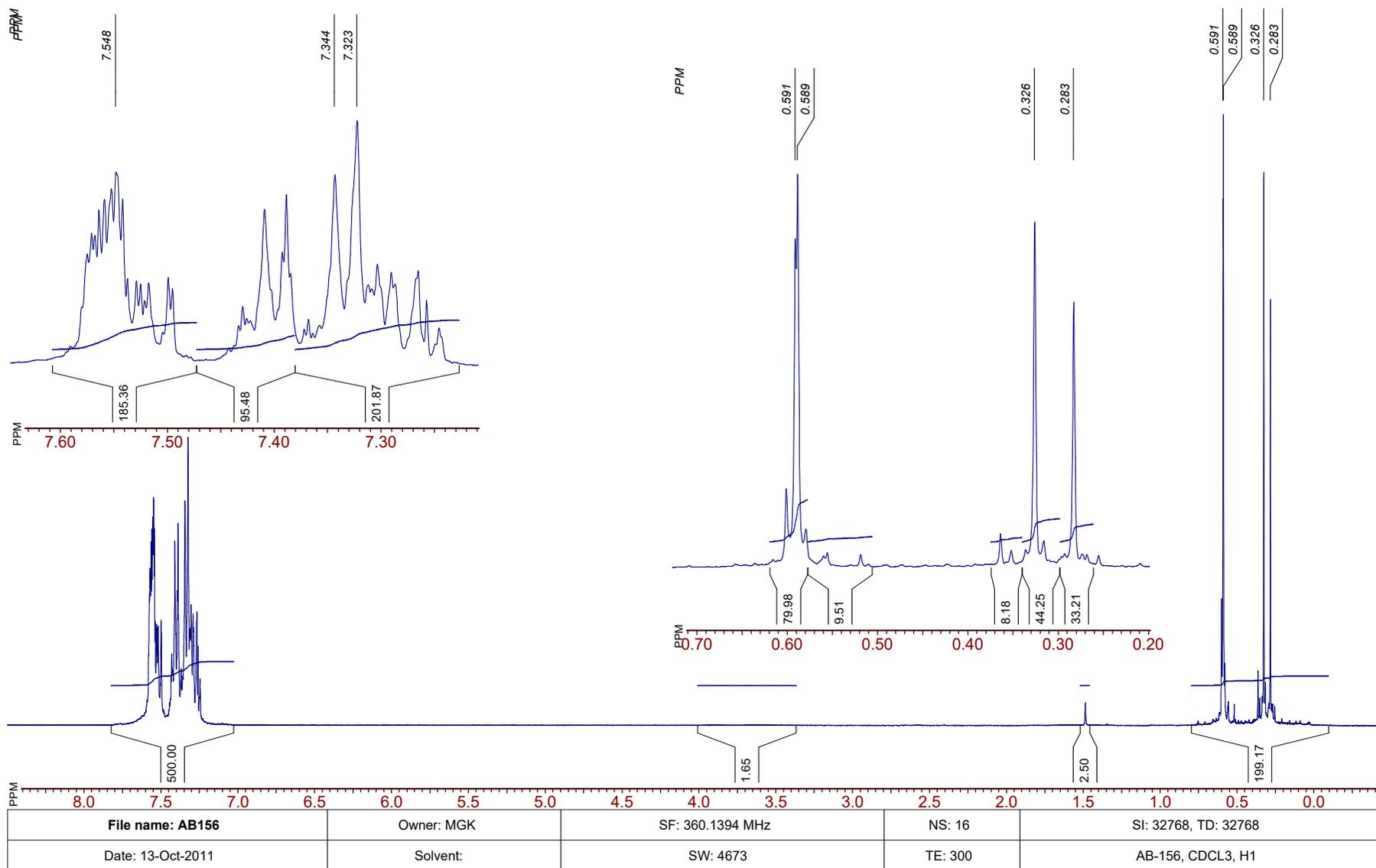


Рисунок 5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **56**

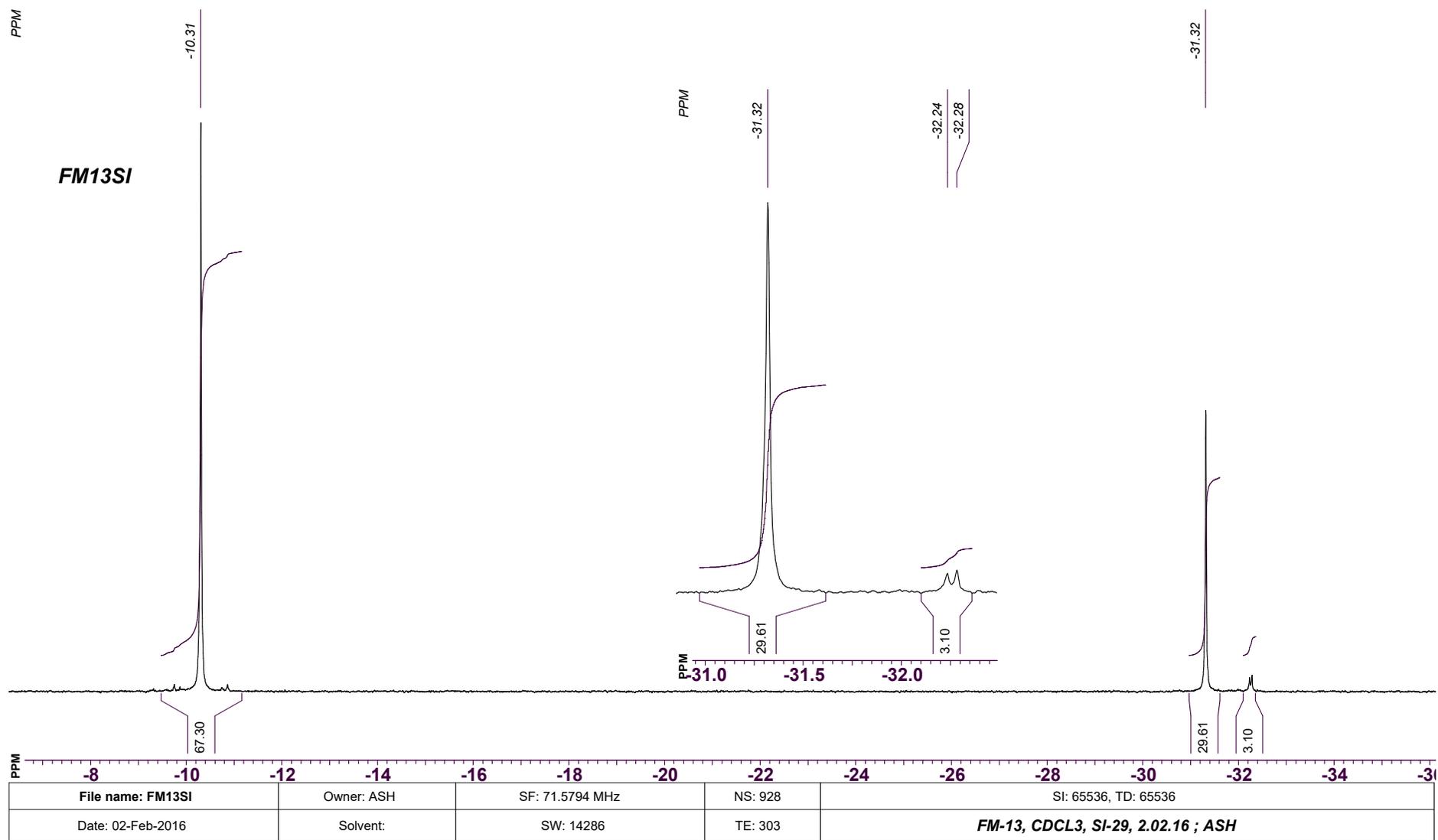


Рисунок 6. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединения **5a**

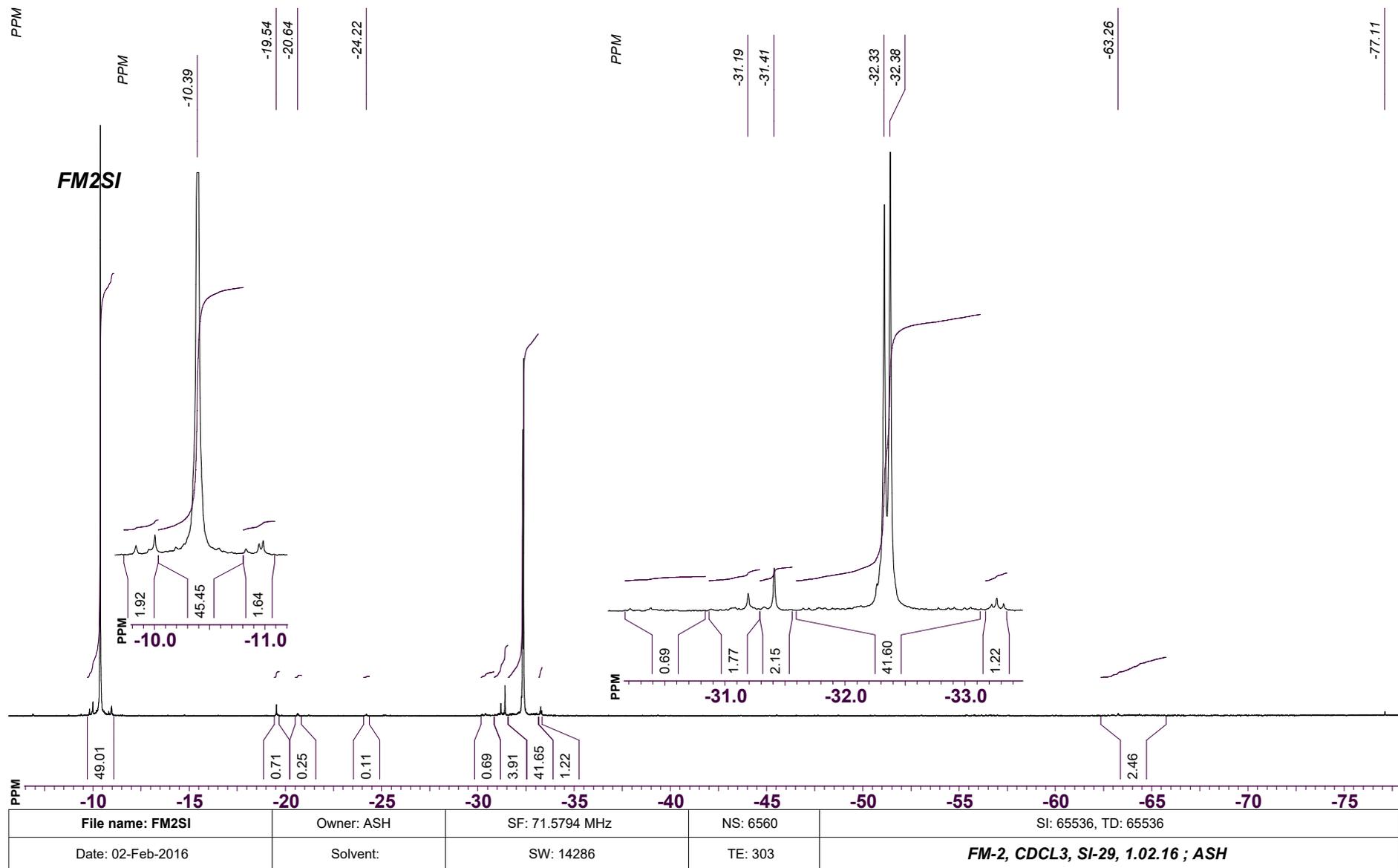
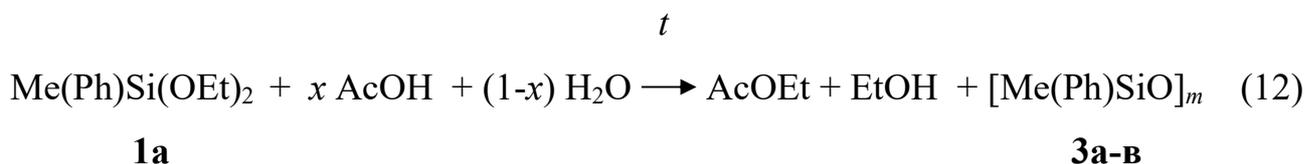


Рисунок 7. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединения **56**



150<sup>0</sup>С, нами для получения гетероциклов **3а-в** использован усовершенствованный подход, базирующийся на одновременном ацидолизе и гидролизе диэтоксипроизводного **1а** в среде смеси ксилолов в присутствии катализатора 36%-ной НСl при нагревании с постоянной отгонкой выделяющихся этанола и этилацетата по схеме (12):

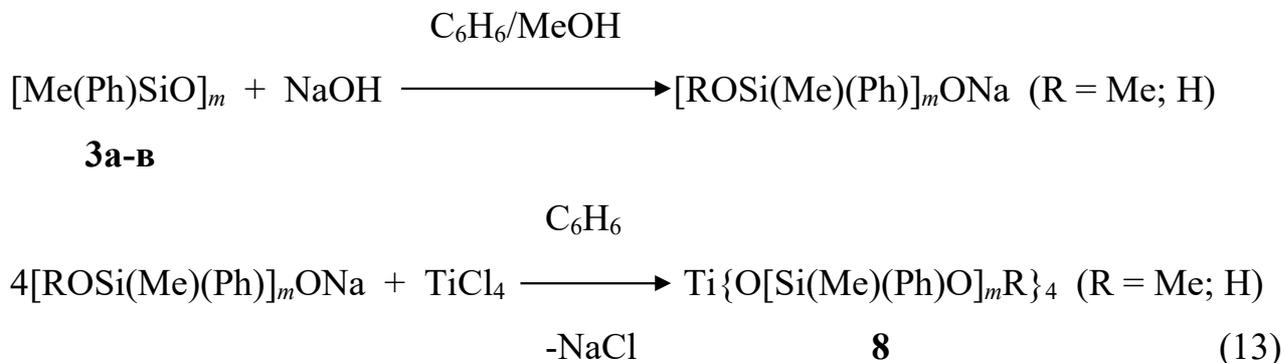


Нами установлено [111], что в случае значения  $x \leq 0.4$  в конечной реакционной смеси наличие линейных олигомеров подавляется. При этом при прогревании реакционной смеси 25 мин при 100<sup>0</sup>С основным продуктом реакции является олигомер **3г**, в спектрах <sup>1</sup>Н ЯМР содержание линейных олигомеров не превышает 3-4%. При прогревании реакционной массы 2 ч при 150<sup>0</sup>С линейные олигомеры обнаруживаются лишь в следовых количествах, основным продуктом АГПК является смесь соединений **3а-г** в соотношении 17/19.4/11.7/51.9, а при дальнейшем прогревании 2 ч при 190-200<sup>0</sup>С реакционная масса содержит только гетероциклы **3а-в** в соотношении 30/62/8. К сожалению, в промышленных условиях последний высокотемпературный вариант синтеза требует сложного аппаратного оформления, поэтому для получения востребованного чистого соединения **3а** для производства спецкаучуков и оптимальной смеси соединений **3а-в**, впервые примененной нами для получения крестообразного олигомерного продукта  $\text{Ti}\{\text{O}[\text{Si}(\text{Me})(\text{Ph})\text{O}]_{3-5}\text{R}\}_4$  (**8**), где R = H, Me (торговая марка «продукт ТМФТ»), мы проводили гидролитическую поликонденсацию соединения **1а** при значении с последующей отгонкой легколетучих соединения и прогревом смеси до 170<sup>0</sup>С в течение 2 ч и окончательной отгонкой ксилолов в вакууме, что позволяет получать смесь соединений **3а-в** с соотношением компонентов 20/25/55. Дробной кристаллизацией данной смеси из гексана при минус 15<sup>0</sup>С выделяли при необходимости цис-изомер **3а** в кристаллическом состоянии с содержанием основного вещества 99%.

### 2.2.2.1. Усовершенствованный способ получения продукта

#### ТМФТ

Синтез соединения **8** (продукта ТМФТ) осуществляли по схеме (13):



Ранее соединение **8** получали в промышленности исключительно из гетероцикла **3a**, содержащего не менее 96% основного вещества. Нами установлено, что рассматриваемый синтез можно осуществлять, в том числе и в промышленных масштабах, используя смеси гомологов гетероциклов **3**. Статистический набор данных (более 50 синтезов) спектров  $^1\text{H}$ - и  $^{29}\text{Si}$ -ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  показал, что продукт ТМФТ хотя и представляет собой сложную систему изомерных крестообразных метилфенилсилоксиолигомеров с центральным атомом титана, однако обладает достаточно ограниченным распределением длин олигомерных цепей. Проведение рассматриваемой совокупности реакций (13) как на чистых циклосилоксанах **3a,б**, так и на различного состава смесях соединений **3a-в**, при равных условиях щелочного расщепления гетероциклов и последующей конденсации с тетрахлоридом титана, приводило к высокой сходимости результатов, а именно: содержание остаточных метоксильных групп составляло значение 1,5-2,5 % масс., соответственно % масс. остаточных гидроксильных групп был ровно на порядок ниже. Соотношение значений длин олигомерных звеньев  $m$  вне зависимости от исходного состава гетероциклов **3** всегда колебалось в пределах  $m = 3$  ( $\delta = 23$ -23.6 м.д.) /  $m = 4$  (30-30.6 м.д.) /  $m = 5$  (32.4-33.4 м.д.) = 10-15/15-25/60-75. Любое отклонение от данных параметров занижало эксплуатационные характеристики продукта ТМФТ. Так более высокое содержание гидроксильных групп приводило к быстрому желированию продукта при  $120^\circ\text{C}$ , что не допустимо при его использовании



**2.2.2.2. Исследование влияния параметров процессов каталитической полимеризации циклометилфенилсилоксанов на ММР получаемых  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов и их физико-химические свойства для последующего получения блоксополимеров и пленкообразующих специальных лаков и смол на их основе [114,115]**

Другим актуальным использованием циклометилфенилсилоксанов является применение нами соединений **3** с целью получения линейных  $\alpha, \omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксановых олигомеров (ПФМС) с различными молекулярными массами, в частности, для синтеза так называемого полимера МФ-100, используемого для последующего синтеза ряда образцов кремнийорганических пленкообразующих блоксополимеров его согидролизом с фенилтрихлорсиланом, метилдихлорсиланом или метилфенилдихлорсиланом в толуоле [114,115].

Известно, что надежность, долговечность и декоративный вид покрытий определяются целым рядом факторов: свойствами лакокрасочного материала, схемой построения системы защитного покрытия, условиями и режимом формирования каждого слоя. Как каждый фактор в отдельности, так и их совокупность играют важную роль в процессе получения качественного покрытия. Лакокрасочные материалы способны проявлять как уникальные термо- и огнезащитные свойства, так и обладать легкостью деструкции под действием различных жидких сред. При этом существенной проблемой конструкций из полимерных композиционных материалов, особенно крупногабаритных панелей, является ремонт в полевых условиях, где необходимо использование быстросохнущих лакокрасочных материалов холодного отверждения. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды все большее значение приобретают материалы, производство и применение которых не связано с использованием токсичных и пожароопасных органических веществ. Лакокрасочные материалы для окраски агрегатов и конструкций из полимерных композиционных материалов весьма разнообразны. Многие из них специально разрабатывают для этой цели, при этом они должны обеспечивать

прочную связь покрытия с поверхностью пластика, возможность сушки покрытий при температуре, не вызывающей плавления и деструкции пластика, стойкость покрытия к условиям эксплуатации. Так, создание пассажирских гиперзвуковых летательных аппаратов потребует применения покрытий естественной сушки для внешней поверхности, нагреваемой до 1000–1100°C. Основой термостойких матриц могут выступать для этих целей кремнийорганические полимеры, содержащие элементоорганические фрагменты, линейные или сетчатые карбо- и гетероциклические ароматические системы [116-119]. Кремнийорганические лаки, в частности, на основе полиметилфенилсилоксанов, нашли широкое применение в качестве связующих для получения термостойких, защитных и декоративных эмалей. Для увеличения недостаточно высокой адгезии, присущей кремнийорганическим лакам, как правило, применяются модификаторы – органические полимеры (полиэфирные, эпоксидные и др.). При модификации улучшается ряд свойств этих полимеров и лаков на их основе (значительно повышаются адгезия и механическая прочность лаковых пленок). Однако введение органических блоков значительно снижает устойчивость модифицированных кремнийорганических полимеров к термоокислительной деструкции и, следовательно, уменьшает рабочие температуры лаков и эмалей на их основе. Значительным недостатком существующих термостойких покрытий на основе полиметилфенилсилоксанов также является необходимость их искусственной сушки при высоких температурах, что делает невозможным их нанесение на крупногабаритные элементы конструкций. Все применяемые в отечественной промышленности термостойкие кремнийорганические покрытия требуют применения сушки при температуре 80–200°C [120,121].

Задача создания полимерной основы лакокрасочных покрытий, обладающих полным комплексом необходимых свойств (высокая термостойкость и низкая температура отверждения), может быть решена при помощи молекулярного дизайна. Молекулярный дизайн относится к междисциплинарной науке, в которой тесно переплетаются подходы и методы исследований физики, химии и материаловедения. В частности, к нему относится и метод химической модификации мак-

ромолекул. Исследования подтвердили, что модификацией полимеров на молекулярном уровне можно изменять их свойства в широких пределах, влияя таким образом на исходные характеристики связующих. Химическая модификация олигометилфенилсилоксанов разветвленного строения, обладающих максимальной термостойкостью, линейными полисилоксановыми олигомерами должна позволить снизить жесткость, присущую пространственно-разветвленным полисилоксанам, и предотвратить их растрескивание и снижение защитных свойств покрытий на их основе в процессе эксплуатации при высоких температурах, не снижая при этом их термостойкости.

Нами совместно с сотрудниками ФГУП «ВИАМ» исследована возможность создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до 1000<sup>0</sup>С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения. Изучен комплекс свойств экспериментальных полиметилфенилсилоксановых покрытий (термостойкость, физико-механические и защитные свойства, влагостойкость, стойкость к горюче-смазочным материалам). Полученные экспериментальные покрытия характеризуются физико-механическими свойствами на уровне серийных кремнийорганических покрытий (прочность при ударе 50 Дж/см, прочность при изгибе 1–3 мм, адгезия 1 балл) и высокой термостойкостью в условиях термического старения при температурах вплоть до 1050 °С. Показано, что химическая модификация полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения, обладающих максимальной термостойкостью, линейными полисилоксановыми олигомерами позволяет снизить жесткость, присущую пространственно-разветвленным полисилоксанам, и предотвратить их растрескивание и снижение защитных свойств покрытий на их основе в процессе эксплуатации при высоких температурах, не снижая при этом их термостойкости. При этом удалось выбрать оптимальный лак для получения наилучших характеристик эмали на его основе. Этот лак был получен путем модификации олигомера МФ-100 с распределением молекулярных масс от 14420 до 28450 и тем самым показана возможность создания быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие темпера-

туры до 1000<sup>0</sup>С путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения.

Первый этап работы, ставший предметом исследований настоящей диссертации, был посвящен [115] разработке методики синтеза линейных модификаторов  $\alpha,\omega$ -диоксиметилфенилсилоксанов с определенным молекулярно-массовым распределением (ММР) из метилфенилциклосилоксанов (МФЦС) 3 путем анионной полимеризации с раскрытием данных циклов.

Как известно, полимеризация индивидуальных циклических силоксанов (а также их смесей) является в настоящее время основным способом получения как высоко-, так и низкомолекулярных силоксановых каучуков [122 - 126]. Обычно процесс проводят в присутствии нуклеофильных или электрофильных реагентов.

Характерной чертой обратимой полимеризации циклосилоксанов является то, что в процессе полимеризации, растущие активные центры атакуют связи Si–O как в исходном органоциклосилоксане, так и в образующемся линейном полимере, то есть по достижении определённого размера макромолекулы начинается процесс деполимеризации. В результате образуется смесь линейных и циклических силоксанов с различными размерами цикла. В системе с течением времени устанавливается равновесие:



положение которого зависит от ряда факторов, главные из которых – концентрация силоксановых звеньев в системе и природа заместителей у атомов кремния [125].

Силоксановые полимеры, получаемые равновесной полимеризацией органоциклосилоксанов, содержат более 12% масс. циклических продуктов. Наличие в полимере такого количества летучих веществ ухудшает свойства материалов на его основе [124]. Поэтому важным этапом получения силоксановых полимеров является удаление низкомолекулярных органоциклосилоксанов из полимера, что обычно достигается высокотемпературной вакуумной отгонкой.

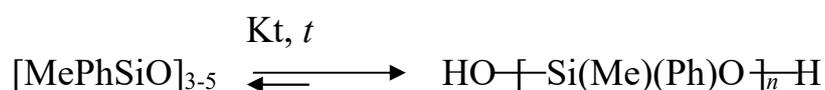
На положение равновесия сильное влияние оказывает природа заместителей у атома кремния. Равновесие смещается в сторону образования циклосилоксанов при

увеличении объема и полярности заместителей у атома кремния [124]. Из литературных данных известно, что равновесный выход линейного полимера при полимеризации метилфенилциклосилоксанов равен 70 % [125]. Поэтому важным условием получения линейного  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксана, пригодного для дальнейшего синтеза блокполимеров, является удаление низкомолекулярных органициклосилоксанов **3а,б**.

Вопросы допустимого содержания циклов в линейном олигомере и оптимальной длины цепи линейного олигомера, используемого далее в качестве модификатора, требуют тщательного изучения в разрезе поставленных задач, и, как правило решаются эмпирически.

Первый этап настоящей работы был направлен на исследование влияния параметров процессов раскрытия циклов в исходных соединениях **3а-в** на ММР  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов, исследование физико-химических свойств полученных линейных олигомеров и выбор оптимальных параметров синтеза с привлечением методов оценки вязкостных свойств, ВЭЖХ, гелепроникающей хроматографии (ГПХ), ЯМР.

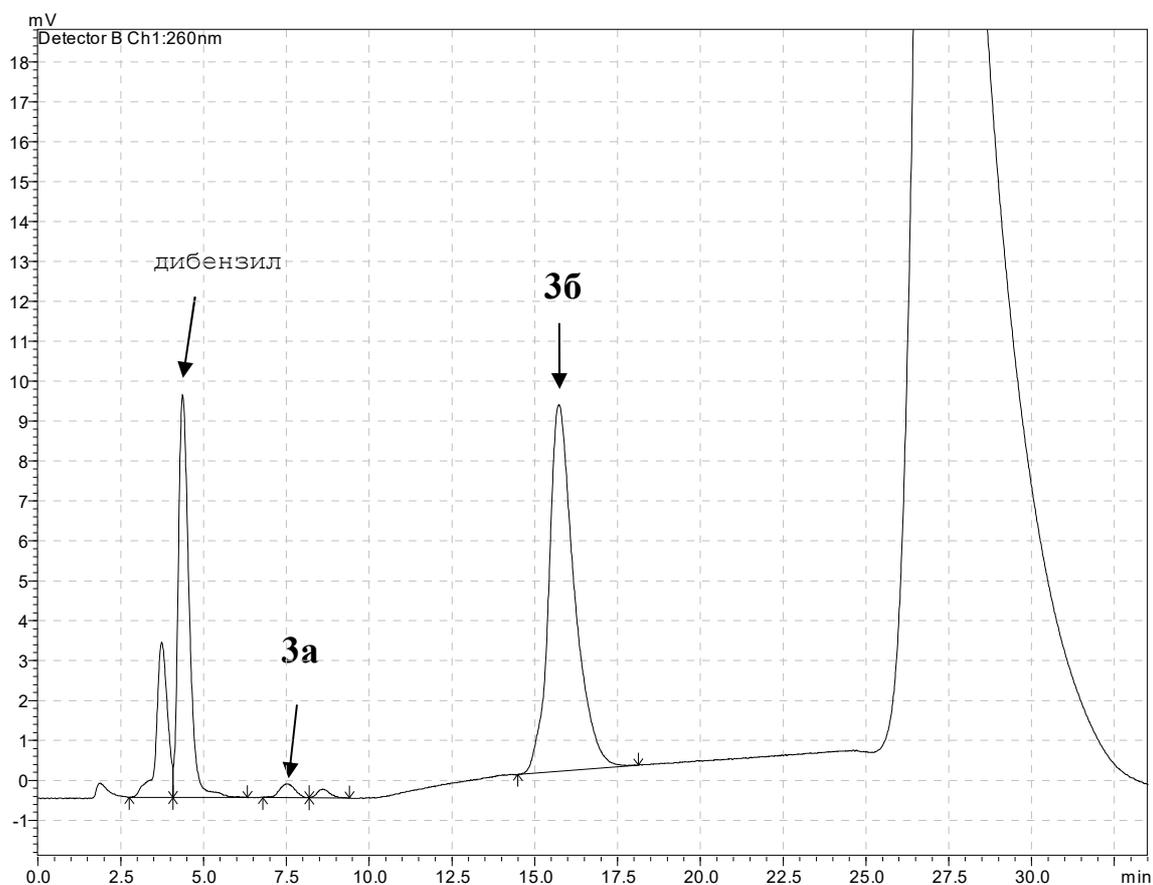
Полимеризацию МФЦС проводили с использованием легко разлагающихся при повышенных температурах анионных катализаторов  $[\text{Me}_2\text{BuPhN}]\text{OH}$  (**I**) и  $\text{Me}_4\text{NO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_m\text{NMe}_4$  (**II**). Синтезы проводились без растворителя (в массе); в ряде случаев для улучшения массопереноса была использована добавка – 1,4-диоксан. Рост линейной цепи осуществляли в интервале температур, обеспечивающих протекание полимеризации и разложение катализаторов на конечной стадии раскрытия циклов, с последующим удалением продуктов разложения катализаторов и паров воды в вакууме. По данной методике была проведена серия экспериментов с варьированием состава исходных компонентов и параметров синтеза по следующей общей схеме:



Для разработки методики оценки содержания циклов в линейном олигомере и ММР получаемого олигомера были синтезированы образцы линейных низкомо-

лекулярных ПМФС, которые были охарактеризованы методами ГПХ, ВЭЖХ и ЯМР. Была разработана методика определения содержания низкомолекулярных циклосилоксанов **3а,б** в ПМФС хроматографическими методами и показано, что для оценки полимеризации **3а-в** и деполимеризации образующихся полимеров вполне подходят методы обращенно-фазовой ВЭЖХ и ГПХ, позволяющие провести комплексную оценку полученной смеси по следующим показателям: остаточное содержание соединений **3а,б**, общее ММР смеси, ее фракционный состав и молекулярные характеристики, а также оценить реологические характеристики ПМФС и общее содержание в них продуктов деполимеризации.

Для определения остаточного содержания гетероциклов **3а,б** можно также использовать метод  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектроскопии. Пример хроматограммы ПМФС образца 3 (см. таблицу 4) для определения содержания соединений **3а,б** методом обращенно-фазовой ВЭЖХ приведен на рисунке 9, спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  этого образца на рисунке 10.



**Рисунок 9.** Хроматограмма образца ПМФС (образец 3, таблица 4), полученная методом обращенно-фазовой ВЭЖХ. Объем ввода 1 мкл.

Результаты определения количественных характеристик ПМФС приведены в таблице 4. Из нее видно, что данные ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и ВЭЖХ имеют небольшое различие в содержании компонентов исходной смеси, поэтому оба метода исследования могут применяться для определения их состава, однако метод обращенно-фазовой ВЭЖХ является более предпочтительным с точки зрения материальных и временных затрат.

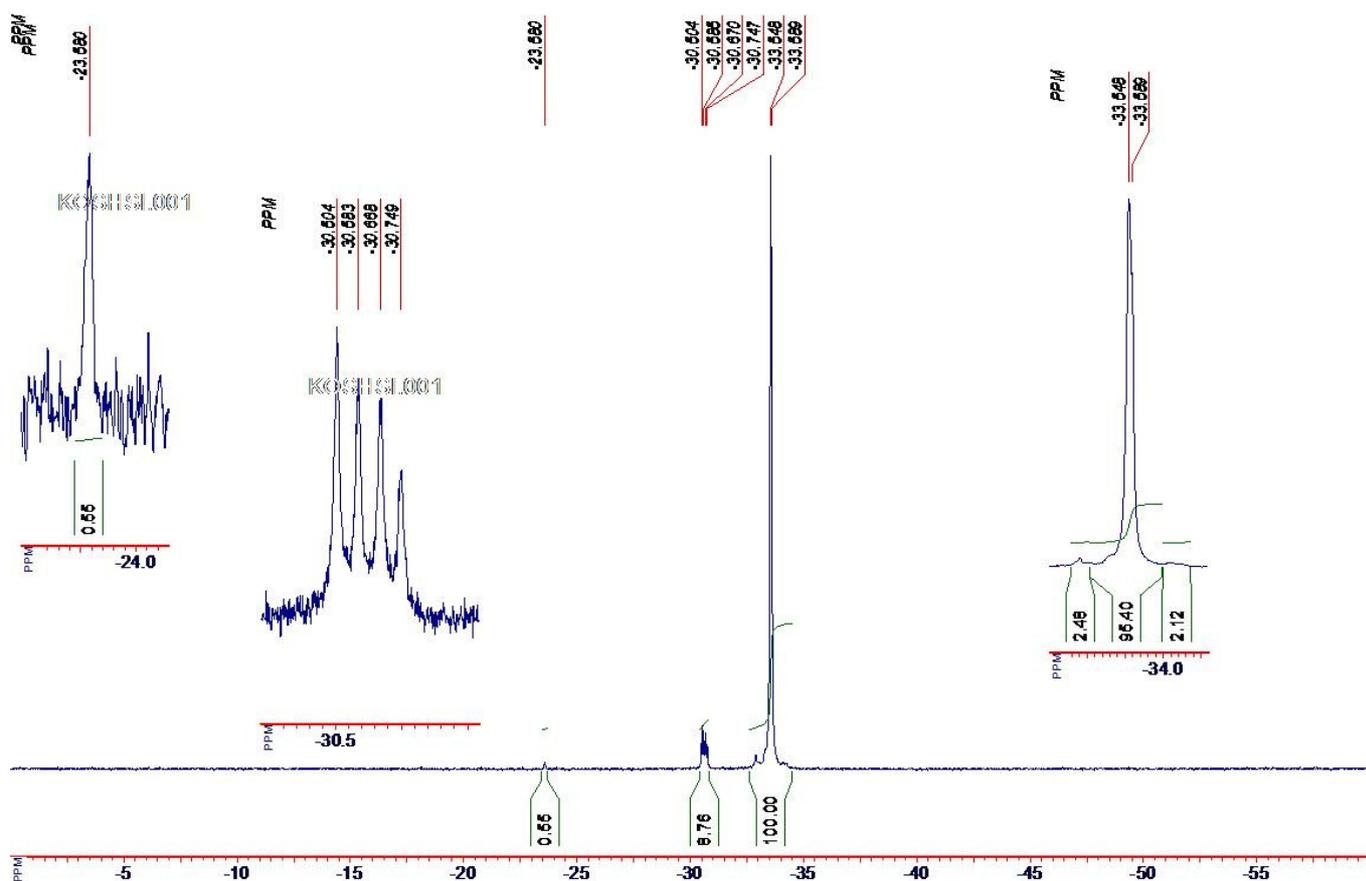


Рисунок 10. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  образца поли(метилфенил)силоксана (образец 3, таблица 4).

**Таблица 4.** Количественные характеристики образцов ПМФС

Метод анализа	Оцениваемый параметр	образец 1	образец 2	образец 3
Метод обращенно - фазовой ВЭЖХ	Содержание <b>3а</b> , %	0.34	0.13	0.18
	Содержание <b>3б</b> , %	26.9	23.5	8.19
Метод ЯМР <sup>29</sup> Si- спектроскопии	Содержание <b>3а</b> , %	0.46	0.07	0
	Содержание <b>3б</b> , %	28.45	24.35	8.05
Метод гель - проникающей хроматографии	M <sub>n</sub>	1020	1195	2085
	M <sub>w</sub> олигомера	18300	30185	52405
	D	17.97	25.27	25.15
	Общая доля НМК (M ≤ 1310 Da), %	46.11	39.35	23.53
	Оценочное содержание продуктов деполимеризации, %	18.87	15.72	15.16
Вискозиметрия	Удельная вязкость (приращение вязкости раствора 1 г полимера в 100 см <sup>3</sup> толуола при 20 °С по отношению к вязкости чистого толуола)	11.11	7.69	4.0

Примечания: M<sub>n</sub> - среднечисловая молекулярная масса; M<sub>w</sub> – средневесовая молекулярная масса; D = M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> – полидисперсность; НМК – низкомолекулярные компоненты.

Состав сырья и его влияние на получаемый линейный продукт олигомеризации α,ω-дигидроксиметилфенилсилоксан являются важными аспектами при проведении синтеза ПМФС. В качестве исходного сырья были использованы как смеси МФЦС различного состава, так и чистый перекристаллизованный *cis-1a* (99 %).

В таблице 5 приведены характеристики ПМФС, синтезированных из сырья различного состава при неизменных остальных параметрах синтеза (температура синтеза 60<sup>0</sup>С, время синтеза 1 ч, атм. давление, катализатор I).

**Таблица 5.** Характеристики ПМФС, синтезированных из сырья различного состава

№ образца	Состав сырья	Характеристики ПМФС				
		Удельная вязкость	НМК – содержание в %		Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)	
			ЯМР <sup>29</sup> Si	ВЭЖХ	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
5/1	Смесь МФЦС: <b>3a</b> 28.02 % <b>3б</b> 62.34 % <b>3в</b> 9.64%	4.76	<b>3a</b> – 0,00 <b>3б</b> – 23.24	<b>3a</b> – 0.10 <b>3б</b> – 22.00	610/550/1.11 Доля фракции 32.2 %	82580/18690/ 4.42
5/2	<b>3a</b> (≈ 99 %)	4.0	<b>3a</b> – 0,50 <b>3б</b> – 8.01	<b>3a</b> – 0.18 <b>3б</b> – 8.19	590/540/1.09 Доля фракции 23.5 %	68360/24070/ 2.84
5/3	Деполимеризат: <b>3a</b> – 84.5 % <b>3б</b> – 14.83 % Примеси – 0,07 %	5.71	<b>3a</b> – 0.84 <b>3б</b> – 13.68	-	550/500/1.10 Доля фракции 15.0%	37870/17830/ 2.12

Примечание: здесь и далее НМП – низкомолекулярный пик; ВМП – высокомолекулярный пик.

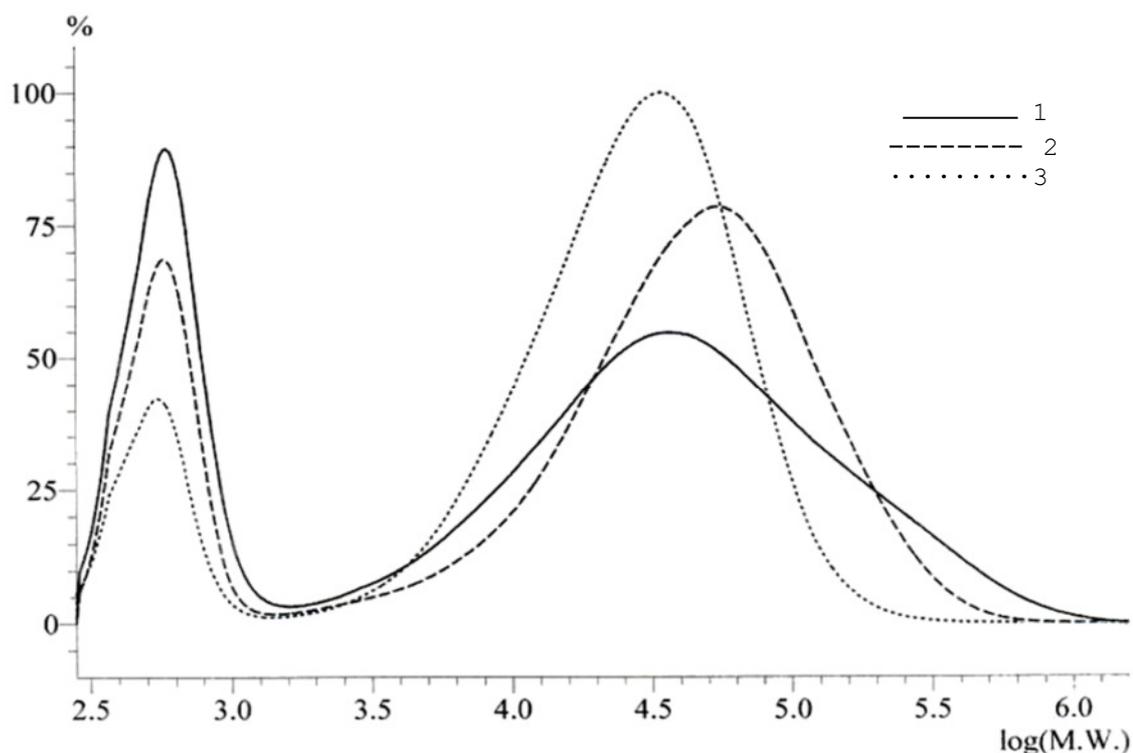
Как видно из полученных результатов, олигомер можно получить из любого сырья, однако содержание низкомолекулярных фракций в случае применения смесей МФЦС существенно выше.

ГПХ-кривые полученных ПМФС приведены на рисунке 11.

Для улучшения межфазного массопереноса была проведена серия синтезов с использованием в качестве добавки 1,4-диоксана, или с применением избыточного давления (до 1 атм.) в реакционной системе.

В таблице 6 приведены характеристики ПМФС, синтезированных без использования и с использованием диоксана в качестве добавки, улучшающей межфазный массоперенос при неизменных остальных параметрах синтеза, а на рисунках 12 и 13 показаны ГПХ-кривые синтезированных ПМФС данной серии.

Как видно из таблицы 6, наблюдается хорошая воспроизводимость количества низкомолекулярных фракций в получаемых олигомерах как на перекристаллизованном цикле **3a**, так и на смеси соединений **3a** /**3б**. При этом по



**Рисунок 11.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных из сырья различного состава:

1 - образец 5/1; 2 - образец 5/2; 3 - образец 5/3 (см. таблицу 4).

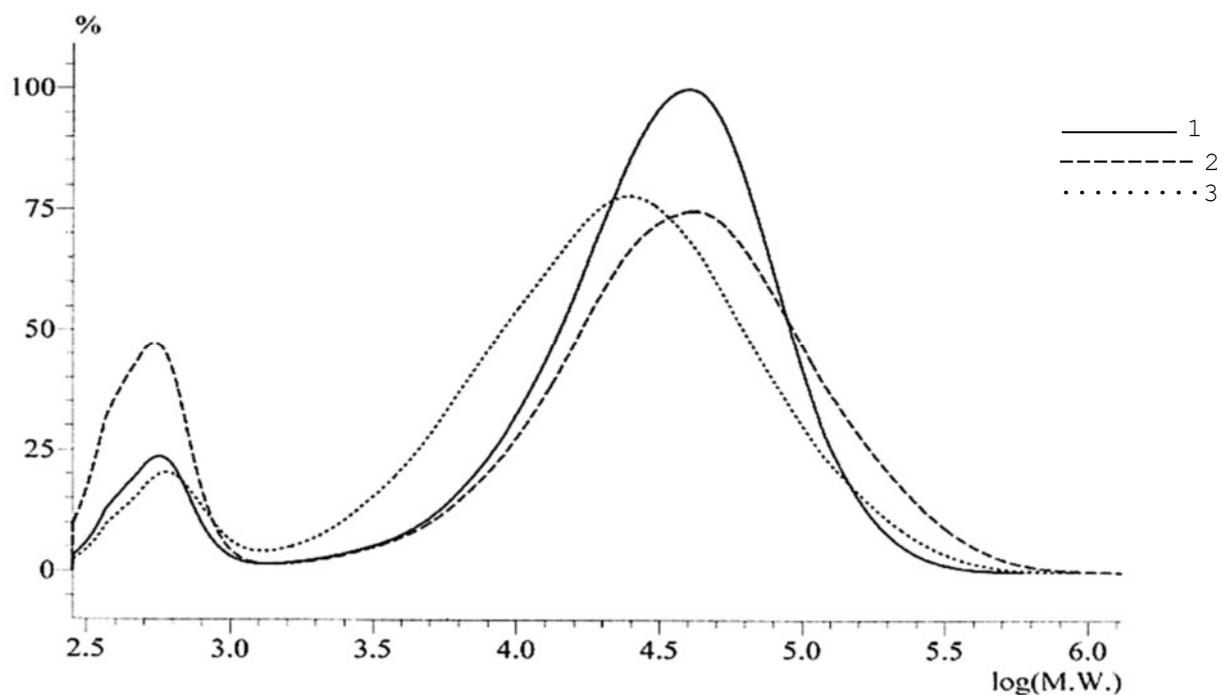
ходу кривых на рисунке 12 можно отметить, что продукт с пониженными узкодисперсностью и содержанием низкомолекулярной фракции образуется в случае использования сырья с наибольшим содержанием **3а**. Сопоставление профилей продуктов на рисунке 11 показывает, что отсутствие диоксана в реакционной смеси приводит к заметному увеличению содержания низкомолекулярной фракции и повышенным молекулярным характеристикам и полидисперсности для олигомерной фракции, причем использование повышенного давления способно несколько компенсировать эффект отсутствия диоксана. Данные тенденции можно объяснить тем, что повышенное давление препятствует удалению воды из зоны реакции. Ввод диоксана 1,4-диоксана в реакционную смесь позволяет немного уменьшить вязкость олигомера за счет увеличения содержания воды в системе «**3а**-диоксан-вода» по сравнению с системой «**3а**-вода». При проведении синтеза с избыточным давлением влияние

**Таблица 6.** Характеристики ПМФС, синтезированных с добавкой диоксана

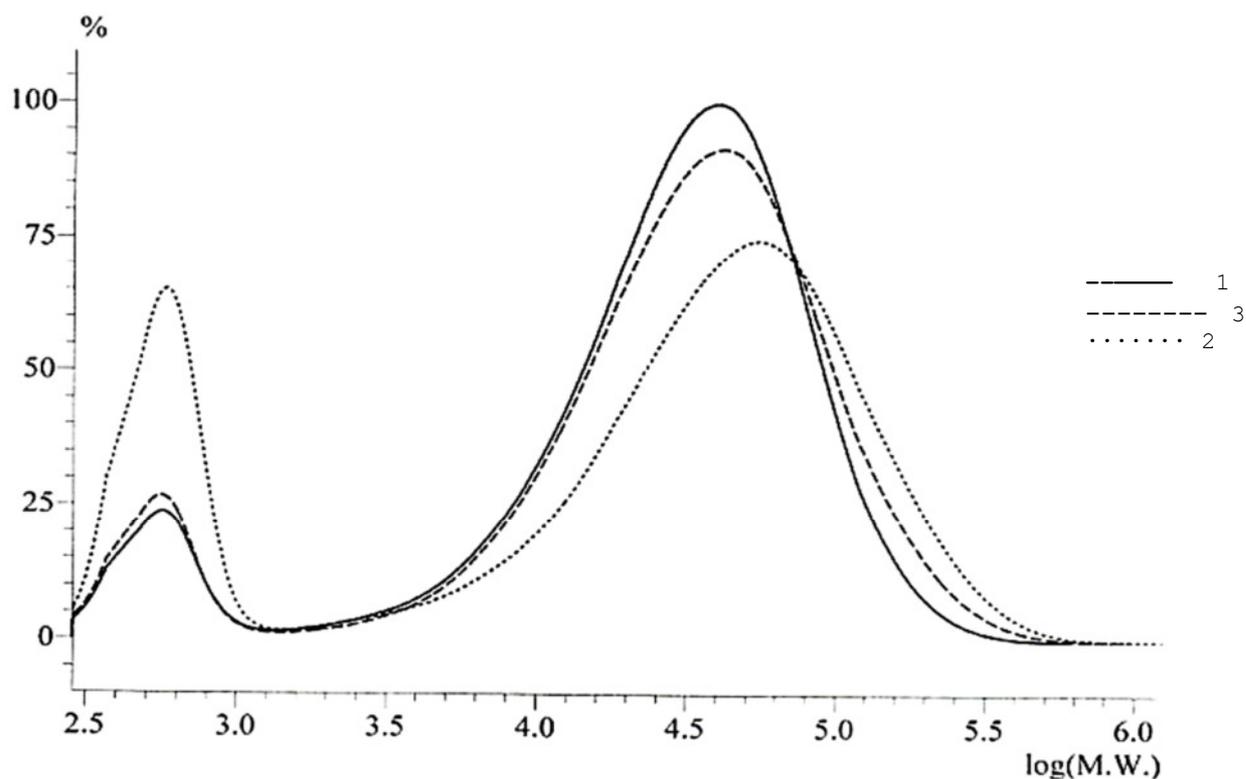
№ об- раз- ца	Состав сырья	Характеристики ПМФС				
		Удель- ная вяз- кость	НМК – содержание в %		Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)	
			ЯМР <sup>29</sup> Si	ВЭЖХ	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
6/1	<b>3а</b> (перекрист.) 99 % Диоксан 4 г/кг	5.55	<b>3а</b> – 0.70 <b>3б</b> – 7.64	–	580/520/1.11 Доля фракции 9.2%	46390/20470/2.27
6/2	<b>3а</b> – 91.44 % <b>3б</b> – 7.55 % Примеси – 1.01 % Диоксан 4 г/кг	6.67	<b>3а</b> – 0.00 <b>3б</b> – 16.06 Примеси – 2.11	–	540/490/1.10 Доля фракции 18.9%	63550/21820/2.91
6/3	Смесь МФЦС: <b>3а</b> – 28.02 % <b>3б</b> – 62.34 % <b>3в</b> - 9.64% Диоксан 4 г/кг	8.13	<b>3а</b> – 0.00 <b>3б</b> – 8.67 Примеси – 2.70	–	630/560/1.13 Доля фракции 8.9%	40110/12430/3.23
6/4	<b>3а</b> – 92.8 % <b>3б</b> – 7.2 % Диоксан 4 г/кг Изб. давление 1 атм.	5.55	<b>3б</b> – 9.54 % <b>3а</b> – 0.68 % Примеси – 1.11 %	-	580/530/1.10 Доля фракции 10.0%	40390/19190/ 2.10
6/5	<b>3а</b> (перекрист.) 99 % Диоксан – нет Изб. давление 1 атм.	4.35	<b>3б</b> – 9.17 % <b>3а</b> – нет Примеси – 0.01 %	-	570/510/1.10 Доля фракции 10.1%	53940/22240/ 2.43
5/2	<b>3а</b> (перекрист.) 99 % Диоксан – нет Изб. давление – нет.	4.0	<b>3б</b> – 8.05 % <b>3а</b> – нет Примеси – 0.5 %	<b>3б</b> – 8.19 <b>3а</b> – 0.18	590/540/1.09 Доля фракции 23.5 %	68360/24070/ 2.84

диоксана не отмечается. Поэтому для повышения массопереноса синтез можно проводить или с избыточным давлением, или с добавлением в реакционную массу диоксана.

В продолжение работы нами была исследована зависимость состава получаемого полимера от времени синтеза при неизменных остальных параметрах синтеза. Результаты исследований приведены в таблице 7, ГПХ-кривые синтезированных полимеров – на рисунке 14. Как видно из полученных результатов, при увеличении времени синтеза при температуре 60<sup>0</sup>С наблюдается



**Рисунок 12.** ГПХ – кривые ПМФС, полученных на сырье различного состава с добавкой 1,4-диоксана: 1 – образец 6/1; 2 – образец 6/2; 3 – образец 6/3.

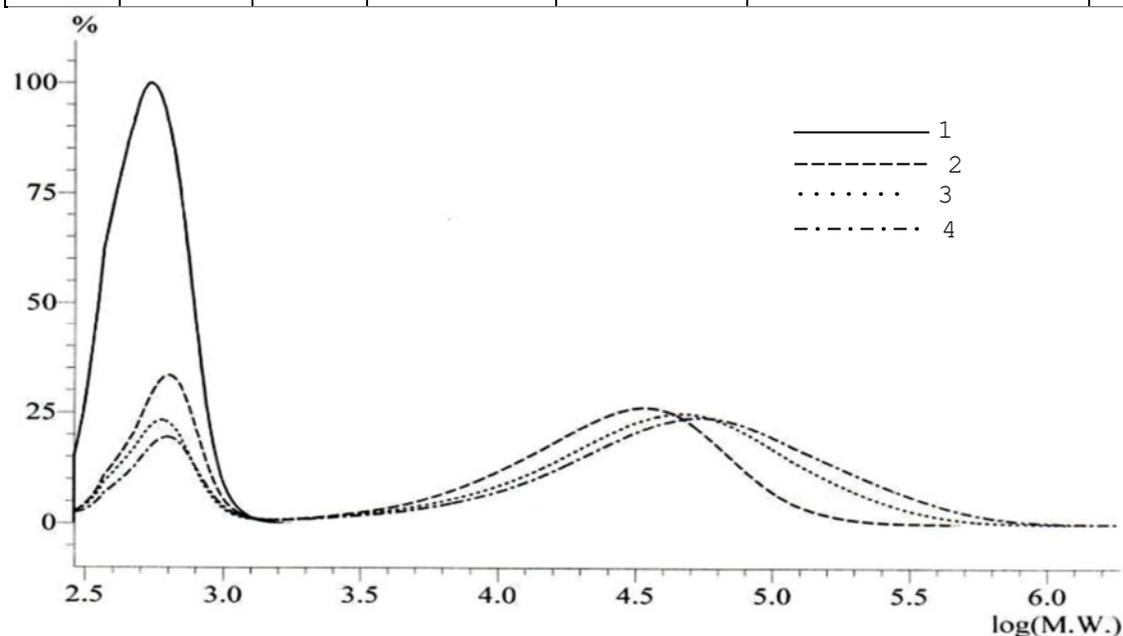


**Рисунок 13.** ГПХ-кривые полимеров, полученных полимеризацией **3a** с диоксаном (образец 6/1, кривая 1) и без диоксана (образец 5/2, кривая 2); без диоксана, но под давлением (образец 6/5, кривая 3).

изменение состава продуктов в сторону уменьшения содержания низкомолекулярных компонентов **3a** и **3б** и увеличения высокомолекулярной

**Таблица 7.** Характеристики ПМФС, синтезированных с варьированием времени синтеза

№ образца	Время синтеза при 60°C, ч	Характеристики ПМФС				
		Удельная вязкость	Содержание НМК, %		Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)	
			ВЭЖХ	ЯМР <sup>29</sup> Si	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
7/1	0	-	<b>3a</b> – 41.30 <b>3б</b> – 58.80	<b>3a</b> – 37.94 <b>3б</b> – 62.06	560 / 510 / 1.10	–
7/2	1	7.69	<b>3a</b> – 0.27 <b>3б</b> – 29.40	<b>3a</b> – 0.48 <b>3б</b> – 30.0	630 / 570 / 1.10 Доля фракции 33.4 %	37300 / 16240 / 2.30
7/3	3	4.35	<b>3a</b> – 0.25 <b>3б</b> – 19.80	<b>3a</b> – 0.00 <b>3б</b> – 19.85	600 / 550 / 1.10 Доля фракции 24.0 %	65140 / 21010 / 3.10
7/4	5	3.57	<b>3a</b> – 0.24 <b>3б</b> – 16.10	<b>3a</b> – 0.00 <b>3б</b> – 13.95	630 / 570 / 1.11 Доля фракции 20.8 %	86720 / 24720 / 3.51



**Рисунок 14.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных варьированием времени синтеза при температуре 60°C: 1 – исходная смесь (нулевая точка) со временем синтеза 0 ч; время синтеза - 1 ч (кривая 2), 3 ч (кривая 3), 5 ч (кривая 4).

олигомерной части. По данным ГПХ наблюдался рост ММР олигомера и полидисперсности.

Как видно из полученных результатов, при увеличении времени синтеза при температуре 60°C наблюдается изменение состава продуктов в сторону уменьшения содержания низкомолекулярных компонентов (**3а** и **3б**) и увеличения высокомолекулярной олигомерной части. Также по ГПХ наблюдается рост ММР олигомера и полидисперсности.

Также нами был исследован ступенчатый температурно-временной режим синтеза ПМФС. Синтезы проводились на смеси МФЦС с катализатором [Me<sub>2</sub>BuPhN]ОН (**I**). Методом ГПХ фиксировались составы полимеров на следующих ступенях: нулевая точка (образец 7/1); 6 ч при 40°C в сравнении с дополнительным нагреванием при 30 и 60°C.

Результаты исследований приведены в таблице 8.

**Таблица 8.** Характеристики ПМФС, синтезированных по ступенчатому температурно-временному режиму

№ образца	Температурный режим синтеза	Характеристики ПМФС			
		Удельная вязкость	Содержание НМК (ВЭЖХ), %	Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)	
				M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
7/1	0 ч	–	<b>3а</b> – 41.30 <b>3б</b> – 58.80	560 / 510 / 1.10	–
8/2	6 ч при 40 °С	10.0	<b>3а</b> – 0.24 <b>3б</b> – 37.70	580 / 530 / 1.09 Доля фракции 43.4 %	31860 / 14620 / 2.18
8/3	6 ч при 40 °С + 5 ч при 30 °С	10.0	<b>3а</b> – 0.25 <b>3б</b> – 38.40	580/530/1.09 Доля фракции 42.9 %	32400 / 15100 / 2.15
8/4	6 ч при 40 °С + 5 ч при 30 °С + 5 ч при 60 °С	4.0	<b>3а</b> – 0.17 <b>3б</b> – 29.9	580/540/1.09 Доля фракции 34.5 %	72320 / 22820 / 3.17

Как видно по данным ВЭЖХ, при 40<sup>0</sup>С реакция олигомеризации идет с умеренной скоростью. При температуре 30<sup>0</sup>С реакция практически не идет, состав полученного олигомера меняется мало.

Выдержка при температуре 60<sup>0</sup>С снижает содержание гетероцикла **3б** в смеси. Однако опробованный ступенчатый режим синтеза не приводит к решению поставленной задачи получения полимера с содержанием низкомолекулярных МФЦС не более 15 %.

В продолжение поиска подхода к оптимальным условиям полимеризации нами было исследовано влияние природы и количества катализаторов на состав образующегося полимера. Синтезы проводилось при 60<sup>0</sup>С на смеси МФЦС или на чистом перекристаллизованном гетероцикле **3а**. Результаты исследования приведены в таблице 9 и на рисунке 15.

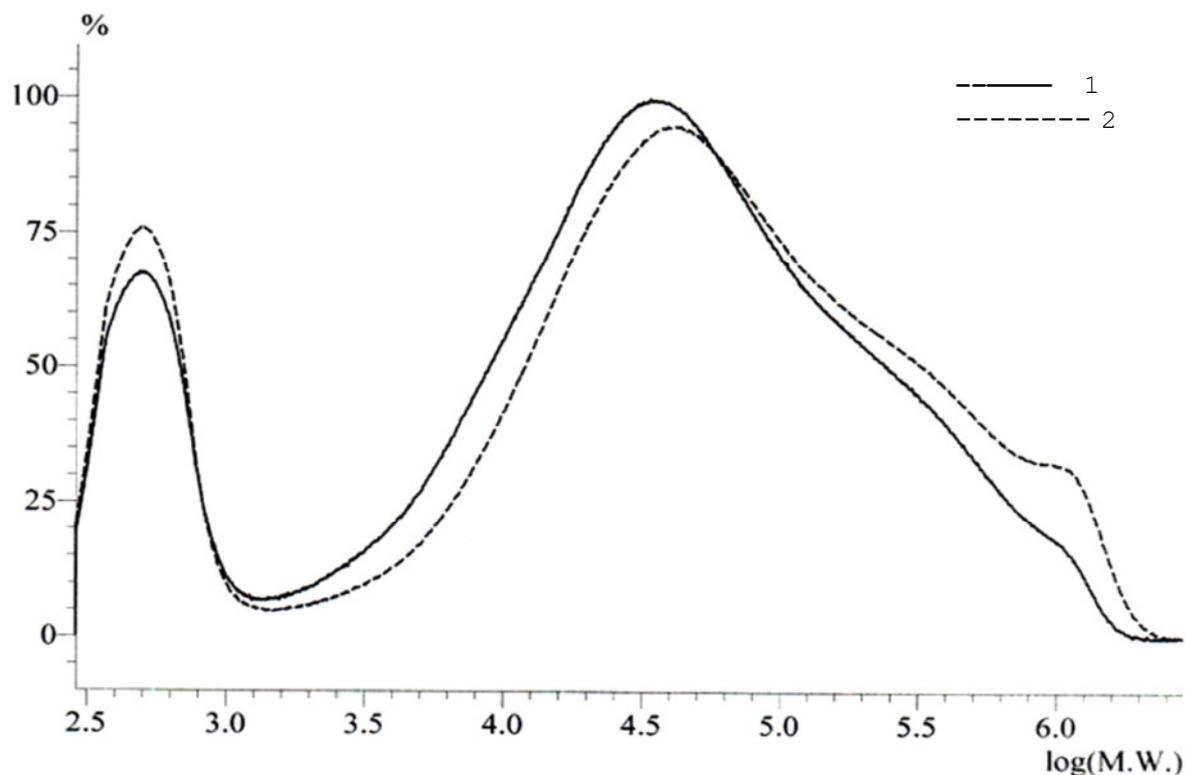
**Таблица 9.** Характеристики ПМФС, синтезированных с варьированием состава и количества катализатора

Состав сырья	Катализатор, количество в г/кг МФЦС, время синтеза	Характеристики ПМФС			
		Удельная вязкость	Содержание НМК по ЯМР <sup>29</sup> Si, %	Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)	
				M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
<b>3а</b> – 89%, <b>3б</b> – 10.45%	<b>I</b> 0.450 5	2.70	<b>3а</b> - 3.83 <b>3б</b> - 9.07	560 / 490 / 1.13 Доля фракции 16.9 %	128110 / 18190 / 7.04
<b>3а</b> – 89%, <b>3б</b> – 10.45%	<b>I</b> 0.238 5	2.22	<b>3а</b> – 3.42 <b>3б</b> – 9.92	550 / 490 / 1.12 Доля фракции 18.4 %	183750 / 24260 / 7.57
<b>3а</b> – 99%	<b>II</b> 0.4 1	5.88	<b>3а</b> - 0 <b>3б</b> –11.24	690 / 600 / 1.15 Доля фракции 23.4 %	39570 / 14680 / 2.70
<b>3а</b> – 99%	<b>II</b> 0.4 3	5.55	<b>3а</b> - 0 <b>3б</b> –11.28	700 / 610 / 1.15 Доля фракции 23.5 %	45580 / 16140 / 2.82
<b>3а</b> – 99%	<b>II</b> 0.4 5	5.88	<b>3а</b> - 0 <b>3б</b> –11.22	690/600 / 1.15 Доля фракции 23.8 %	42330 / 15380 / 2.75
<b>3а</b> – 99%	<b>I</b> 0.450	8.70	<b>3б</b> – 10.01 <b>3а</b> – 1.34	580 / 530 / 1.10 Доля фракции	26890 / 13690 / 1.96

	0.167			11.2 %	
<b>3a</b> – 99%	<b>I</b> 0.225 0.167	8.85	<b>3b</b> – 10.85 <b>3a</b> – 0.98	570 / 520 / 1.10 Доля фракции 12.1 %	28450 / 14420 / 1.97

Как видно из полученных результатов, при использовании для полимеризации смеси МФЦС при уменьшении количества катализатора **I** в 2 раза весьма незначительно меняются как доля низкомолекулярной фракции (вероятно, за счет преимущественно низкомолекулярной диольной части), так и олигомерной фракции.

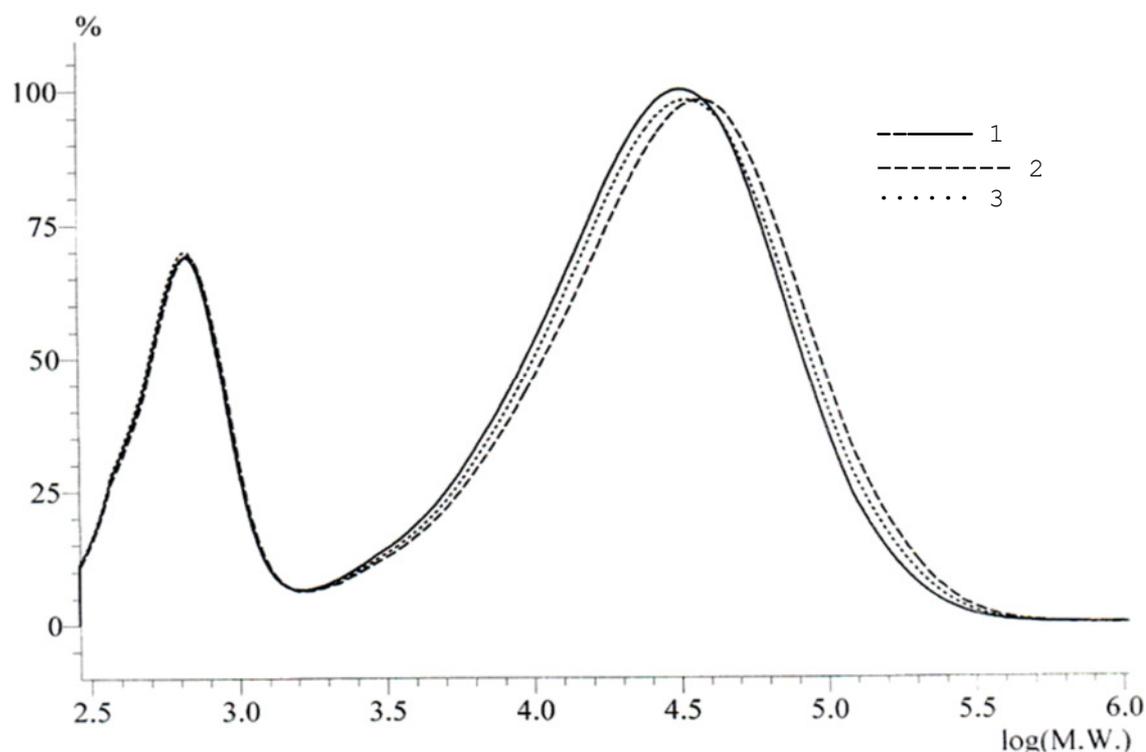
Сравнение кривых ГПХ показало большие молекулярные массы для олигомерной фракции образца с меньшей добавкой катализатора. Также следует отметить, что в данной серии синтезов  $M_w$  синтезированных олигомеров слишком велики для использования их в дальнейшем в качестве модификаторов, велика и полидисперсность  $D$ .



**Рисунок 15.** ГПХ-кривые ПМФС, синтезированных с различным количеством катализатора  $[Me_2BuPhN]OH$ : 1 – катализатора 0.45 г/кг МФЦС; 2 – катализатора 0.238 г/кг МФЦС.

В связи с этим представляло несомненный интерес оценить возможность синтеза ПМФС с применением в качестве катализатора известного силанолята тетраметиламмония II (в виде 25 % водного раствора). Синтезы проводились с варьированием времени выдержки. Результаты исследования приведены в таблице 9 и на рисунке 16.

Как видно из полученных данных, все образцы олигомеров ПМФС данной серии имеют практически одинаковое содержание циклосилоксанов и удельную вязкость. Полидисперсность полученных в этой серии олигомеров (2.70 – 2.82) ниже, чем при использовании  $[\text{Me}_2\text{BuPhN}]\text{OH}$  (2.30 – 3.51).

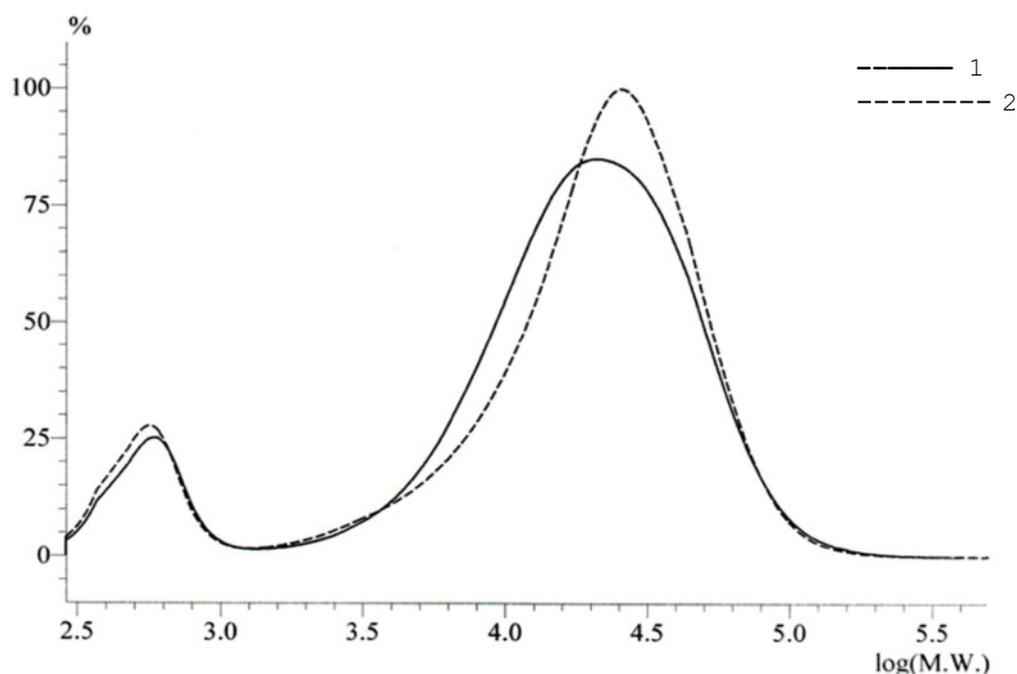


**Рисунок 16.** ГПХ-кривые ПМФС, синтезированных при 60<sup>0</sup>С из перекристаллизованного соединения **3a** с применением катализатора  $\text{Me}_4\text{NO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_m\text{NMe}_4$  (II) со временем выдержки 1ч (кривая 1), 3ч (кривая 2) и 5ч (кривая 3).

Зависимость средних молекулярных масс при изменении времени синтеза проходит через максимум. Можно заметить, что времени синтеза 1 ч при использовании катализатора II уже достаточно для получения равновесной системы, а изменение ММ происходит в процессе разложения катализатора, когда возможна деполимеризация образующегося полимера. Такие результаты можно

объяснить лишь тем фактом, что при разложении катализатора **II**, которое проводят при 150<sup>0</sup>С, начинается параллельный процесс деструкции олигомера с образованием метифенилциклосилоксана **3б**. Так как катализатор **I** разлагается при более низкой температуре (110<sup>0</sup>С), дальнейшие синтезы проводились именно с ним, как с более предпочтительным.

В частности, была предпринята попытка получения ПМФС с меньшей молекулярной массой из чистого гетероцикла **3а**. Для этого была проведена серия синтезов с минимальным временем синтеза (10 мин). В качестве катализатора использовали гидроокись **I**. Результаты успешных экспериментов также приведены в таблице 9, ГПХ-кривые – на рисунке 17.



**Рисунок 17.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных из цикла **3а** при 60<sup>0</sup>С в течение 10 мин с катализатором **I**: 1 - 0.45 г/кг цикла; 2 – 0.225 г/кг цикла.

Как следует из приведенных данных, уменьшение количества катализатора [Me<sub>2</sub>BuPhN]OH вдвое, как отмечалось ранее и для смеси соединений **3а,б**, для чистого соединения **3а** незначительно влияет на состав конечного продукта, при этом удалось добиться существенного снижения молекулярной массы ПМФС.

В заключение нами было проведено исследование влияния масштабного фактора и чистоты исходного сырья на продукт полимеризации. Синтезы

проводились с катализатором **I**, условия синтеза: выдержка 5 ч при 60°C. Результаты экспериментов приведены в таблице 10 и на рисунке 18.

Как видно из таблицы 10, при синтезе полимера из смеси МФЦС при увеличении загрузки в 5 раз при одних и тех же условиях содержание низко- и высокомолекулярных компонентов в конечном продукте совпадает, что свидетельствует о возможности масштабирования процесса. Однако содержание циклосилоксана **3б** в полученных олигомерах слишком велико (~23 %). Поэтому нами были проведены синтезы олигомеров на перекристаллизованном циклосилоксане **3а** в

**Таблица 10.** Характеристики ПМФС, полученных при различных загрузках реактора

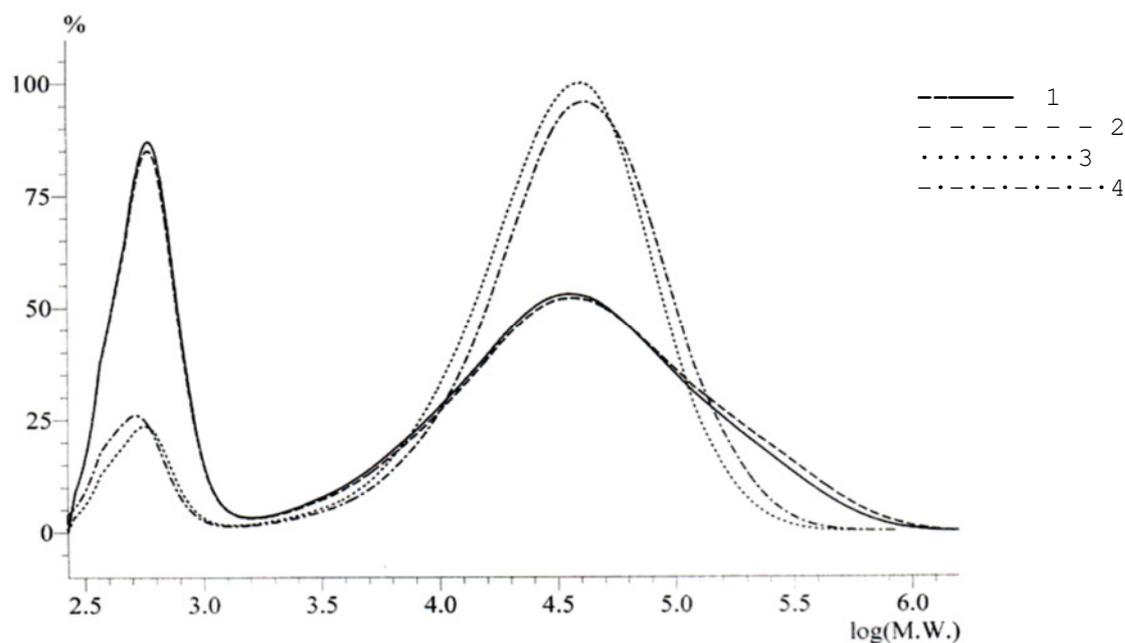
№ образца	Объем реактора, л	Состав сырья	Характеристики ПМФС			
			Удельная вязкость	Содержание НМК по ЯМР <sup>29</sup> Si, %	Молекулярно-массовые характеристики олигомера по ГПХ	
					M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для НМП	M <sub>w</sub> / M <sub>n</sub> / D для ВМП
10/1	2	<b>3а</b> – 28.02 % <b>3б</b> – 62.4 % <b>3в</b> – 9.58%	–	<b>3а</b> – 0.00 <b>3б</b> – 23.08	610 / 550 / 1.11 Доля фракции 32.9 %	74390 / 17830 / 4.17
10/2	10	<b>3а</b> – 28.02 % <b>3б</b> – 62.34 % <b>3в</b> – 9.64%	4.76	<b>3а</b> – 0.00 <b>3б</b> – 23.24	610/550/1.11 Доля фракции 32.2 %	82580/18690/4.42
10/3	2	<b>3а</b> (перекрист.) – 99 %	5.55	<b>3а</b> – 0.70 <b>3б</b> – 7.64	580 / 520 / 1.11 Доля фракции 9.2 %	46390 / 20470 / 2.27
10/4	10	<b>1а</b> (перекрист.) – 99 %	5.55	<b>3а</b> – 0.44 <b>3б</b> – 7.48	530 / 480 / 1.11 Доля фракции 10.4 %	53650 / 22660 / 2.37

2-х и 10-ти литровой колбе при тех же условиях и получен продукт, содержащий менее 10% низкомолекулярных гетероциклов **3а,б**.

Следует отметить достаточно хорошую воспроизводимость получаемых результатов по содержанию низкомолекулярных компонентов и ММР

полученных продуктов как в случае использования смесей МФЦС, так и при использовании перекристаллизованного **3а**.

Проведенные исследования показали, что продукт олигомеризации всегда содержит некоторое количество низкомолекулярных МФЦС, которое находится ниже равновесного значения (< 30 %), но все же достаточно велико. Для удаления этих компонентов были опробованы два способа выделения продукта олигомеризации:

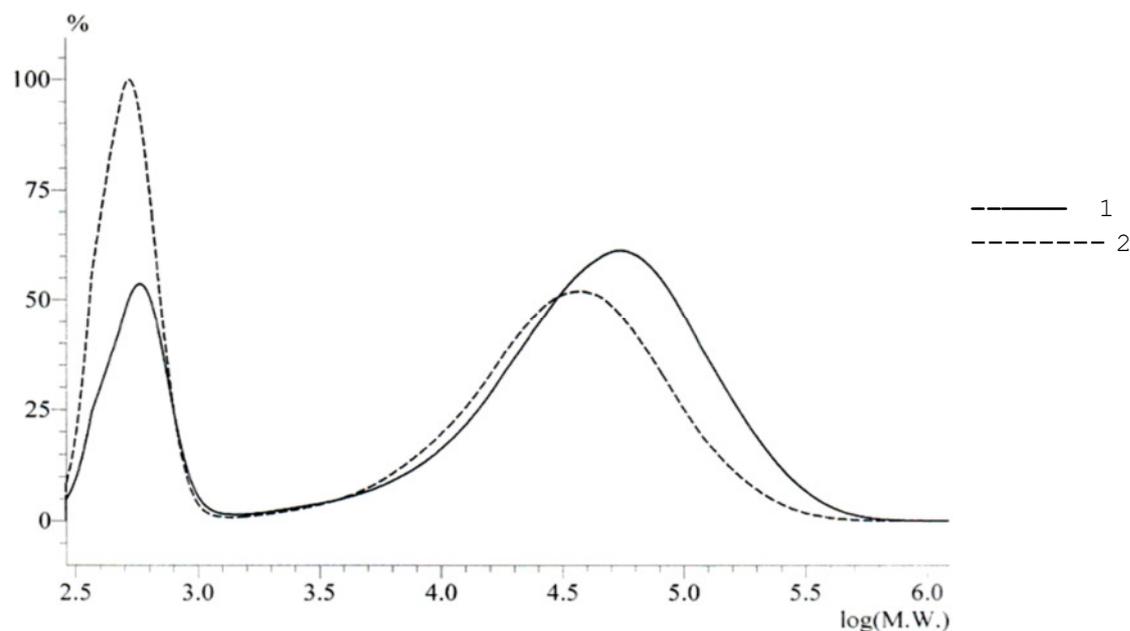


**Рисунок 18.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных в лабораторных (объем реактора 2 л) и полупромышленных (объем реактора 10 л) условиях при использовании в качестве сырья технической смеси **3а** и **3б** (кривые 1 и 2 соответственно) и перекристаллизованного **3а** (кривые 3 и 4 соответственно).

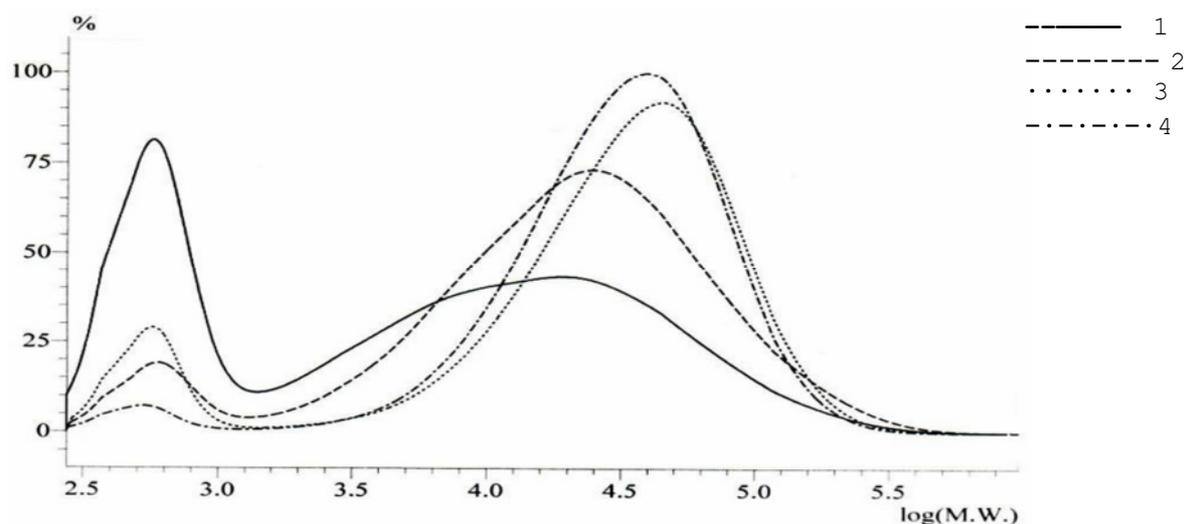
- а) высокотемпературная отгонка в вакууме (220 - 280<sup>0</sup>С, 2-3 мм. рт. ст.);
- б) отмывка гексаном.

При отгонке летучей фракции наблюдается деструкция целевого продукта и увеличение молекулярной массы олигомера, поэтому этот метод был нами исключен. На рисунке 19 показано влияние времени отгонки на изменение ММР получаемого ПМФС.

Отмывка гексаном велась в мягких условиях (при атмосферном давлении и при максимальной температуре  $67^{\circ}\text{C}$  – температуре кипения гексана) и приводила к получению олигомера с низким содержанием МФЦС (от 3 до 9 % в зависимости от взятого в синтез сырья) (Рисунок 20).



**Рисунок 19.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных в стандартных условиях, после высокотемпературной вакуумной отгонки: 1 - время отгонки 3 ч; 2 - время отгонки 1,5 ч.



**Рисунок 20.** ГПХ-кривые ПМФС, полученных на различном сырье до отмывки гексаном и после ее применения: синтез на смеси **3а/3б** (**3а** - 84,5 %, с диоксаном) – кривые 1 и 2 соответственно; синтез на смеси **3а/3б** (**3а** – 92,4 %, с диоксаном) – кривые 3 и 4 соответственно.

По полученным профилям можно увидеть, что проведение отмывки приводит к уменьшению доли низкомолекулярных компонентов (преимущественно **3б**, но отчасти и низкомолекулярных диолов), а также фракции со средней молекулярной массой.

Для дальнейшего использования ПМФС в качестве линейных модификаторов было решено синтезировать ПМФС с оптимальным ММР (с  $M_w$  высокомолекулярной фракции от 25000 до 45000 и полидисперсностью не более 2,5), с содержанием низкомолекулярных фракций не более 15 %.

Исходя из проведенных исследований, для получения ПМФС с оптимальным ММР на данном этапе работы были выбраны следующие параметры синтеза. В качестве сырья использовали перекристаллизованное соединение **3а** с содержанием основного вещества 99 %; в качестве катализатора –  $[Me_2BuPhN]OH$  (**I**) в количестве 0,45 г/кг; применяли добавку диоксана 4 г/кг; температура синтеза поддерживалась на уровне 60<sup>0</sup>С. Были синтезированы 3 образца со временем синтеза: 2,5 ч – образец МФ-100 (1); 10 мин. - образец МФ-100 (2) и образец МФ-100 (3), полученный с уменьшенным количеством катализатора. При выделении целевого продукта применяли отмывку гексаном.

Полученные образцы олигомеров ПМФС под шифрами МФ-100 (1), МФ-100 (2) и МФ-100 (3) имели  $M_w$  40390; 28450; 26890;  $M_n$  19190; 13690; 14420 и полидисперсность  $D$  2.10; 1.96; 1.97 соответственно. Доля низкомолекулярной фракции составляла 10.0; 11.2; 12.1 % соответственно.

Синтезированные линейные олигомеры были использованы специалистами ВИАМ в качестве химических модификаторов при синтезе пространственно-разветвленных пленкообразующих полиметилфенилсилоксанов, содержащих кремний-гидридные группы. В рамках данной работы было интересно попробовать в качестве линейных модификаторов полисилоксановые каучуки с различным мольным содержанием метилфенильных звеньев. Поэтому были также использованы промышленно выпускаемые линейные сополимеры с диметилсилокси- и метилфенилсилокси- звеньями, содержащие различное количество метилфенилсилокси-звеньев. Свойства линейных кремнийорганических модификаторов, испо-

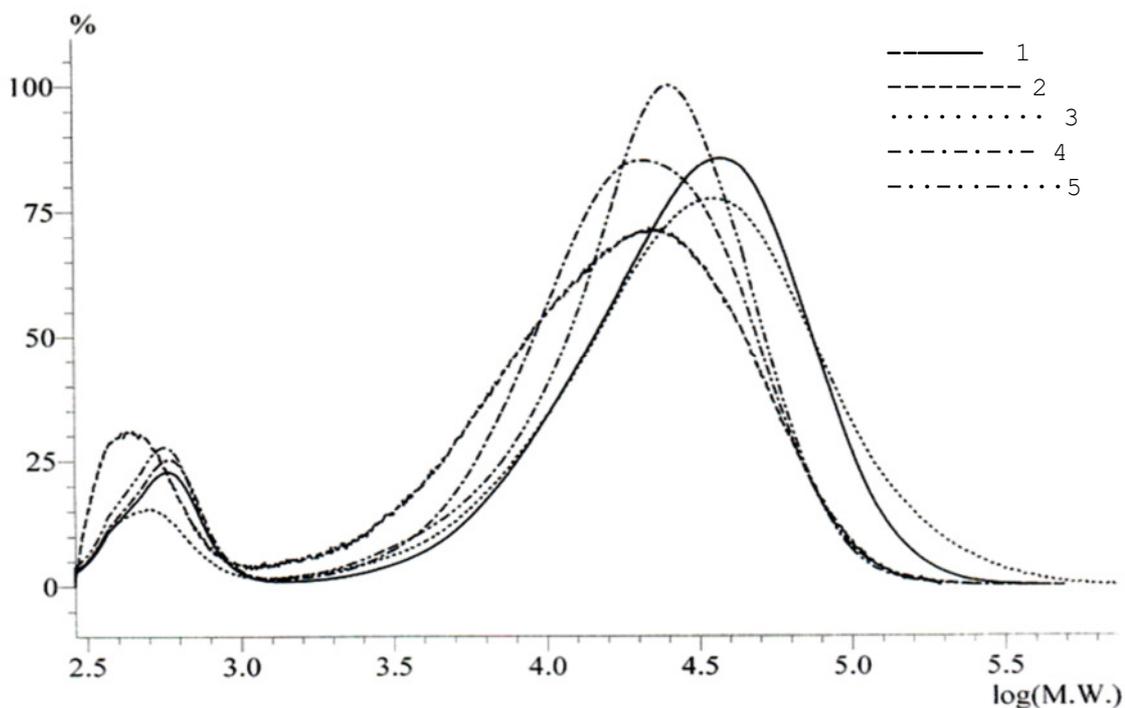
льзованных для синтеза пленкообразующих блоксополимеров и лаков на их основе, приведены в таблице 11, а их ММР - на рисунке 21.

**Таблица 11.** Свойства линейных кремнийорганических модификаторов

№	Полимер	Содержание метилфенильных звеньев, % мольн.	Содержание НМК по ЯМР $^{29}\text{Si}$ , %	Молекулярно-массовые характеристики олигомера (ГПХ)		Содержание $\text{SiO}_2$ , %	
				$M_w / M_n / D$ НМП	$M_w / M_n / D$ ВМП	Расчетное*	Фактическое**
1	МФ-100 (1)	100	<b>3б</b> – 9.54 <b>3а</b> – 0.68 Примеси – 1.11	580/530/1.10 Доля фракции 10.0 %	40390/19190/2.10	44.12	19.8
2	СКТН-Ф	8	-	510/460 / 1.10 Доля фракции 13.9 %	24780 / 9920 / 2.50	75.99	42.15
3	СКТС-ФН-50	50	-	540/490/1.10 Доля фракции 7.2 %	47310 / 17480 / 2.71	57.14	31.81
4	МФ-100 (2)	100	<b>3б</b> – 10.01 <b>3а</b> – 1.34 Примеси – отс.	580 / 530 / 1.10 Доля фракции 11.2 %	26890 / 13690 / 1.96		
5	МФ-100 (3)	100	<b>3б</b> – 10.85 <b>3а</b> – 0.98 Примеси – отс.	570 / 520 / 1.10 Доля фракции 12.1 %	28450 / 14420 / 1.97		
* В расчете на теоретическое звено.							
** По результатам ТГА.							

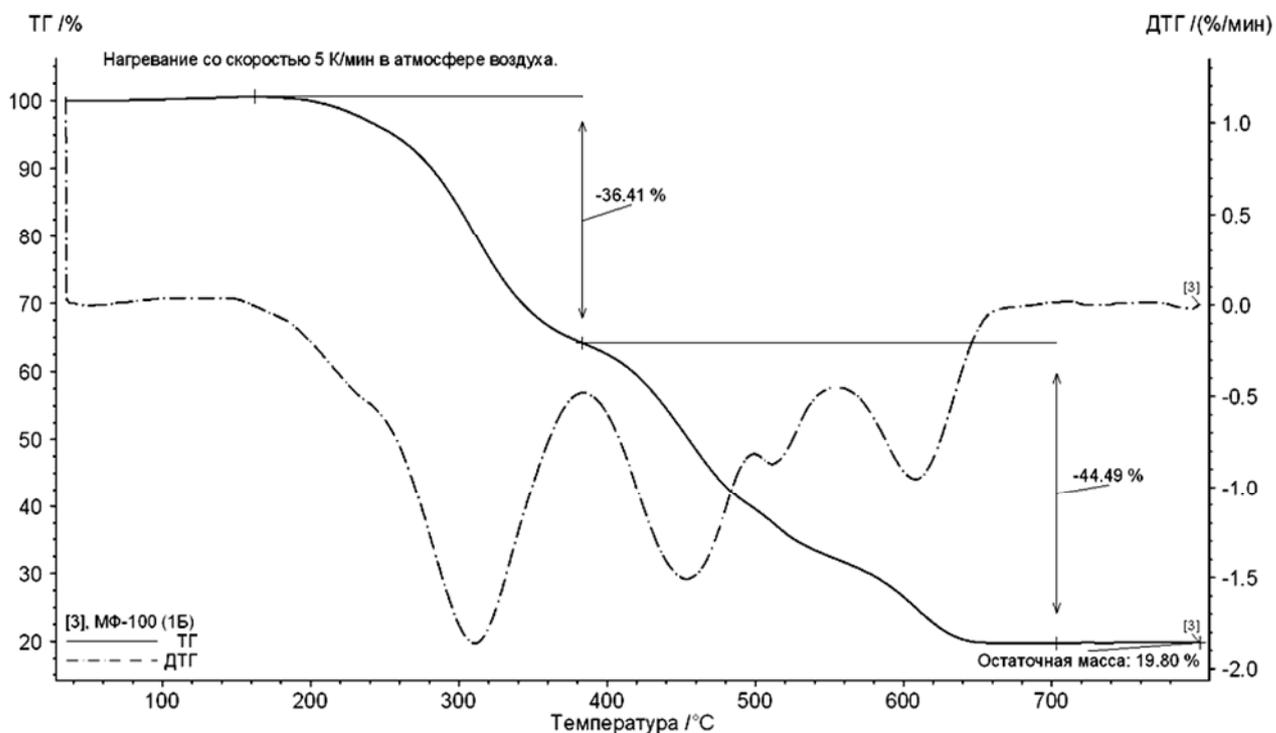
Как видно из полученных результатов ГПХ, все выбранные линейные модификаторы содержат не более 15 % низкомолекулярных фракций и имеют достаточно узкое ММР высокомолекулярной фракции (полидисперсность от 1.97 до 2.71).

Для оценки термоокислительной устойчивости линейных модификаторов в интервале температур  $20 \div 800^\circ\text{C}$  был проведен термический анализ (ТГА/ДТГА). Нагревание проводили со скоростью 5 К/мин в атмосфере воздуха. Результаты исследования представлены на рисунке 22.



**Рисунок 21.** ГПХ-кривые линейных кремнийорганических модификаторов:

1 - МФ-100 (1), 2 - СКТН-Ф, 3 - СКТС-ФН-50, 4 - МФ-100(2), 5 - МФ-100(3).



**Рисунок 22.** Кривые ТГА и ДТГА МФ-100 (1).

Как видно из полученных результатов, процессы потери массы линейных несшитых каучуков протекают по нескольким ступеням: для МФ-100 потери

массы на I ступени ( $160 \div 380^{\circ}\text{C}$ ) составляют 36.41 %, на II ступени ( $380 \div 800^{\circ}\text{C}$ ) – 44.39 %.

На первой ступени потери массы происходят за счет удаления низкомолекулярных фракций, со второй ступени начинается термоокислительная деструкция линейных каучуков, причем вторая ступень сдвигается в сторону более высоких температур по мере увеличения мольной доли метилфенильных звеньев в полимерных цепях каучуков. Необходимо отметить тот факт, что расчетное (на теоретическое звено) остаточное содержание  $\text{SiO}_2$  значительно отличается от полученных фактических значений ТГА (см табл.11), что объясняется, скорее всего, проходящими параллельно с процессом термоокислительной деструкции органических заместителей при атомах кремния процессами термической деполимеризации силоксановых цепей с образованием циклических силоксанов.

Синтезированные нами на основе полученных результатов проведенных исследований в опытно-промышленном масштабе образцы МФ-100 (3) с распределением молекулярных масс от 14420 до 28450 были использованы специалистами ВИАМ для успешных экспериментов по созданию указанных выше быстросохнущих покрытий холодного отверждения на рабочие температуры до  $1000^{\circ}\text{C}$  путем химической модификации полиметилфенилсилоксанов разветвленного строения.

### ***2.2.3. Синтез олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов из метилфенилдиалкоксисиланов [111,127-129]***

Спироциклическими соединениями называют соединения, молекулы которых состоят из двух или нескольких циклических фрагментов, связанных друг с другом одним общим атомом, одновременно входящим в состав двух соседних циклов. В спироциклических соединениях силоксанового ряда в спироположении может находиться либо атом кремния, либо атом любого другого элемента, имеющего валентность равную четырем. Атомы кремния в спироузлах органоспиро-

циклосилоксанов имеют достаточно жесткую тетраэдрическую координацию. Связи Si-O в спирановой группировке согласно данным РСА несколько укорочены по сравнению со связями Si-O циклических фрагментов молекулы, что связано с более полным вовлечением центрального атома кремния в  $p\pi-d\pi$  –сопряжение с окружающими его четырьмя атомами кислорода [130].

Среди огромного разнообразия полисилоксанов полимеры спироциклического строения (ПСЦС) являются уникальными объектами исследований в силу очевидной жесткости их структуры. В частности, олигоорганоспироциклоксанолаы состава Q:D=1:2, где диоксиды кремния (Q-звенья) строго соединены с друг другом через метилфенилсилокси-группы (D-звенья) отверждаются с незначительным изменением своего объема, что дает возможность использовать их для пропитки пористых материалов с целью значительного повышения механической прочности, которое обеспечивается образованием дополнительных связей гомофункциональной термической конденсацией гидроксильных групп спироциклических олигомеров с такими же группами, находящимися на поверхности материала изделия [131]. Кроме того, введение дополнительных метилфенилсилокси-звеньев способствует повышению термоокислительной стабильности полимерных материалов, в частности, приданию стойкости при интенсивном нагреве до 800°C с сохранением диэлектрических характеристик [132]. В силу вышеуказанного поиск методов получения ПСЦС является актуальной задачей, поскольку они могут применяться в качестве модификаторов керамики, а также в композиционных материалах, а именно, в компаундах, герметиках, клеях, предназначенных для эксплуатации в экстремальных условиях.

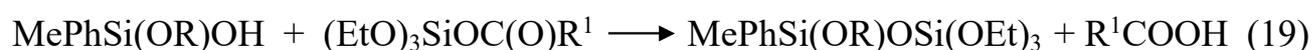
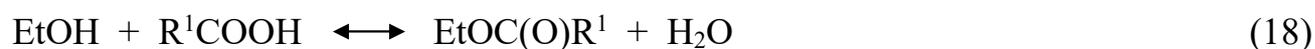
К сожалению, касательно спироциклических соединений к настоящему времени известно ограниченное число разработок способов их получения. Так, известен метод получения олигомерного метилфенилциклоксана со спироатомами кремния и титана взаимодействием труднодоступных и лабильных исходных олигоорганосилоксанов –  $MO[(Me)Si(Ph)O]_3M$  ( $M = H, Na, K$ ) и источников Q-звеньев тетракис-(3,5-диметил-3,5-дифенилдисилоксан-5-гидрокси)силана и тетракис-(3,5,7-триметил-3,5,7-трифенилтрисилоксан-7-гидрокси)титана [133]. Полу-

ченные этим способом со 100%-ной степенью конденсации спироциклосилоксаны не имеют силанольных или других функциональных групп, поэтому они отверждаются только благодаря термоокислительной деструкции органического обрамления силоксановой цепи с образованием газообразных продуктов при температурах выше 300<sup>0</sup>С, что сужает область их применения. Последний недостаток устранен в работе [134] за счет введения в состав ПСЦС функциональных групп, таких как Si-H и Si-CH=CH<sub>2</sub>, что позволило снизить температуру их отверждения. Но в то же время при этом значительно понизились термостойкость и диэлектрические характеристики конечных полимерных материалов из-за полного вывода из состава молекул C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Si-группы.

В патенте [135] описан бесхлорный, каталитический способ получения ПСЦС согидролизом алкоксидов четырехвалентных элементов водой без применения растворителей. Однако из-за неполных гидролиза и конденсации алкоксидов вследствие уноса части воды с отгоняемым в вакууме спиртом, в конечных ПСЦС присутствуют алкокси-группы. Использование таких ПСЦС для пропитки изделий из пористых материалов опасно тем, что остаточные алкокси-группы, активно термоокисляясь, вызывают при нагревании в полимерах и в изделиях на их основе образование трещин.

Учитывая вышеуказанные недостатки известных методик нами для получения ПСЦС применен подход, основанный на развиваемом нами методе управляемой ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) алкокси(органо)силанов [109,110,135,136]. Так, в работе [136] приведен способ получения полиметаллосилоксанов соацидолизом алкоколятов Ti и Zr с разнофункциональными алкоксисиланами. В публикациях [109,110,137] данный синтетический метод получил развитие на примере поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации. В работах приводятся уравнения для расчета требуемого количества органической кислоты, направляющего синтез в сторону получения либо исключительно полиорганосилоксанов, либо только полиорганоалкоксисилоксанов, или только полиорганосилоксанолов. Рассматриваемые публикации посвящены получению полимеров разветвленного и полициклического строения. Нами

проведены работы и приводятся ниже данные по развитию метода управляемой АГПК для разработки способа получения ПСЦС с заданным числом  $a$  спироциклов в олигомере общей формулы  $[\text{MePhSiO}]_{2a+2}[\text{SiO}_2]_{a+1}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$  (**9**  $a = 4-10$ ) с соотношением Q-/D-звеньев 1:2 и степенью конденсации  $\geq 90\%$ , обладающих высокими стабильностью и воспроизводимостью их физико-химических характеристик [111,127-129]. В качестве источников D-звеньев использовали синтезированный нами из МТЭОС индивидуальный диорганодиалкоксисилан **1a**, а также коммерчески доступный его метокси-аналог  $\text{MePhSi}(\text{OR})_2$  (**1b**  $\text{R} = \text{Me}$ ). В качестве источника Q-звеньев апробировали тетраэтоксисилан (ТЭОС) при обязательном условии соблюдения мольного соотношения Q-/D-звеньев 1:2. Из разнообразия органических кислот для АГПК апробировали низшие кислоты  $\text{R}^1\text{COOH}$  (**10a,б**, где **a**  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ; **б**  $\text{R}^1 = \text{Et}$ ). Все синтезы осуществляли в присутствии катализатора (Кт) – конц. соляной кислоты в количестве 1 мол.% по отношению к конденсируемым источникам Q- и D-звеньев при температуре 90-95°C. Очевидно, что в ходе управляемой АГПК дифункциональных соединений **1** и ТЭОС протекает одновременно множество взаимосвязанных реакций. Ацидолиз осуществляется ступенчато. На первой стадии происходит образование спирта, который этерифицирует органическую кислоту до сложного эфира и воды. Последняя обеспечивает гидролиз первоначально образующегося моноацетоксипроизводного до метилфенил(гидрокси)алкоксисилана, который в условиях реакции претерпевает преимущественно гетерофункциональную конденсацию с продуктом ацидолиза ТЭОС, так что общую схему АГПК можно представить уравнениями (14-19):



Образующийся промежуточный продукт **11** далее сам вступает во взаимодействие с органической кислотой, постепенно образуя спироциклические олигомерные структуры. Подробно процесс АГПК описан в работах Иванова А.Г.[109] и Музафарова А.Н. [138], активно развивающих применение данного метода на практике, в частности, на примере автоконденсации метилтриметоксисилана и диметилдиметоксисилана. В отличие от описанных ранее, в рассматриваемом нами процессе следует учитывать повышенную стабильность промежуточных фенолсодержащих силанолов и определяющее значение реакционной способности различных алкокси-групп, что при смещении равновесий реакций вправо за счет удаления спиртов и сложных эфиров из реакционной массы после часового нагревания при 90<sup>0</sup>С обеспечивает полное отсутствие циклосилоксанов и алкоксисиланов по окончании АГПК, не смотря на то, что соединения **1** способны к самостоятельной АГПК с образованием циклосилоксанов [113].

Тот факт, что при катализируемой кислотами АГПК органоалкоксисиланов по скорости гидролиз опережает реакции конденсации с образованием силоксановой связи, в том числе за счет электроотрицательности и большого размера фенольных радикалов в источнике D-звеньев, затрудняющих конденсацию SiOH-групп, делает возможным получение силоксанов, содержащих гидроксильные группы. Очевидно, что данное положение достигается, когда мольное соотношение органической кислоты к конденсируемым соединениям больше половины суммы их функциональностей. В этом случае степень конденсации (*n*) для ПСЦС определяется уравнением (20) [109]:

$$n = 100(2-2y/\sum f_i m_i)\% \quad (20),$$

где *y* – мольное количество органической кислоты, *f<sub>i</sub>* – функциональность конденсируемых реагентов **1** и ТЭОС, *m<sub>i</sub>* – мольное количество конденсируемых реагентов.

Под степенью конденсации *n* принимается отношение всех функциональностей реагентов **1** и ТЭОС, участвовавших в процессах конденсаций с образованием силоксановой связи, к общему количеству функциональностей реагентов, участвовавших в реакциях и гидролиза и конденсаций. Таким образом, степень

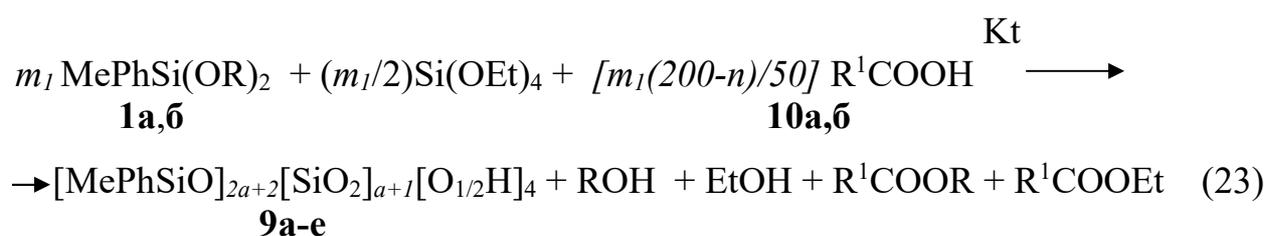
конденсации олигомеров **9** может быть задана количеством применяемой для проведения поликонденсации органической кислоты. Преобразованием уравнения (20) находим, что требуемое количество органической кислоты ( $y$ ) для успешного осуществления АГПК соединений **1** и ТЭОС с образованием спироциклоксиланолов **9** с заданной степенью конденсации  $n$  рассчитывается по уравнению:

$$y = \Sigma[(200-n)f_i m_i / 200] \quad (21).$$

Поскольку мольное количество диалкоксисилана  $m_1$  вдвое больше конденсируемого мольного количества ТЭОС, уравнение (21) можно преобразовать в уравнение (22):

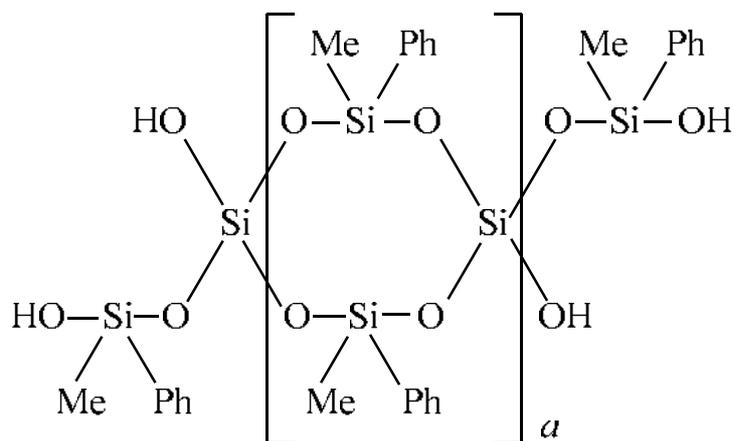
$$y = m_1(200-n)/50 \quad (22).$$

Исходя из вышеизложенного с учетом уравнения (20) общую схему получения ПСЦС **1** можно представить схемой (23):



Все синтезы осуществляли в отсутствие растворителей при строгом мольном соотношении источников Q-/D-звеньев, равном 1:2. Поскольку степень конденсации ПСЦС **9** принудительно задавалась нами в интервале 90.00-95.5%, то задаваемое тем самым число спироциклов ( $a_{\text{зад.}}$ ) в молекулах олигомеров **9** варьировалось от 4 до 10 соответственно, хотя в реальности всегда существует небольшой разброс в количестве спироциклов в олигомерных молекулах. Учитывая хорошую воспроизводимость опытов и физико-химических характеристик полученных ПСЦС, можно констатировать для них равномерное распределение Q- и D-звеньев.

С учетом вышесказанного олигомерам **9a-e** можно приписать следующую структуру:



**9a-e**

В *таблице 12* представлены результаты проведенной синтетической работы по получению олигомеров **9**. Как видно из приведенных данных использование разных органических кислот и алкоксисиланов практически не влияет на выход продуктов сополиконденсации.

**Таблица 12.**

Условия и результаты управляемой АГПК соединений **1** и ТЭОС при их мольном соотношении 2:1.

Источник D-звеньев (количество молей)	Задаваемое число спироциклов $a_{зад}$ в продукте АГПК	$n, \% ^a)$	Кислота ( $\gamma$ ) $^b)$	Продукт реакции	Выход, %
<b>1б</b> (0.4)	$\geq 4$	90.3 <sup>b)</sup>	<b>10а</b> (0.878)	<b>9а</b>	98.6
<b>1б</b> (0.4)	$\geq 4$	90.3 <sup>b)</sup>	<b>10б</b> (0.878)	<b>9а</b>	98.1
<b>1б</b> (0.4)	6	92.86	<b>10б</b> (0.857)	<b>9б</b>	98.2
<b>1б</b> (0.4)	8	94.44	<b>10а</b> (0.844)	<b>9в</b>	98.3
<b>1б</b> (0.4)	10	95.45	<b>10а</b> (0.836)	<b>9г</b>	98.7
<b>1а</b> (0.4)	7	93.75	<b>10а</b> (0.850)	<b>9д</b>	97.8
<b>1а</b> (0.4)	9	95.0	<b>10б</b> (0.840)	<b>9е</b>	97.5

<sup>a)</sup> Степень конденсации задавалась произвольно с условием  $n \geq 90\%$ ;

<sup>b)</sup> Количество молей ( $\gamma$ ) рассчитано по уравнению (22);

<sup>в)</sup> Степень конденсации задавалась чуть более 90% для образования ПСЦС, гарантированно содержащего не менее четырех спироциклов.

Средний состав полученных ПСЦС изучали методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ -, проведением элементного анализа, определением количества гидроксильных групп титрованием по Фишеру [138]. Состав соединений **9a-e** объективно подтверждается данными спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , отражающими соотношения D- и Q-звеньев, а также концевых и внутрициклических группировок в них, приведенными в таблице 13.

**Таблица 13.**

Данные спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединений **9a-e**

№	Соотношение интегральных интенсивностей ( $\text{MePhSiO}$ ) <sub>цикл./конц.</sub>	Соотношение интегральных интенсивностей ( $\text{SiO}_2$ ) <sub>внутр./конц.</sub>
<b>9a</b>	4.04:6	3.04:2
<b>9б</b>	7.9:6	4.96:2
<b>9в</b>	11.83:6	6.93:2
<b>9г</b>	15.75:6	9.11:2
<b>9д</b>	9.9:6	5.93:2
<b>9е</b>	13.72:6	7.74:2

D-звенья проявляются в спектрах двумя группами уширенных сигналов резонансов атомов кремния, одна из которых относится к группировкам во внутренних спироциклах  $[(\text{MePhSiO}_2)_{\text{цикл.}}]$ , а другая для шести концевых группировок  $[(\text{MePhSiO}_2)_{\text{конц.}}]$ , связанных с концевыми  $\text{SiO}_2$ -фрагментами, в интервале значений  $\delta$  от -28.3 до -33.7 м.д. соответственно. Q-звенья характеризуются проявлением уширенных сигналов резонансов атомов кремния, занимающих область от -89.5 до -104.5 м.д. для внутренних группировок  $[(\text{SiO}_2)_{\text{внутр.}}]$  и область от -105 до -112.0 м.д. для концевых группировок в спироциклах  $[(\text{SiO}_2)_{\text{конц.}}]$ . Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  соединений **9a-e** в  $\text{CDCl}_3$  содержат характерные широкие сигналы резонансов протонов метильных заместителей при атомах кремния со значениями химичес-

ких сдвигов  $\delta$  от 0 до 0.68 м.д. и фенильных заместителей в области 6.95-7.82 м.д., соотношение интегральных интенсивностей сигналов Me/Ph 3:5, что соответствует строению олигомеров.

В таблице 14 приведены данные по процентному содержанию гидроксильных групп ( $C_{OH}$ ) в олигомерах **9а-е**, рассчитанному по результатам проведения не менее трех титрований по методу Фишера.

**Таблица 14.**

Данные по содержанию гидроксильных групп, определенных по Фишеру, средним молекулярным массам и коэффициентам  $a$  для соединений **9а-е**

№	Содержание ОН-групп, % масс.	Вычисленная средняя молекулярная масса $M_{cp.}^{a)}$	Фактическое количество спироциклов $a_{факт.}^{б)}$	Заданное количество спироциклов $a_{зад.}$
<b>9а</b>	3.98	1709.23	4.03	4
<b>9б</b>	2.89	2353.88	5.97	6
<b>9в</b>	2.26	3010.05	7.94	8
<b>9г</b>	1.88	3618.47	9.77	10
<b>9д</b>	2.54	2678.24	6.95	7
<b>9е</b>	2.05	3318.4	8.87	9

<sup>а)</sup> Рассчитано по уравнению (24);

<sup>б)</sup> Рассчитано по уравнению (25).

На основании полученных данных, исходя из содержания в молекулах олигомеров четырех концевых гидроксильных групп, рассчитана средняя молекулярная масса ( $M_{cp.}$ ) соединений **9а-е** по уравнению (24):

$$M_{cp.} = 100(68.0272/C_{OH}) \quad (24),$$

где 68.0272 – молекулярная масса четырех ОН-групп. Из вычисленных значений молекулярной массы олигомеров с учетом спироциклического строения их молекул рассчитаны фактические значения числа спироциклов ( $a_{факт.}$ ) в структурах синтезированных ПСЦС по формуле:

$$a_{факт.} = (M_{cp.} - 2M_D - M_{Qx} - M_{2H} - M_{2OH}) / (2M_D + M_{Qx}) \quad (25),$$

где  $M_D$  - молекулярная масса D-звеньев MePhSiO,  $M_{Ox}$  - молекулярная масса диоксида Si,  $M_{2H}$  - молекулярная масса двух атомов водорода,  $M_{2OH}$  - молекулярная масса двух гидроксильных групп.

Как видно из данных таблицы 14 фактическое количество спироциклов ( $a_{\text{факт.}}$ ) для всех ПСЦС **9** мало отличается от заданного их количества ( $a_{\text{зад.}}$ ). Это предполагает, что циклосилоксанолаы **9а-е** имеют в своем составе в среднем от 4 до 10 спироциклов. Полученные результаты подтверждаются данными элементного анализа синтезированных олигомеров **9а-е**, хорошо коррелирующими с обсуждаемым строением ПСЦС и приведенными в *таблице 15*.

**Таблица 15.** Данные элементного анализа соединений **9а-е**

№	Найдено, %			Брутто-формула <sup>а)</sup>	Вычислено, %		
	С	Н	Si		С	Н	Si
<b>9а</b>	49.61	4.88	24.70	$C_{70.42}H_{84.48}O_{22.12}Si_{15.09}$	49.50	4.98	24.80
<b>9б</b>	49.88	5.01	24.85	$C_{97.58}H_{115.52}O_{29.88}Si_{20.91}$	49.80	4.95	24.95
<b>9в</b>	50.05	4.98	24.92	$C_{125.16}H_{147.04}O_{37.76}Si_{26.82}$	49.96	4.93	25.03
<b>9г</b>	50.19	4.94	24.97	$C_{150.78}H_{176.32}O_{45.08}Si_{32.31}$	50.07	4.91	25.08
<b>9д</b>	49.98	4.99	25.04	$C_{111.3}H_{131.2}O_{33.8}Si_{23.85}$	49.89	4.94	24.99
<b>9е</b>	50.12	5.00	24.92	$C_{138.18}H_{161.92}O_{41.48}Si_{29.61}$	50.02	4.92	25.06

<sup>а)</sup> Молекулярная масса олигомеров, вычисленная по приведенной брутто-формуле и по найденному содержанию гидроксильных групп, могут незначительно отличаться, поскольку коэффициент  $a$  рассчитан с точностью до двух знаков после запятой.

Таким образом, в ходе проведенных исследований разработан высоко эффективный универсальный способ получения термоотверждаемых олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов **9а-е** со степенью конденсации  $n \geq 90$  % с равномерным распределением Q- и D-звеньев по спироциклам, обладающих высокой стабильностью и воспроизводимостью их физико-химических характеристик. Метод базируется на точном математическом расчете количества органической кислоты, применяемой для проведения управляемой АГПК метилфенилди-

алкоксисиланов с тетраэтоксисиланом, исходя из произвольно задаваемого значения степени конденсации синтезируемых олигомеров **9a-e**, и приводит к получению соединений, содержащих от 4 до 10 спироциклов в молекуле.

Следует отметить, что синтез олигомера **9a**, представляющего собой промышленный продукт торговой марки МФСС-8, был успешно и многократно осуществлен нами по разработанной и указанной выше методике в условиях опытного производства ГНИИХТЭОС. Продукт полностью соответствовал требованиям заказчиков продукции, в то время как применявшаяся ранее хлоридная технология сопровождалась значительными трудностями и частым получением бракованной продукции. Акт внедрения разработанной нами новой технологии и технологическая схема производства приведены в приложении.

С высокой вероятностью рассмотренный в настоящем разделе синтез олигоспироциклоксилоксанолов может быть распространен на тетраалкоксиды титана и циркония. Для успешного осуществления подхода к спирометаллосилоксанолам с центральными атомами Ti и Zr необходимым условием является, по-видимому, близкие по величине скорости ацидолиза алкокси-групп D- и Q-компонентов. Так, по данным спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  реакция  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  с метоксидом **16** в описанных выше условиях синтеза олигомера **9a** ведет в основном к получению высокомолекулярного гетероцикла **3г**, при этом буюксид титана во взаимодействие не вступает.

### ***2.3. Использование метилтриэтоксисилана для получения антиадгезионных смазок [140-142]***

Еще одним эффективным способом утилизации побочного продукта синтеза метилсилана является по нашему мнению применение МТЭОС в реакции с октаметилциклотетрасилоксаном для синтеза полиметил(гидрокси)силоксанов (ПМГС) с заданной степенью конденсации методом управляемой АГПК.

Под степенью конденсации  $n$  принимается отношение количества этокси-групп, участвовавших в процессе гидролиза-конденсации с образованием силок-

сановой связи, к общему количеству этокси-групп в реагирующем метилтриалкоксилане, или применительно к продукту АГПК отношение количества сконденсированных (силоксановых) связей атомов кремния фрагментов  $\text{CH}_3\text{SiO}_3$ , к общему количеству связей Si-O фрагментов  $\text{SiO}_3$  в олигомере.

Область применения рассматриваемых гидроксиполисилоксанов обширна и определяется способностью  $\equiv\text{SiOH}$ -групп, содержащихся в их составе, термически или каталитически конденсироваться между собой, а также с функциональными группами разных органических олигомеров с образованием термо-, водо- и химически стойких полимеров. ПМГС, отвержденные в тонком слое, образуют полимерные пленки с высокими антиадгезионными свойствами. Именно поэтому они используются для обработки пресс-форм в шинной и полимерной промышленности, чтобы облегчить выемку изделий.

Впервые авторские права на способ получения полиметилсилоксановых смазок для вулканизационных форм были получены еще в середине XX века [143]. Смазки представляли собой эмульсии силиконовых масел в воде. Само силиконовое масло получали гидролизом водным раствором спирта или ацетона смеси различных метилхлорсиланов. Самым значимым недостатком этого метода является образование большого количества хлористого водорода при гидролизе хлорсиланов, для отвода и нейтрализации которого требуется дополнительное специальное коррозионно-стойкое технологическое оборудование. Кроме того, для отмывки силиконового масла до нейтральной среды требуется, обычно, 8–10-ти кратное количество воды по отношению к маслу. Поэтому в последствии стали подвергать диалкил-, диарилциклотри- и циклотетрасилоксаны или гидролизат диметилдихлорсилана каталитической полимеризации с диорганоди-, органотриалкоксиланами и гексаалкосидисилилэтаном для получения полисилоксанов с концевыми алкоксильными группами. В качестве катализатора полимеризации использовали силаноляты и гидроксиды калия, натрия, метоксид и бутоксид калия, третичные амины и гидроксид тетраметиламмония. Молярное соотношение алкоксисоединения к силоксану варьировалось от 1:1 до 1:100 [144,145]. Для предложенных методов характерен существенный недостаток, заключающийся в протекании ре-

акции расщепления диорганосилоксанов вплоть до диорганодиалкоксисиланов. Особенно это заметно в тех случаях, когда берут органотриалкоксисилан, а в продуктах сополимеризации появляется диорганодиалкоксисилан. Образование низкомолекулярных продуктов уменьшает выход целевого продукта – полидиорганосилоксана с алкоксигруппами на концах и требует дополнительной операции по удалению низкомолекулярных продуктов. Кроме того, такие полиорганосилоксаны термически не отверждаются, поэтому область их применения достаточно узка.

Использование уксусной и других органических кислот в конденсационных процессах алкоксисиланов для получения циклических и линейных полиорганосилоксанов давно известно [146, 147]. Однако практически во всех ранних работах использовали многократный избыток органических кислот, что снижает эффективность этого метода конденсации. Управляемая АГПК с расчетным количеством органической кислоты впервые была успешно применена для получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданными степенями конденсации ( $n \leq 1$ ) из индивидуальных алкокси(органосиланов или их смеси в работе [104], в которой приведены уравнения для расчета мольного количества ( $x$ ) карбоновой кислоты, необходимого для синтеза поли(органо)(гидрокси)силоксана ( $n \leq 1$ ), полиорганосилоксана ( $n = 1$ ) и поли(органо)(алкокси)силоксана ( $n \leq 1$ ). В частности, мольное количество ( $x$ ) карбоновой кислоты для синтеза рассматриваемых олигомеров со значением  $n \leq 1$  из индивидуального алкокси-(органосилана и/или смеси мономеров с одинаковой функциональностью у атома кремния ( $f$ ), вычисляют по уравнению

$$x = n \cdot f \cdot y / 2 \quad (26)$$

где  $y$  – мольное количество алкоксисилана. Эти данные для расчетов использованы нами в описанных ниже экспериментах. В приведенной ссылке не рассматривается возможность применения полиорганосилоксанов в качестве источников диорганосилокси- или D-звеньев. Это позволило бы существенно сократить количество карбоновой кислоты необходимое для АГПК алкоксисиланов,

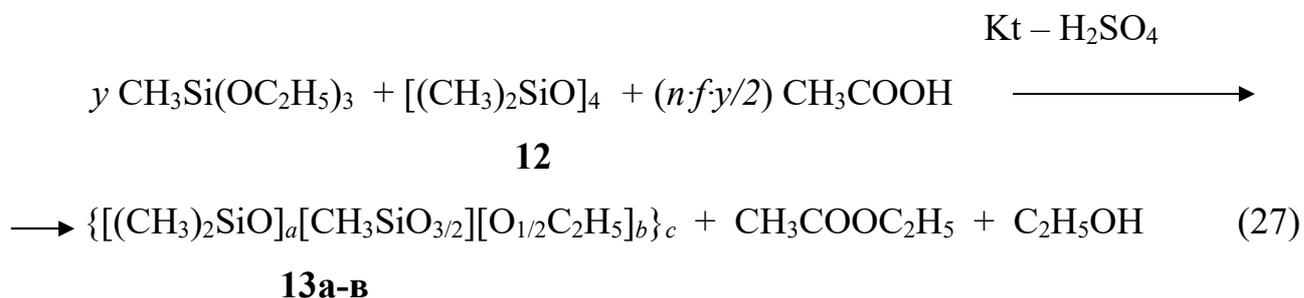
что в свою очередь, уменьшило бы количество легколетучих продуктов реакции и увеличило бы выход целевого продукта.

Нами изучены и приведены данные по использованию МТЭОС в управляемой АГПК с доступным октаметилциклотетрасилоксаном, приводящей к получению циклических ПМГС, которые могут применяться для получения полимеров с высокими антиадгезионными свойствами, обладающих при этом высокой термической стабильностью [140-142].

МТЭОС с содержанием основного вещества 97-99% получали ректификацией кубового остатка после выделения метилсилана из реакционной смеси (1). Превращение рассматриваемого алкоксида кремния с октаметилциклотетрасилоксаном **12** в промышленно востребованный продукт осуществляли методом АГПК. Немаловажное значение для проводимых исследований по утилизации МТЭОС имеет тот факт, что это соединение в условиях управляемой АГПК образует растворимые и, тем самым, легко поддающиеся дальнейшей обработке полиметилсилсесквиоксаны при их степени конденсации  $n \leq 0.833$ , которая задается количеством органической кислоты, взятой в реакцию. Это обстоятельство позволило разработать универсальный, технологически простой и экологически чистый способ получения стабильных при хранении ПМГС вида  $[D_aT(O_{1/2}H)_b]_c$  с заданными степенями конденсации ( $n \leq 0.833$ ) из МТЭОС как источника Т-звеньев, являющегося отходом производства метилсилана, и октаметилциклотетрасилоксана **12** (источника D-звеньев).

Поставленную задачу получения ПМГС вида  $[D_aT(O_{0.5}H)_b]_c$  общей формулы  $\{[(CH_3)_2SiO]_a[CH_3SiO_{3/2}][O_{1/2}H]_b\}_c$  достигали следующим образом. Вначале получали полиметил(этокси)силоксан вида  $[D_aT(O_{0.5}C_2H_5)_b]_c$  общей формулы  $\{[(CH_3)_2SiO]_a[CH_3SiO_{3/2}][O_{1/2}C_2H_5]_b\}_c$  (**13а-в**, здесь и далее  $a = 2$ , **а**  $b = 0,5$ ,  $c = 8$ ; **б**  $b = 0,667$ ,  $c = 6$ ; **в**  $b = 1$ ,  $c = 2$ ) конденсацией МТЭОС и соединения (**12**) в присутствии уксусной кислоты. С учетом того, что D-звенья в полиорганосилоксане (**12**) уже имеют степень конденсации  $n = 1$  и в конденсационных процессах участвует только трехфункциональный ( $f=3$ ) МТЭОС, то для АГПК брали такое мольное количество ( $x$ ) карбоновой кислоты, рассчитанное по приведенному вы-

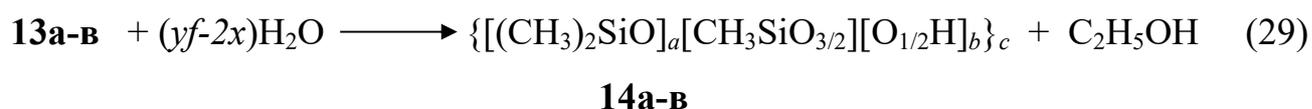
ше уравнению (24), которое удовлетворяло условию достижения степени конденсации олигомеров **13** значению  $n \leq 0.833$ . Схему процесса можно представить уравнением (27):



Чтобы раскрыть и расщепить октаметилциклотетрасилоксан **12** под действием метилтриэтоксисилана с образованием  $[\text{D}_a\text{T}(\text{O}_{0.5}\text{C}_2\text{H}_5)_b]_c$ -олигомера реакцию проводили в присутствии 10-12 мольных % по отношению к МТЭОС концентрированной серной кислоты и при нагревании в интервале температур 85–100°C. Для смещения равновесия вправо и достижения заданной степени конденсации по МТЭОС отгоняли образовавшиеся в ходе АГПК этилацетат и этанол, увеличивая ступенчато температуру реакционной смеси до 120°C. Затем реакционную массу охлаждали, отгон анализировали методом ГЖХ, чтобы убедиться в полноте протекания реакции, и возвращали в колбу с реакционной массой в качестве растворителя. К полученным этоксисилоксанам добавляли дистиллированную воду в количестве  $m$  молей, необходимом для полного гидролиза остаточных алкокси-групп в соединениях **13а-в**, которое рассчитывали по уравнению

$$m = yf - 2x \quad (28).$$

Схему гидролиза можно представить уравнением (29):



По окончании гидролиза смесь нейтрализовали карбонатом кальция и удаляли легколетучие соединения в вакууме. По данным ГЖХ отгоны содержали 48-58% масс. этилацетата, 42-51% масс. этанола и 0.17-0.28% масс. воды.

Получали полиметил(гидрокси)силоксаны вида  $[D_aT(O_{0.5}H)_b]_c$  общей формулы **14а-в** с заданной степенью конденсации по метилтриэтоксисилану  $n \leq 0.833$ , которая определяется уравнением

$$n = 1 - m/yf \quad (30),$$

являющегося следствием преобразования уравнений (26) и (28).

Таким образом, можно констатировать успешную разработку метода синтеза ПМГС с заданной степенью конденсации из МТЭОС, результаты которой представлены в *таблице 16*.

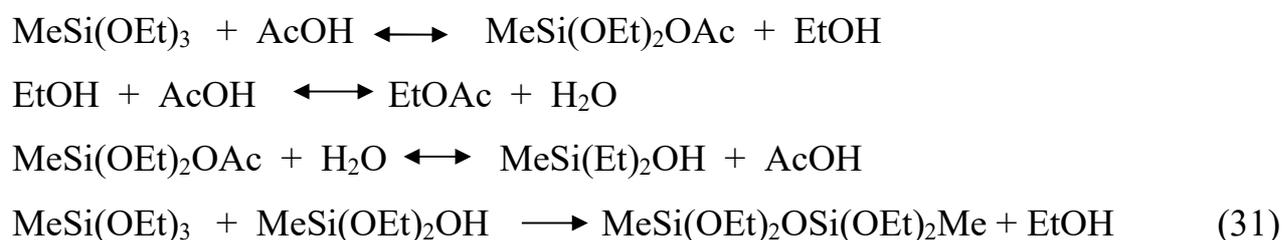
**Таблица 16.** Условия и результаты управляемой АГПК МТЭОС с соединением **12** при их мольном соотношении 2:1

Задаваемое значение $n$	Кол-во молей $\text{CH}_3\text{COOH}$ <sup>а)</sup>	Кол-во молей воды <sup>б)</sup>	Продукт реакции	Выход, %
0.833	2.5	1	<b>14а</b>	92.5
0.778	2.3	1.4	<b>14б</b>	88.13
0.667	1	2	<b>14в</b>	81.6

<sup>а)</sup> Рассчитано по уравнению (26);

<sup>б)</sup> Рассчитано по уравнению (28).

Очевидно, что в ходе управляемой АГПК МТЭОС с октаметилциклотетрасилоксаном **12** протекают одновременно множество взаимосвязанных реакций. Ацидолиз исходного триэтоксипроизводного сопровождается выделением этанола, который этерифицирует органическую кислоту с образованием сложного эфира и воды. Последняя обеспечивает гидролиз моноацетоксипроизводного и МТЭОС до метил(гидрокси)диэтоксисилана, который в условиях реакции претерпевает преимущественно гетерофункциональную конденсацию с исходным МТЭОС с образованием диметилтетраэтоксидисилоксана по схеме (31):



В отличие от описанной подробно в работе [115] АГПК метилтриметоксисилана, в рассматриваемом нами процессе участвует циклосилоксан **12**. Поэтому и исходные вещества - органическая кислота с алкоксисиланом - и вновь образовавшиеся продукты - этанол, вода, диметилтетраэтоксидисилоксан, ацетокси- и гидроксидметилдиэтоксисиланы участвуют в реакциях раскрытия и расщепления циклосилоксана **12**. Подробно рассматриваемые реакции расщепления группировки Si-O-Si рассмотрены в монографии Воронкова М.Г. с сотр.[122]. Последний интермедиат на схеме (31) и аналогичные промежуточные продукты из циклосилоксана подвергаются ацидолизу, гидролизу и конденсируются друг с другом, постепенно образуя разветвленные олигомерные структуры. В конечном итоге молярное количество взятой органической кислоты по отношению к МТЭОС определяет степень конденсации синтезируемых полиметилэтоксисилоксанов, а степень конденсации ПМГС при гидролизе водой уже не изменяется. Во всех изученных нами реакциях по данным спектров <sup>1</sup>H-ЯМР среди продуктов фиксировали следовые количества остаточных этокси-групп.

Как следует из таблицы 16 выход продуктов АГПК **14а-в** несколько падает с уменьшением задаваемого количества степени конденсации, что связано, вероятно, с уменьшением количества используемой уксусной кислоты, играющей не только роль реагента, но и активной среды для поликонденсации.

Средний состав полученных ПМГС изучали методами спектроскопии ЯМР <sup>29</sup>Si-, проведением элементного анализа, определением количества гидроксильных групп титрованием по Фишеру [139]. Следует отметить, что по данным спектров <sup>29</sup>Si ЯМР реакционные массы АГПК метилтриэтоксисилана содержали от 2 до 16,5% масс. исходного соединения **12**. Его присутствие не мешает использованию синтезированных ПМГС в промышленности в качестве активных олигомеров для термической или каталитической конденсации. В частности, полученные в условиях опытного производства соединения **14а,б** без отгонки примесей исходного соединения **12** полностью удовлетворяли требованиям, предъявляемым к антиадгезионной смазке известной марки К-21. Следует отметить, что полимер-

ные антиадгезионные пленки, полученные на пресс-формах при термической полимеризации олигомеров **14а-в**, являются «долгоиграющими».

В *таблице 17* приведены результаты элементного анализа и расчета процентного содержания элементов для полученных ПМГС **14а-в**.

**Таблица 17.** Данные элементного анализа соединений **14а-в**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %			Вычислено, %		
		C	H	Si	C	H	Si
<b>14а</b>	$C_{40}H_{124}O_{30}Si_{24}$	27.15	7.07	38.49	27.31	7.10	38.31
<b>14б</b>	$C_{30}H_{94}O_{23}Si_{18}$	27.01	7.03	38.16	27.12	7.13	38.05
<b>14в</b>	$C_{10}H_{32}O_8Si_6$	26.62	7.11	37.63	26.76	7.19	37.54

Как видно из *таблицы 17* для всех полученных соединений наблюдается хорошая сходимость вычисленных и измеренных данных элементного состава. Следует отметить, что коэффициент  $c$  в соединениях **14а-в** влияет на структуру и молекулярную массу олигомеров. Его значение приведено как наиболее вероятное для структур с минимальной молекулярной массой, отвечающей заданной степени конденсации  $n$ . Для олигомера **14в**, вероятно, имеет место значение  $c \geq 2$ , поскольку исходный гетероцикл **12** легко удаляется из продуктов АГПК отгонкой в вакууме, что было бы затруднительно при значении  $c = 1$ .

Состав соединений **14а-в** объективно подтверждается данными спектров ЯМР, отражающими соотношение D- и T-звеньев и приведенными в *таблице 18*.

**Таблица 18.** Данные спектров ЯМР  $^{29}Si$  соединений **14а-в**

Соединение	Значение хим. сдвигов, $\delta$ , м.д.		Соотношение интегральных интенсивностей $(CH_3)_2SiO/CH_3SiO_{3/2}$
	$(CH_3)_2SiO$	$CH_3SiO_{3/2}$	
<b>14а</b>	-18.59 ÷ -22.43	-62,0 ÷ -68,5	1.98:1
<b>14б</b>	-19.71 ÷ -22.53	-58.43 ÷ -64.92	1.98:1
<b>14в</b>	-19.65 ÷ -22.47	57.34 ÷ -59.09	1.97:1

Как видно из таблицы 18 данные спектров ЯМР хорошо коррелируют со средним составом синтезированных ПМГС, задаваемым уравнениями (26, 28, 30).

Состав синтезированных олигомеров **14а-в** подтверждается также анализами рассматриваемых соединений по Фишеру, результаты которых приведены в *таблице 19*.

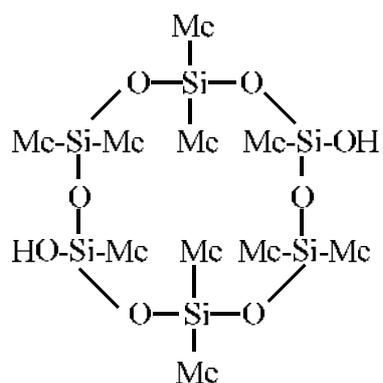
**Таблица 19.** Данные определения содержания гидроксильных групп по Фишеру и времени желирования для соединений **14а-в**

Соединение	Содержание ОН-групп, %		Время желирования при 200 <sup>0</sup> С, мин
	По Фишеру [133]	Вычислено	
<b>14а</b>	3.80	3.87	17
<b>14б</b>	5.01	5.12	41
<b>14в</b>	7.46	7.58	89

Как видно из таблицы 19, для всех синтезированных циклических олигомеров наблюдается хорошее совпадение вычисленных из приведенного состава и определенных титрованием по Фишеру значений содержания несконденсированных гидроксильных групп. При этом устойчивость к желированию возрастает при увеличении содержания гидроксильных групп в молекулах олигомеров в % масс, т.е. с падением степени конденсации.

Таким образом, в ходе проведенных исследований были адаптированы, оптимизированы и дополнены вышеприведенные из литературных данных способы получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов, что позволило разработать способ получения ПМГС **14а-в** со степенью конденсации по метилтриэтоксисилану  $n \leq 0.833$ , успешно апробированный в масштабе опытно-промышленного производства, основанный на точной математической модели расчета мольных количеств реагентов. Метод не требует использования растворителей и воды для промывания готового продукта, обеспечивает высокую стабильность ПМГС при хранении и равномерное распределение D- и T-звеньев в нем, высокий выход про-





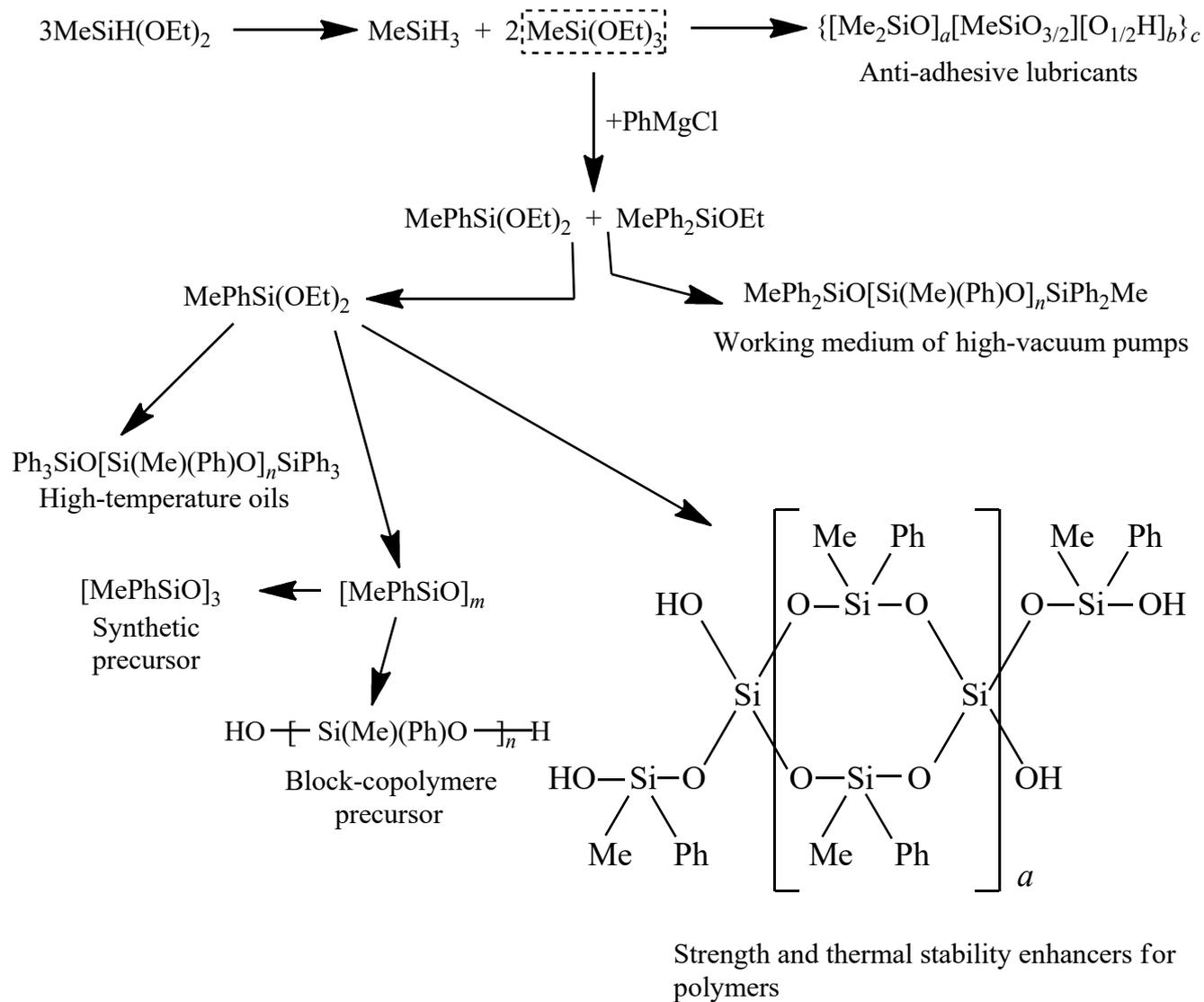
$$14\mathbf{b} \quad n = 4/6 = 0.667$$

На международной научно-технической конференция молодых ученых «Инновационные материалы и технологии -2020», проходившей в г. Минске 09-10.01 2020 г., рассматриваемая работа по изучению синтеза соединений **14а-в** была удостоена диплома 1-ой степени.

В настоящее время производство смазки К-21 осуществляется на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» исключительно по разработанной в ходе данной диссертационной работы технологии АГПК из МТЭОС и октаметилциклотетрасилоксана. Акт внедрения новой технологии в производство и технологическая схема производства приведены в приложении. Следует отметить, что новая технология ни разу не давала каких-либо сбоев в качестве продукции, в то время как ранее использовавшаяся технология получения антиадгезионных смазок согидролизом метилтрихлорсилана и метилдихлорсилана помимо значительных производственных и экологических недостатков часто приводила к получению продукции неудовлетворительного качества.

#### 2.4. Заключение

Таким образом, в ходе проведенных научно-исследовательских и опытно-промышленных работ разработана эффективная схема утилизации метилтриэтоксисилана производства метилсилана, представленная в общем виде на рисунке 23.



**Рисунок 23.** Общая схема разработанных и апробированных на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» процессов химической утилизации МТЭОС – побочного продукта синтеза метилсилана.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измерены на спектрометре Bruker AM-360 в растворах в  $\text{CDCl}_3$ , рабочая частота на ядрах  $^1\text{H}$  360.14 МГц. Для отнесения сигналов резонансов атомов кремния продуктов исследованных реакций методом  $^{29}\text{Si}$  ЯМР руководствовались известной интерпретацией хим. сдвигов, приведённой в работах [148,149].

Анализ методом ГЖХ проводили на приборе Хроматэк-Кристалл 5000.1 с использованием насадочной и капиллярной колонок. Насадочную стальную колонку длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм заполняли сорбентом Хроматон N-AW-DMCS, обработанным 5% SE-30. Разделение проводили при температуре испарителя и детектора по теплопроводности  $250^\circ\text{C}$ , начальной температуре колонки  $60^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 мин, затем температуру поднимали до  $240^\circ\text{C}$  со скоростью 15 град/мин при скорости газа-носителя (гелия) 30 мл/мин.

Для разделения низкокипящих продуктов реакций использовали капиллярную колонку HP-5 30м x 0,32мм x 0,25мкм при температуре  $250^\circ\text{C}$  для испарителя и детектора (ПВД), температура колонки  $30^\circ\text{C}$ , нагрев через 2 мин до  $200^\circ\text{C}$  со скоростью 10 град/мин.

Для разделения высококипящих продуктов реакции использовали капиллярную колонку HP-5 30м x 0,32мм x 0,25мкм при температуре  $300^\circ\text{C}$  для испарителя и детектора (ПВД), температура колонки  $60^\circ\text{C}$ , нагрев через 2 мин до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью 15 град/мин.

Идентификацию и чистоту компонентов смесей осуществляли на хромато-масс-спектрометре 240 Ion Trap GC/MS при энергии ионизации 70 эВ. Для разделения компонентов использовали капиллярную колонку VF-5ms 30м x 0.25мм x 0.25мкл. Пробу в соотношении 1:200 с растворителем (толуол марки ОСЧ) вводили в количестве 1 мкл с помощью автосэмплера в испаритель хроматографа ( $280^\circ\text{C}$ ), разделение газового потока составляло 1:60. Анализ начинали при температуре колонки от  $60^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 мин, затем нагревали до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью 15 град/ мин. Точку фиксации масс-спектра выбирали, как

правило, в начале подъема или в конце спуска линии хроматографического пика по полному ионному току (ПИТ) с целью минимизации прохождения ионно-молекулярных реакций, имеющих место при избытке поступающих в ионную ловушку соединений. Для идентификации соединений использовали библиотеку масс-спектров NIST11[150].

При изучении физико-химических свойств и молекулярно-массового распределения (ММР) полученных линейных метилфенилсилоксиолигомеров определяли следующие физико-химические характеристики:

- Удельная вязкость олигомеров. Ее измеряли с помощью капиллярного вискозиметра по времени истечения 1 %-ного раствора олигомера в толуоле по отношению ко времени истечения чистого толуола.

- Содержание остаточных низкомолекулярных (НМ) циклов. Его определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с помощью жидкостного хроматографа Shimadzu LC 20 с рефрактометрическим и ультрафиолетовым детекторами, а также методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  на ЯМР-спектрометре Bruker AM-360.

- Молекулярно-массовое распределение. Определение ММР и коэффициента полидисперсности  $D$  линейных диорганосилоксанов и кремнийорганических блоксополимеров проводили по методике, описанной в [151], на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20, снабженном рефрактометрическим и спектрофотометрическим детекторами. В качестве колонок была использована система последовательно соединенных предколонки Styragel и разделяющих колонок Styragel HR4 и Styragel HR1. Калибровку системы колонок проводили по полистирольным стандартам с известными молекулярными массами. В качестве подвижной фазы использовали диоксан, скорость подвижной фазы составляла 0.35 мл/мин, температуру колонок поддерживали равной 60 °С.

- Термический анализ (ТГА) проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Германия) в алюминиевых запрессованных тиглях с отверстием в центре крышки в динамической атмосфере синтетического воздуха (чистота 99.999%, скорость продувки 50 мл/ мин) с использованием

в качестве защитного газа азота (чистота 99.999%, скорость продувки 20 мл/ мин). Измерения проводили при нагревании от 35 до 1100°C со скоростью 10°C/мин, как описано в работах [152].

### *3.1. Синтез метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана.*

В типичном опыте в литровую четырехгорлую колбу загружали 24.3 г (1 моль) порошка Mg и 107.2 г (0.6 моль) МТЭОС, полученного ректификацией жидкой фазы промышленного синтеза метилсилана на стеклянной колонне высотой 6 м с разделительной способностью 10 теоретических тарелок, заполненную стеклянными кольцами Рашига, так, чтобы весь порошок металла был покрыт жидкостью. Для вызова реакции в колбу добавляли смесь 7 мл ТГФ и 5 мл дибромэтана. При нагревании и перемешивании в течение 1 ч прикапывали в реакционную массу смесь 112.56 г (1 моль) хлорбензола и 249.4 г метилтриэтоксисилана (суммарно 2 моль). По окончании прикапывания поддерживали температуру в реакционной массе 150-153°C при перемешивании в течение 4-6 ч. Реакционную массу фильтровали под вакуумом 20 мм рт. ст. на воронке Бюхнера в атмосфере сухого азота и собирали жидкую фазу в колбу Бунзена. Осадок промывали 200-300 г гексана. Фильтрат разделяли на компоненты перегонкой на ректификационной колонне высотой 500 мм с числом теоретических тарелок 6, последовательно собирая продукты реакции в вакууме 23 мм рт. ст. при температуре в парах 65-70°C (МТЭОС), 111-113°C (соединение **1a**), 128-133°C (бифенил), 140-142°C (метилдифенилсилан) и 161-163°C (соединение **2**). Получали 117.6 г диэтоксидов **1a** и 13.3 г моноэтоксидов **2** (выход 58 и 5.5% соответственно в расчете на взятый в реакцию хлорбензол). Побочные продукты выделяли в количестве 2.4 г (бифенил) и 6.7 г (метилдифенилсилан). В альтернативных опытах для увеличения выхода дифенильного производного **2** уменьшали соотношение МТЭОС/хлорбензол, либо проводили реакцию в среде смеси сухих ксилолов с соотношением МТЭОС/фенилмагниихлорид 1:1 или 1:2, как указано в таблицах 1-3.

**Метилфенилдиэтоксисилан 1a**, 99% по ГЖХ, т.кип. 111-113<sup>0</sup>C/23 мм Hg,  $n^{20}_D = 1.4702$ . (Лит. данные [153]: 97% по ГЖХ, т.кип. 117-118<sup>0</sup>C/30 мм Hg,  $n^{20}_D = 1.4696$ ). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (δ, м.д.): 0.36 с (3H, CH<sub>3</sub>Si), 1.244 т (6H, 2CH<sub>3</sub>,  $J = 6.84$  Гц), 3.82 кв. (4H, 2CH<sub>2</sub>O,  $J = 6.84$  Гц), 7.39 м (3H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.65 м (2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %) – отнесение]: 210 (1.5) – [M]<sup>+</sup>; 195(100) – [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 151(48); 139(30); 137(19); 123(29); 121(24); 117(11); 105(42); 91(32) – [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>; 77(36) – [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**Метилдифенилэтоксисилан (2)**, 98% по ГЖХ,  $n^{20}_D = 1.5210$ . Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (δ, м.д.): 0.65 с (3H, CH<sub>3</sub>Si), 1.231 т (3H, CH<sub>3</sub>,  $J = 7.2$  Гц), 3.79 кв. (2H, CH<sub>2</sub>O,  $J = 7.2$  Гц), 7.39 м (6H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.64 д (4H, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %) – отнесение]: 242(3) – [M]<sup>+</sup>; 227(100) – [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 197(18) – [MePh<sub>2</sub>Si]<sup>+</sup>; 183(80); 137(30); 123(34); 105(15); 91(11) – [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>; 77(19) – [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**Бифенил**. Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %) – отнесение]: 155(15) – [M+H]<sup>+</sup>; 154 (100) - [M]<sup>+</sup>; 152(22); 128(6.8); 76(8) – [C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**Метилдифенилсилан**, 99% по ГЖХ, т.кип. 140-142<sup>0</sup>C/23 мм Hg,  $n^{20}_D = 1.5710$ . (Лит. данные [153, Stock № L04211, P. 1835]: 97% по ГЖХ, т.кип. 266-267<sup>0</sup>C,  $n^{20}_D = 1.5720$ ). Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (δ, м.д.): 0.63 с (3H, CH<sub>3</sub>Si), 4.98 м (SiH), 7.30-7.36 м (6H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.52-7.56 м (4H, 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %) – отнесение]: 198(38) – [M]<sup>+</sup>; 197(90) – [M-H]<sup>+</sup>; 183(38) – [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 120(55) – [M-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup>; 105(75); 77(12) – [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

**Метилтрифенилсилан**. Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность, %) – отнесение]: 274 (21) – [M]<sup>+</sup>; 259 (100) – [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>; 77(10) – [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>.

Опытно-промышленные наработки соединений **1a** и **2** осуществляли на оборудовании цеха № 17/1 ГНИИХТЭОС в периодическом режиме.

### 3.1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

Производство метилфенилдиэтоксисилана состоит из одного технологического потока годовой производительностью до 2 тонн в год и создано в соответствии с приказом п/74 от 27.05.2016 г с целью обеспечения импортозамещения продукта А<sub>3</sub> (триметилтрифенилциклотрисилоксана) и

подготовки реализации инвестиционного проекта «Техническое перевооружение и реконструкция мощностей для создания малотоннажного производства химической продукции ГНИИХТЭОС.

Узел синтеза метилфенилдиэтоксисилана располагается в корпусе № 6 в боксе № 14 (1 этаж). Технологическая схема установки чертеж № 3647-6-ТХ 670.

Процесс ректификации проводили в корпусе № 6, 2 и 3 этажи, боксы № 23, 37. Технологическая схема чертеж № 3647-6-ТХ 662).

Контроль за работой оборудования и технологическим режимом осуществляется по месту и со щита КИП.

#### Основные стадии процесса включали:

- подготовка сырья и оборудования;
- синтез метилфенилдиэтоксисилана;
- разделение фаз и промывка осадка;
- ректификация метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана;
- разлив, упаковка готовых продуктов.

Установка синтеза метилфенилдиэтоксисилана включает следующее оборудование: реактор (поз. Р55/14), обратный холодильник (поз. Х56/14), дозировочный насос (поз. Н57/14), индукционный нагреватель (поз. Т58/13), шестерёнчатый насос (поз. Н59/13), накопительная емкость (поз. Е60/13). В процессе синтеза в обратный холодильник (поз. Х56/14) подавали воду на охлаждение.

Реактор (поз. Р55/14) представляет собой стальной эмалированный вертикальный цилиндрический аппарат с нижним сливом (донный затвор), объёмом 270 литров, снабженный якорной мешалкой и рубашкой. Контроль за температурой в реакторе осуществляли по прибору ИТЦ 420/М2-5, соединенному с термометром сопротивления ТСПУ-205Ех-Н.

Обогрев ректора осуществляется посредством подачи в рубашку жидкого теплоносителя «Терминол-66», поступающего от индукционного нагревателя «Эдисон», расположенного в боксе №13 (1 этаж корпуса №6). Контроль и регулирование температуры осуществляли по прибору ТРМ201-Щ2.Р (точность 0,1°С).

Отвешивали операционное количество исходных компонентов:

МТЭОС – 112,2 кг, хлорбензол (ХБ) – 47,6 кг, магний-порошок – 10,2 кг, йод кристаллический – 10 г, бромистый этил – 2 кг. В промежуточной таре готовили смесь МТЭОС и ХБ из расчёта МТЭОС-89,76 кг, ХБ-38,08 кг.

В чистый, сухой, продутый азотом аппарат через люк загружали магний-порошок, затем расчетное количество смеси МТЭОС/ХБ. Включали перемешивание и подачу воды в обратный холодильник (поз. Х56/14).

Для затравки реакции добавляли 10 г кристаллического йода и 2 кг бромистого этила.

Включали индукционный нагреватель и устанавливали температуру на обогрев теплоносителя 75°C.

Процесс протекает с экзотермическим эффектом, поэтому о начале прохождения реакции судили по резкому возрастанию температуры в парах. При достижении температуры в реакторе (поз.Р55/14) выше 70°C начинали дозировать приготовленное заранее операционное количество смеси ХБ и МТЭОС при помощи дозирочного насоса (поз.Н57/14). Задавали температуру на обогрев рубашки реактора 165°C.

Ввод реакционной смеси проводили в течение 2,0÷2,5 часов при интенсивном перемешивании и постепенном нагреве реакционной массы до 153°C. По окончании ввода проводили выдержку в течение 6,0 часов, поддерживая температуру в аппарате в пределах 153±1°C. Затем реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выгружали из реактора при включенной мешалке в бочки для отделения жидкой фазы от осадка. Отстаивали в течение 10 часов, после чего жидкую фазу декантировали в промежуточную тару и отправляли на ректификацию для выделения готового продукта. Осадок дважды промывали МТЭОС и отправляли на фильтр. Жидкую фазу после промывки и фильтрации так же подвергали ректификации. Осадок отправляли на разложение.

### **Ректификация метилфенилдиэтоксисилана.**

Процесс ректификации метилфенилдиэтоксисилана проводили в корпусе № 6, 2 этаж, бокс № 23 и 3 этаж, бокс № 37 на ректификационной установке.

Обогрев куба ректификационной колонны (поз. Е9/23) осуществляется при помощи электрообогрева. Контроль за температурой в кубе вели по прибору ТРМ201-Щ2.Р, соединенному с термометром сопротивления ДТС-014-Pt100.В3.30/5.

В состав узла ректификации метилфенилдиэтоксисилана входит: куб колонны (поз. Е9/23) объемом 250 литров, ректификационная колонна диаметром 200 мм (поз. К10/37), конденсатор (поз. Т11/37), флегмоделитель (поз. Ф12/37), конденсаторы-дефлегматоры (поз. Т13/37 и Т14/37), сборники (поз. Е15/37 и Е16/37), кожухотрубчатый холодильник (поз. Т17/37) и вакуумный насос (поз. Н18/23). В процессе отгонки в конденсаторы-дефлегматоры (поз. Т13/37 и Т14/37), конденсатор (поз. Т11/37) и кожухотрубчатый холодильник (поз. Т17/37) подавали воду на охлаждение.

В ловушку на вакуумной линии подавали рассол с холодильной установки с температурой  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Перед загрузкой реакционной смеси систему продували азотом. Затем включали вакуумный насос (поз. Н18/23) и набирали вакуум до 150-200 мм. рт. ст. для последующей загрузки смеси этоксисиланов. Насос выключали и при помощи гибкого сифона в куб ректификационной колонны (поз. Е9/23) из переносных емкостей загружали жидкие фазы со стадии отстаивания и промывки.

Задавали температуру на обогрев куба  $140^{\circ}\text{C}$  и осуществляли отбор непрореагировавшего МТЭОС в сборник (поз. Е15/37) до температуры в парах  $50^{\circ}\text{C}/30$  мм.рт.ст. при флегмовом числе  $R=0,5$ .

Затем температуру на обогрев куба колонны повышали до  $200^{\circ}\text{C}$  и отбирали фракцию метилфенилдиэтоксисилана до температуры в парах  $135^{\circ}\text{C}/30$  мм.рт.ст. при флегмовом числе  $R=0,5$ . После чего содержимое сборников сливали в полиэтиленовые канистры и, постепенно углубляя вакуум в системе до 1 мм.рт.столба проводили отбор метилдифенилэтоксисилана. Из каждой полученной фракции отбирали пробу для определения качественного анализа методом ГЖХ.

### **3.2. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с трифенилсиланолом.**

В четырехгорлую круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 55.28 г (0.2 моль) продажного трифенилсиланола и суспендировали его в 0.53, 0.64, 0.75 или 0.88 моль ректифицированного до содержания основного вещества 98,5% масс. соединения **1a** (молярная масса 210.4 г/моль), добавляли при перемешивании 0.43, 0.55, 0.66 или 0.78 моль ледяной уксусной кислоты соответственно (молярная масса 60.05 г/моль) и в качестве катализатора 0.26, 0.3, 0.33 или 0.35 мл 36%-ной соляной кислоты. Реакционную массу нагревали до 95-100<sup>0</sup>С и перемешивали в течение 1.5 ч, после чего отгоняли образующиеся этилацетат и этанол при атмосферном давлении. Смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 75-100 мл гексана, охлаждали до 5<sup>0</sup>С и фильтровали от небольшого количества выпавшего осадка гексафенилсилоксана и других примесей. После вакуумной отгонки легколетучих веществ (380<sup>0</sup>С в кубе при 1 мм рт ст.) в остатке получали 99.5 г олигомера **4б**, 121.2 г олигомера **4в**, 126.5 г олигомера **4г** или 129.8 г олигомера **4д** соответственно в виде слабо-желтого цвета маслянистых жидкостей.

**1,1,1,3,5,7,9,11,13,13,13-Ундекафенил-3,5,7,9,11-пентаметил-1,3,5,7,9,11,-13-гептасил-2,4,6,8,10,12-гексаоксан (4б):** выход 82%. Кинематическая вязкость продукта при 20<sup>0</sup>С составляла 210 сСт. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.63 м (15H, 5 CH<sub>3</sub>), 7,6 м (33H, 11C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,93 м (22H, 11C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -19.87 д (2SiPh<sub>3</sub>), -32.33 д (2SiMePh), -33.41 м (3SiMePh).

**1,1,1,3,5,7,9,11,13,15,15,15-Додекафенил-3,5,7,9,11,13-гексаметил-1,3,5,7,9,11,13,15-октасил-2,4,6,8,10,12,14-гептаоксан (4в):** выход 90%. Кинематическая вязкость продукта при 150<sup>0</sup>С составляла 32.9 сСт. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.7 м (18H, 6CH<sub>3</sub>), 7.63 м (36H, 12C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,99 м (24H, 12C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -19.74 д (2SiPh<sub>3</sub>), -32.23 д (2SiMePh), -33.3 м (4SiMePh).

**1,1,1,3,5,7,9,11,13,15,17,17,17-Тридекафенил-3,5,7,9,11,13,15-гептаметил-1,3,5,7,9,11,13,15,17-нонасил-2,4,6,8,10,12,14,16-октаоксан (4г):** выход 85%. Кинематическая вязкость продукта при 150<sup>0</sup>С составляла 37.9 сСт. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.7 м (21Н, 7СН<sub>3</sub>), 7.64 м (39Н, 13С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>), 8.00 м (26Н, 13С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -19.74 д (2SiPh<sub>3</sub>), -32.21 д (2SiMePh), -33.3 м (5SiMePh).

**1,1,1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,19,19-Тетрадекафенил-3,5,7,9,11,13,15,17-октаметил-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19-декасил-2,4,6,8,10,12,14,16,18-нонаоксан (4д):** выход 80.1%. Кинематическая вязкость продукта при 150<sup>0</sup>С составляла 44 сСт. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.71 м (24Н, 8 СН<sub>3</sub>), 7.65 м (42Н, 14С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>), 7.99 м (28Н, 14С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -19.74 д (2SiPh<sub>3</sub>), -32.2 д (2SiMePh), -33.3 м (6SiMePh).

### ***3.3. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с метилдифенилсиланом.***

В круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой загружали 35.02 г (0.1668 моль) метилфенилдиэтоксисилана, 66.06 г (0.3336 моль) метилдифенилсилана, 20.02 г (0.3334 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.72 мл концентрированной (36 %) соляной кислоты и при перемешивании нагревали смесь до 100<sup>0</sup>С. После перемешивания в течение 3 ч начинали отгонку низкокипящих продуктов с постепенным нагревом реакционной массы до 150<sup>0</sup>С и продолжали отгонку при этой температуре в течение 1 ч. После охлаждения реакционную массу анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии и загружали в куб обогреваемой ректификационной колонны высотой 400 мм и диаметром 10 мм, заполненную стеклянными кольцами диаметром 3 мм. Ректификацией в вакууме 1 мм рт. ст. последовательно выделяли метилфенилсилоксановые жидкости **5в,а,б**. Из куба колонны после перекрытия слива флегмы снизу выгружали смесь соединений **5б,г** в соотношении 1:9, из

которой отгоняли компонент **5б** в вакууме 1 мм рт. ст. из разгонки с дефлегматором высотой 100 мм. Остаток представлял собой вязкую жидкость **5г**.

**1,3,5-Триметил-1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-трисил-2,4-диоксан (5а):** выход 20 г (22%). Т. кип. 249-251<sup>0</sup>С/1 мм Нг.  $n^{20}_D = 1.5800$ . Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.97 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 1.19 с (6Н, 2 CH<sub>3</sub>), 7.75 м (15Н, 5C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.2 м (10Н, 5C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -10.31 с (2SiMePh<sub>2</sub>), -31.32 с (SiMePh). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность,%) – отнесение]: 546 (48) – [M]<sup>+</sup>; 531 (100) – [M-Me]<sup>+</sup>.

**1,3,5,7-Тетраметил-1,1,3,5,7,7-гексафенил-1,3,5,7-тетрасил-2,4,6-триоксан (5б):** выход 22.8 г (20%). Т. кип. 298-301<sup>0</sup>С/1 мм Нг.  $n^{20}_D = 1.5750$ . Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.837 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 0.875 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 1.111 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 1.114 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 7.60 м (18Н, 6C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.14 м (12Н, 6C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -10.39 с (2SiMePh<sub>2</sub>), -32.33, -32.38 д (2SiMePh). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность,%) – отнесение]: 682 (27) – [M]<sup>+</sup>; 667 (100) – [M-Me]<sup>+</sup>.

**1,3-Диметил-1,1,3,3-тетрафенил-1,3-дисилоксан (5в):** выход 35.6 г (52%). Т. кип. 213-216<sup>0</sup>С/1 мм Нг. Т. пл. (после принудительного замораживания) 46-49<sup>0</sup>С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 1.2 с (6Н, 2CH<sub>3</sub>), 7.8 м (12Н, 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.25 м (8Н, 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -9.54 д (2SiMePh<sub>2</sub>). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность,%) – отнесение]: 410 (86) – [M]<sup>+</sup>; 395 (100) – [M-Me]<sup>+</sup>.

**1,3,5,7,9-Пентаметил-1,1,3,5,7,9,9-гептафенил-1,3,5,7,9-пентасил-2,4,6,8-тетраоксан (5г):** выход 8.2 г (6%) в виде кубового остатка. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.831 с (3Н, CH<sub>3</sub>), 0.863 с (6Н, 2CH<sub>3</sub>), 1.107 с (6Н, 2CH<sub>3</sub>), 7.57 м (21Н, 7C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.09 м (14Н, 7C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -10.42 с (2SiMePh<sub>2</sub>), -32.33, -32.38, -32.75 т (3SiMePh). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность,%) – отнесение]: 819 (4) – [M]<sup>+</sup>; 622 (72) – [M-SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 607 (100) – [M-Me-SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### **3.4. АГПК метилфенилдиэтоксисилана с симметричным диметилтетрафенилдисилоксаном.**

В круглодонную четырехгорлую колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой загружали 46.28 г (0.22 моль) соединения **1а**, 90.35 г (0.22 моль) диметилтетрафенилдисилоксана **5в**, 13.34 г (0.22 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.24 мл концентрированной (94.7 %) серной кислоты и при перемешивании нагревали до 95<sup>0</sup>С. После перемешивания в течение 4 ч начинали отгонку низкокипящих продуктов с постепенным нагревом реакционной массы до 150<sup>0</sup>С и продолжали отгонку при этой температуре в течение 1 ч. После охлаждения реакционную массу анализировали методами ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и перегоняли далее в вакууме 1 мм рт. ст., собирая все летучие фракции до температуры в кубе 345<sup>0</sup>С. Получали смесь гетероциклов **3а-в** и трисилоксана **5а**, которую анализировали методами ГЖХ и спектроскопии <sup>29</sup>Si ЯМР. Нелетучий остаток в кубе разгонки в количестве 27.3 г представлял собой вязкую жидкость светло-желтого цвета и был идентифицирован как олигомер **5д**.

**1,3,5,7,9,11-Гексаметил-1,1,3,5,7,9,11,11-октафенил-1,3,5,7,9,11-гексасил-2,4,6,8,10-пентаоксан (5д):** выход в расчете на прореагировавший дисилоксан **5в** 13%, на диэтоксипроизводное **1а** – 52%. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H 70%-ного раствора в CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.: 0.81 с (6H, 2CH<sub>3</sub>), 0.88 с (6H, 2CH<sub>3</sub>), 1.07 с (6H, 2CH<sub>3</sub>), 7.55 м (24H, 8C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.11 м (16H, 8C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м.д.: -10.6 с (2SiMePh<sub>2</sub>), -32.5 с (2SiMePh), -33.4 с (2SiMePh). Масс-спектр [m/z (относительная интенсивность,%) – отнесение]: 954 (4) – [M]<sup>+</sup>; 757 (61) – [M-SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 742 (56) – [M-Me-SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 727 (100) – [M-2Me-SiMePh<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

### ***3.5. АГПК метилфенилдиэтоксисилана и метилдифенилэтоксисилана.***

В круглодонной четырехгорлой колбе на 250 мл, снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревали до 95<sup>0</sup>С при перемешивании 38.42 г (0.183 моль) метилфенилдиэтоксисилана (**1а**), 88.5 г (0.3658 моль) метилдифенилэтоксисилана (**2**), 21.84 г (0.3636 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.38 мл концентрированной (36 %) соляной кислоты. После перемешивания в течение 3 ч начинали отгонку низкокипящих продуктов с постепенным нагревом реакционной массы до 150<sup>0</sup>С и продолжили отгонку при этой температуре в течение 2 ч. После охлаждения реакционную массу анализировали методами ГЖХ и хромато-масс-спектрометрии и загружали в куб обогреваемой ректификационной колонны высотой 400 мм и диаметром 10 мм, заполненную стеклянными кольцами диаметром 3 мм. Ректификацией в вакууме 1 мм рт. ст. последовательно выделяли метилфенилсилоксановые жидкости **5в,а,б**. Из куба колонны после перекрытия слива флегмы снизу выгружали смесь соединений **5б,г** в соотношении 1:9, из которой отгоняли компонент **5б** в вакууме 1 мм рт. ст. из разгонки с дефлегматором высотой 100 мм. Остаток представлял собой вязкую жидкость **5г**. Получено 0.9 г гетероцикла **3б** и олигомерные жидкости **5а-г** в количестве 24.54, 28.83, 30.81 и 15.9 г соответственно.

### ***3.6. АГПК метилфенилдиэтоксисилана.***

В круглодонной четырехгорлой колбе на 1000 мл, снабженной мешалкой, термометром, эффективным обратным холодильником смешивали 400 мл смеси ксилолов, 0.3-1 моль ледяной уксусной кислоты ( $M = 60.05$  г/моль), 210.35 г (1 моль) соединения **1а**, 0 - 0.7 моль воды ( $M = 18.015$  г/моль), так, чтобы суммарное количество молей воды и уксусной кислоты составляло 1 моль, и 0.9 мл 36 %-ной соляной кислоты при комнатной температуре в течение 15 минут. Реакционную массу нагревали до 100<sup>0</sup>С при перемешивании и в течение 0.4 ч отгоняли

низкокипящие продукты реакции без дальнейшего нагрева или с постепенным нагревом реакционной массы до 150<sup>0</sup>С в течение 2-5 ч, либо нагревали 2 ч при 190-200<sup>0</sup>С. После охлаждения реакционной массы остаточный ксилол удаляли в вакууме, остаток анализировали методами ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР <sup>29</sup>Si для определения состава полученной смеси гетероциклов  
**За-г.**

### ***3.7. Усовершенствованная технология производства метилфенилциклосилоксанов.***

Синтез проводили в помещении № 25 корпуса 6 на установке, смонтированной согласно технологической схемы чертеж № 3647-6-ТХ659, которая включает в себя следующее оборудование:

- емкостной ( $V = 250\text{л}$ ) эмалированный реактор фирмы Pfaudler, снабженный мешалкой пропеллерного типа и рубашкой (поз. P1/25);
- обратный и прямой холодильники из стекла «Simax» поз. X2/25 и X3/25 (с  $F = 0,75\text{м}^2$  каждый), охлаждаемые оборотной водой и предназначенные для конденсации паров реагентов и их возврата в P1/25;
- приемную емкость из стекла «Simax» поз. X5/25,
- теплообменник из стекла «Simax» поз. X6/25 (с  $F = 0,3\text{м}^2$ ), охлаждаемый тосолом, поступающим от холодильной установки с температурой -10<sup>0</sup>С и предназначенный для предотвращения уноса паров растворителя в производственное помещение;
- дозировочный насос фирмы Grundfos поз. H8/25, используемый для подачи исходных компонентов в реактор;
- термостат Lauda 10000 (поз. T7/25), обеспечивающий подачу тепло(хладо)носителя («Терминол-66») в рубашку реактора поз. P1/25 и предназначенный для нагрева и охлаждения содержимого аппарата.

Перед началом синтеза, установку в течение 30 мин. продувают азотом, на электронных весах отвешивают операционное количество исходных компонентов:

Метилфенилдиэтоксисилан – 80кг;

Вода – 5,22 кг и 7,83кг;

Соляная кислота (36%) – 0,47 кг

*О*-ксилол – 92,18 кг.

В аппарат, при помощи дозирочного насоса из переносных емкостей загружали метилфенилдиэтоксисилан и 5,22 кг воды, включали мешалку и выдерживали в течение 30 минут до постоянной температуры. При температуре реакционной массы не выше 25 °С добавляли 0,47 кг 36%-ой соляной кислоты, включали подачу воду в обратный холодильник (поз. X2/25). Температура в кубе самопроизвольно начинала расти до 55-60<sup>0</sup>С и как только её рост замедлялся, включали термостат и подогревали содержимое аппарата до температуры 80-85<sup>0</sup>С (появление обильной флегмы). Кипятили в течение 1 ч, после чего включали подачу воды в прямой холодильник (поз. X3/25), соответственно, сливали воду из обратного холодильника и начинали отбор этанола в течение 2-3 часов при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру в кубе до 140 °С. По окончании отгона этанола, в аппарат при помощи дозирочного насоса (поз. H8/25) загружали 92,18 кг *о*-ксилола, а затем 7,83 кг воды. Температура в реакторе при этом понижалась до 75-80<sup>0</sup>С. Открывали подачу воды на обратный холодильник, подогревали до 85-90<sup>0</sup>С до появления обильной флегмы тройного азеотропа и выдерживали в этих условиях в течение 2 ч, после чего начинали отбор. Отгонку осуществляли в течение 2,5-3 ч при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру в кубе до 165-170<sup>0</sup>С, а затем для полного удаления *о*-ксилола систему постепенно вакуумировали до остаточного давления 20 мм. рт. ст. Затем аппарат охлаждали до комнатной температуры, кубовый остаток в количестве 62 кг, представляющий собой смесь метилфенилциклоксанов в виде маслянистой жидкости светло-желтого цвета выгружали в полиэтиленовые вёдра с крышкой объёмом 20 л и отправляли на узел получения

продукта ТМФТ в помещение 39 корпуса 6. Отогнанный *o*-ксилол загружали в куб аппарата, подвергали 3-х кратной отмывке водой от этанола и хлористого водорода, после чего выгружали в полиэтиленовые канистры для повторного использования.

### ***3.8. Усовершенствованная технология производства продукта ТМФТ.***

Продукт ТМФТ (8) представляет собой смесь гидроксилсодержащих титан-кремнийорганических олигомеров крестообразного строения (тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титан, содержащий до 10%-мас. летучих веществ (бензол); синтез этого продукта – многостадийный технологический процесс, который осуществляли по технологической схеме № 3647-6-ТХ645 со следующими основными стадиями:

- подготовка сырья и оборудования;
- приготовление раствора гидроксида натрия в метаноле;
- синтез  $\alpha$ -натрийокси- $\omega$ -гидрокси метилфенилсилоксанов;
- приготовление бензольного раствора четыреххлористого титана;
- синтез тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана;
- фильтрация реакционной массы
- отгонка бензола и метанола из фильтрата реакционной массы синтеза с получением продукта ТМФТ.

После получения сырья в помещении № 39 на электронных весах отвешивают операционное количество следующих компонентов:

- 6 кг гидроксида натрия,
- 60 кг смеси метилфенилциклоксанов.

В цеховой лаборатории (помещение № 8) в первую очередь принимают меры по обезвоживанию бензола, для чего в каждую из поступивших емкостей с этим растворителем загружают по 0,5 кг гидрида кальция и выдерживают в

течение 3 суток. Затем осушенный бензол декантируют в две 40 литровые полимерные канистры, установленные на электронных весах, загружая в каждую из них по 26,2кг (операционное количество) растворителя.

Операционное количество (7,1кг) четыреххлористого титана отвешивают на электронных весах в 5 литровую стеклянную бутылку, после чего передают вместе с двумя канистрами осушенного бензола на установку получения ТМФТ в помещение № 39.

Приготовление раствора едкого натра в метаноле осуществляют в емкостном ( $V = 160$ л) эмалированном реакторе поз. Р3/39 фирмы Pfaudler, снабженном мешалкой, рубашкой и обратным холодильником из стекла «Simax» поз. Т5/39 (с  $F = 0,3\text{м}^2$ ), охлаждаемым оборотной водой. Перед проведением первой операции вышеперечисленное оборудование промывают обезвоженным бензолом, а перед последующими синтезами – дистиллятом со стадии отгонки бензола и метанола, который после этого направляют на площадку временного хранения отходов № 8 ГНИИХТЭОС. Подготовку оборудования установки получения ТМФТ завершают его продувкой азотом давлением  $0,3\text{кгс/см}^2$  в течение 30 минут.

В реактор с помощью дозирочного насоса (поз. Н2/39) подают 47,88 кг метанола.

В холодильник (поз. Т5/39) направляют оборотную воду, включают по месту мешалку реактора поз. Р3/39 и через загрузочный люк реактора небольшими порциями постепенно засыпают 6 кг гидроксида натрия.

Перемешивают содержимое аппарата в течение 3÷4 часов до полного растворения едкого натра.

Синтез  $\alpha$ -натрийокси- $\omega$ -гидроксиметилфенилсилоксанов в реакторе поз. Р3/39 начинают с загрузки при перемешивании операционного количества (60кг) смеси МФЦС в метанольный раствор гидроксида натрия через загрузочный люк. Затем включают термостат поз. (Т9/38) и подают с его помощью в рубашку реактора (поз. Р3/39) теплоноситель («терминол-66»), установив его температуру не более  $48^{\circ}\text{C}$ . В результате через некоторое время температура образовавшейся

реакционной смеси в Р3/39 достигнет  $40\div 45^{\circ}\text{C}$ ; в этих условиях ее выдерживают в течение  $4\div 5$  часов.

По истечению указанного времени нагрев реактора (поз. Р3/39) прекращают без остановки перемешивания и при помощи дозирочного насоса (поз. Н2/39), загружают в реактор (поз. Р3/39) 26,2 кг обезвоженного бензола. Далее образовавшуюся в Р3/39 смесь перемешивают при комнатной температуре в течение одного часа, получая в результате бензольно-метанольный раствор  $\alpha$ -натрийокси- $\omega$ -гидроксиметилфенилсилоксанов.

Приготовление бензольного раствора  $\text{TiCl}_4$  осуществляют в одной из 40 литровых канистр с обезвоженным бензолом непосредственно перед проведением синтеза тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана в зоне, оборудованной сильной вытяжной системой. Для этого в указанную тару заливают операционное количество (7,1 кг) четыреххлористого титана. Затем заполненную смесью бензола и  $\text{TiCl}_4$  канистру закрывают заглушкой, а ее содержимое перемешивают 10-15 минут при комнатной температуре.

Синтез тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана проводят в реакторе (поз. Р3/39), используя ранее полученный и находящийся в этом аппарате бензольно-метанольный раствор  $\alpha$ -натрийокси- $\omega$ -гидроксиметил-фенилсилоксанов.

Запуск указанного процесса начинают с включения мешалки и подачи хладоносителя («терминол-66») с температурой минус  $15^{\circ}\text{C}$  в рубашку аппарата с помощью термостата (поз. Т9/38). В обратный холодильник (поз. Т5/39) подают городскую воду. Как только температура в реакторе достигнет значения  $5-7^{\circ}\text{C}$ , начинают подачу в реактор (поз. Р3/39) раствора  $\text{TiCl}_4$  в бензоле со скоростью  $12\div 15$  л/час. Реакция протекает со значительным экзотермическим эффектом, что выражается в быстром росте температуры в кубе аппарата сразу с момента начала ввода, поэтому подачу бензольного раствора  $\text{TiCl}_4$  осуществляют в течение 2,5-3 часов таким образом, чтобы температура в реакторе не превышала значения  $25^{\circ}\text{C}$  (контроль по термометру сопротивления (поз. ТЕ2-1)).

После ввода в реактор  $97\div 98\%$  операционного количества (32,5 кг) раствора  $\text{TiCl}_4$  в бензоле отбирают пробу образовавшейся реакционной массы и

определяют ее рН по универсальной индикаторной бумаге. При значении этого параметра более 5,5÷6,0 процесс дозирования продолжают до получения содержимого реактора поз. Р3/39 с рН, равным 5,5÷6,0. Образование реакционной массы с указанной величиной рН и является условием прекращения синтеза тетракис(метилфенилсилоксан-гидрокси)титана (остановки дозирования).

По окончании операции дозирования бензольного раствора четыреххлористого титана в Р3/39, охлаждение рубашки аппарата выключают, а содержимое перемешивают в течение 1 часа при комнатной температуре, затем вновь отбирают его пробу для определения рН. При значении этого параметра в интервале 5,5÷6,0 мешалку реактора поз. Р3/39 отключают, а реакционную массу, представляющую собой суспензию хлорида натрия в бензольно-метанольном растворе тетракис(метилфенилсилоксан-гидрокси)титана, выгружают из него в четыре 40 литровые канистры и отправляют на узел фильтрации.

Фильтрацию реакционной массы проводят в помещении № 14 на нутч-филт্রে поз. Ф28/14 ( $F = 0,2\text{м}^2$ ). В качестве фильтрующего материала используют хлопчатобумажную бязь с проложенными поверх нее двумя листами фильтровальной бумаги ФМ.

Отделение осадка хлорида натрия от бензольно-метанольного раствора тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана проводят под давлением азота  $0,7\text{кгс/см}^2$ , который подают с узла его получения (помещение № 60). Фильтрат реакционной массы синтеза тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана собирают сначала в нижней части фильтра поз. Ф28/14, а затем сливают из нее в четыре 40 литровые канистры и отправляют на узел отгонки растворителей .

Отгонку бензола и метанола из фильтрата реакционной массы с получением продукта ТМФТ осуществляют на узле отгонки растворителей, изготовленном из стекла и размещенном в помещении № 37. В состав этой выпарной установки входят:

- выпарной куб поз. Е21/37 объемом 150л со змеевиком кипятильником, предназначенный для загрузки и нагрева фильтрата реакционной массы синтеза тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титана;

- ректификационная колонна поз. К22/37 с кольцами Рашига (25×25×4мм) высотой 650мм и диаметром 200мм, предназначенная для разделения испаряемых компонентов исходной смеси;
- холодильник-конденсатор поз. Х23/37, обеспечивающий охлаждение (хладоносителем (тосол) с температурой минус 15<sup>0</sup>С) с последующей конденсацией паров бензола и метанола;
- вакуум-насос, соединенный с холодильником поз. Х24/37 и предназначенный для создания вакуума (500÷700ммНг) в выпарной установке;
- холодильник поз. Х24/37, охлаждаемый хладоносителем (тосол) с температурой минус 15<sup>0</sup>С, для защиты вакуум-насоса от попадания в него паров растворителей;
- приемные емкости растворителей поз. Е25/37 и Е26/37.

Перед проведением отгонки растворителей выпарную установку продувают азотом 0,3кгс/см<sup>2</sup> в течение 30 минут, а затем загружают в ее куб поз. Е21/37 из 40 литровых канистр, поступивших из помещения № 14, фильтрат реакционной массы при помощи вакуума (400ммНг), создаваемого вакуум-насосом.

Контроль за ходом отгонки бензола и метанола из фильтрата реакционной массы синтеза тетракис(олигометилфенилсилоксангидрокси)титана осуществляют визуально, поскольку все аппараты выпарной установки изготовлены из стекла. После того, как в процессе выпаривания вышеуказанной смеси содержимое куба поз. Е21/37 станет прозрачным и дистиллят в конденсаторе поз. Х23/37 прекратит образовываться, операцию заканчивают, отключив подачу теплоносителя в змеевик Е21/37 и сбросив вакуум в выпарной установке азотом 0,3кгс/см<sup>2</sup>. После этого из куба поз. Е21/37 отбирают пробу продукта ТМФТ для определения его соответствия ТУ 6-02-933-74 с изм.1-11.

В случае соответствия полученного продукта ТМФТ стандарту ТУ его разливают из Е21/37 через капроновую ткань для отделения механических примесей в банки из белой жести, объёмом 10 или 20 литров по ГОСТ 9980.3-2014.

### **3.9. Каталитическая полимеризация метилфенилциклосилоксанов 3а-в.**

Полимеризацию МФЦС проводили с использованием легко разлагающихся при повышенных температурах анионных катализаторов: продажного  $[\text{Me}_2\text{BuPhN}]\text{OH}$  (I) и синтезируемого  $\text{Me}_4\text{NO}[\text{Me}_2\text{SiO}]_m\text{NMe}_4$  (II). Эксперименты проводились без растворителя (в массе); в ряде синтезов для улучшения массопереноса была использована добавка 1,4-диоксана или применено избыточное давление 1 атм. Синтезы проводились по следующей схеме.

В 2-х литровую колбу загружали 400 г МФЦС в виде смеси гетероциклов **3а-в** или индивидуального перекристаллизованного изомера *cis*-**3а**. Колбу устанавливали на вакуумный роторный испаритель с заранее нагретой баней с температурой масла на 2°C выше требуемой. Включали вращение колбы со скоростью 40 об/мин. Содержимое колбы выдерживали в течение 1 ч при 60°C до полного расплавления исходных мономеров. Снимали колбу с роторного испарителя и вводили в смесь катализатор. Для более равномерного распределения катализатора по всему объёму реакционной массы производили перемешивание вращательными движениями колбы в течение 3 - 5 минут. Затем колбу устанавливали на роторный испаритель с заранее нагретой баней с температурой масла на 2°C выше требуемой, включали перемешивание (40 об/мин). Реакционную массу выдерживали требуемое время, после чего температуру бани поднимали до 110°C для разложения катализатора I или до 150°C для разложения катализатора II. Через 2 ч производили вакуумирование смеси для удаления продуктов разложения катализаторов и паров воды.

По приведенной схеме была проведена серия экспериментов с варьированием состава исходных компонентов и параметров синтеза.

**Получение катализатора II.** В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником загружали 100 мл 10%-ного водного раствора гидроокиси тетраметиламмония (0.11 моль), 40 г (0.135 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 100 мл толуола. Смесь перемешивали при 90 °C в течение 2 ч, затем на

роторном испарителе при температуре 90°C и остаточном давлении 1.33 ГПа отгоняли толуол и воду. Добавляли к остатку 100 мл сухого толуола и отгоняли толуол с остатками воды и непрореагировавшим циклосилоксаном. Получали 44.5 г светло-желтой массы с содержанием концевых аммонийных групп 13.57% в пересчете на  $\text{Me}_4\text{NOH}$ . Выход 91.33%. Полученный продукт растворяли в 133.5 г воды и использовали как 25%-ный водный раствор катализатора **3**.

### ***3.10. Синтез метилфенилспироциклоксанолюв 9а-е.***

В типичном опыте в колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали смесь источников D- и Q-звеньев 72.92 г (0.4 моль) **1б** или 84.14 г (0.4 моль) **1а** и 41.67 г (0.2 моль) ТЭОС, расчетное количество безводной органической кислоты **10а,б** (мольные количества указаны в таблице 4, точность взвешивания 0.01 г) и катализатор 0.4 г (0.004 моль) 36%-ной соляной кислоты и перемешивали реакционную массу 0.5 ч при комнатной температуре. Далее смесь нагревали до 90-95°C и выдерживали 1-1.5 ч при кипении до прекращения падения температуры (63-64°C в реакционной массе). Постепенно повышая температуру смеси до 115-125 °С, отгоняли летучие продукты до прекращения погона. Реакционную массу охлаждали до 40-60°C и возвращали весь отгон в колбу. После полного растворения продукта при перемешивании до состояния гомогенной массы добавляли 2 г мелкодисперсного мела, перемешивали смесь в течение 1 ч до полной нейтрализации, центрифугировали для отделения осадка солей Са и отгоняли легколетучие продукты на роторном испарителе в вакууме 3 мм.рт.ст. при температуре 115°C до прекращения погонов. Получали ПСЦС в виде высоковязких прозрачных смол светло-желтого цвета с незначительной опалесценцией в случае олигомера **9г**. Выходы и характеристики соединений **9а-е** приведены в таблицах 12-15.

### 3.11. Синтез полиметил(гидрокси)силоксанов 14а-в.

В типичном опыте в колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником загружали 296 г (1 моль) соединения **12**, 356 г (2 моль) метилтриэтоксисилана,  $x$  моль ледяной уксусной кислоты (значения  $x$ ,  $m$  указаны в таблице 8), 23,5 г (0,24 моль) 94,7 %-ной серной кислоты и нагревали реакционную смесь до 85-100°C.

После перемешивания при этой температуре в течение 2 ч отгоняли летучие продукты, повышая температуру ступенчато до 120°C за 2 ч, и анализировали отгон методами ГЖХ и ЯМР для подтверждения полноты протекания конденсации. Реакционную массу охлаждали до 30°C и возвращали весь отгон в колбу, добавляли к смеси дистиллированную воду в количестве  $m$  молей, после чего перемешивали массу в течение 2 ч и выдерживали 12 ч без перемешивания. По окончании выдержки добавляли толченый мел и перемешивали до полной нейтрализации смеси в течение около 2 ч. Всю массу отфильтровывали, из фильтрата удаляли сложный эфир со спиртом на роторном испарителе при температуре 50°C и остаточном давлении 7 кПа. Затем не вступивший в реакцию исходный гетероцикл **12** и несконденсированные промежуточные метилалкоксисилоксаны отделяли от продуктов **14а-в** при остаточном давлении 35 Па и получали целевые ПМГС в виде прозрачных жидкостей, выход которых указан в таблице 16. Характеристики олигомеров **14а-в** приведены в таблицах 17-19.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана и успешно внедрена на опытном производстве АО «ГНИИХТЭОС» схема утилизации метилтриэтоксисилана – побочного продукта синтеза метилсилана - в дефицитные кремнийорганические моно-, олиго- и полимеры, востребованные авиационной, космической и электронной промышленностью.
2. Определены условия превращения метилтриэтоксисилана в моно- и дифенилпроизводные действием фенилмагнийхлорида в различных условиях, в том числе в отсутствие растворителей и опытно-промышленных масштабах.
3. Разработан способ получения смеси и индивидуальных низших метилфенилциклосилоксанов и условия их промышленного применения в синтезе тетракис(олигометилфенилсилокси)титана и линейных высокомолекулярных  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксанов с оптимальным значением молекулярно-массового распределения и минимальным содержанием остаточных исходных циклов для последующего использования в синтезе высокотермостабильных пленкообразующих блоксополимеров.
4. Показана возможность применения продуктов фенилирования метилтриэтоксисилана в синтезе высококипящих метилфенилсилоксановых жидкостей с использованием метода ацидогидролитической поликонденсации.
5. Разработан и внедрен в производство эффективный способ получения стабильных олигометилфенилспироциклосилоксанолов формулы  $[\text{MePhSiO}]_{10-22}[\text{SiO}_2]_{5-11}[\text{O}_{1/2}\text{H}]_4$  с заданными степенью конденсации  $n \geq 90\%$  и количеством спироциклов от 4 до 10, базирующийся на ацидогидролитической сополиконденсации тетраэтоксисилана с метилфенилдиалкоксисиланами в присутствии расчетного количества органической кислоты.

6. Разработан способ получения поли(органо)(гидрокси)силоксанов формулы  $\{[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_a[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}][\text{O}_{1/2}\text{H}]_b\}_c$  с управляемой степенью конденсации  $n \leq 0.833$  из метилтриэтоксисилана и октаметилциклотетрасилоксана при различном мольном соотношении реагентов. Апробированный метод обеспечивает высокий выход продуктов и успешно используется в промышленном масштабе для получения антиадгезионных смазок.

## Список цитируемой литературы

1. Cernicharo J., Agundez M., Prieto L. V., Guelin M., Pardo J. R., Kahane C., Marka C., Kramer C., Navarro S., Quintana-Lacaci G. Discovery of methyl silane and confirmation of silyl cyanide in IRC +10216. // *Astronomy & Astrophysics*. 2017. Vol. 606. pp. L5/1-L5/5.
2. Тимофеев И.А. Разработка технологических основ формирования окислительно-стойких матриц композиционного материала методом химического осаждения из газовой фазы Si – C – N – H. // Автореф. дисс. канд. техн. наук. М.:МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2010. 16 с.
3. Воробьев А.Г., Боровик И.Н., Казенков И.С., Лахин А.В., Богачев Е.А., Тимофеев А.Н. Разработка жидкостных ракетных двигателей малой тяги с камерой сгорания из углерод-керамического композиционного материала. // *Вестник МАИ*. 2010. Т. 17. № 3. С. 135-142.
4. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники. // *Российский хим. журнал*. 2010. Т. LIV. Вып.1. С. 25-33.
5. Шахов С.А., Ключникова Н.С., Рудая Т.Л. Технологические причины возникновения дефектов в керамических бронезементах. // *Конструкции из композиционных материалов*. 2012. № 1. С. 62-65.
6. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы. // *Российский хим. журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 20-24.
7. Гращенков Д.В., Щеголева Н.Е., Симоненко Е.П., Ермакова Г.В. Высокотемпературный керамический композиционный материал, устойчивый при длительной эксплуатации до 2000<sup>0</sup>С с многоуровневой комплексной системой защиты. // *Все материалы. Справочник*. 2011. № 8. С. 25-28.
8. Осокин В.А., Шпак П.А., Пинюк Е.Л. Перспективы совершенствования конструкций теплозащитных покрытий для лопаток газотурбинных установок. // *Перспективные материалы*. 2008. № 2. С. 19-27.

9. Минаков В.Т., Солнцев С.С. Керамоматричные композиты - материалы XXI века. / В книге: 70 лет. Авиационные материалы. Избранные труды "ВИАМ" 1932-2002. Юбилейный научно-технический сборник. Под ред. Каблова Е.Н.// М.: МИСиС, ВИАМ. 2002. С. 122-131.
10. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Окситермосинтез - новый шаг к материалам для перспективной авиакосмической техники. // [9, С. 131-137].
11. Солнцев С.С., Розенкова В.А., Исаева Н.В., Швагирева В.В. Применение стеклокерамических материалов и покрытий в авиакосмической технике. // [9, С. 137-150].
12. Буланов И.М., Воробей В.В. Технология ракетных и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов. // М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 1998. 516 с.
13. Кошлаков В.В., Миронов В.В. Перспективы применения композиционных материалов в ракетных двигателях. / Ракетно-космические двигательные установки: сборник материалов Всероссийской НТК.// М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2008. С. 10-11.
14. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы. // Российский хим. журнал. 2010. Т. LIV. № 1. С. 12-19.
15. Гращенков Д.В., Гуняев Г.М., Минаков В.Т., Сорина Т.Г. SiC-SiC композиты, армированные нитевидными кристаллами. // Все материалы. Справочник. 2012. № 5. С. 43-48.
16. Солнцев С.С., Розенкова В.А., Миронова Н.А., Гаврилов С.В. Высокотемпературные покрытия SiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> для волокнистых металлических уплотнительных материалов. // Стекло и керамика. 2011. № 6. С. 27- 30.
17. Тимофеев А.Н., Михайловский К.В., Тимофеев И.А., Богачев Е.А., Кошуг Е.Е. Нитрид кремния, как прекурсор карбида кремния при силицировании углерод-углеродных композиционных материалов.// Конструкции из композиционных материалов. 2012. № 1. С. 11-16.
18. Lamouroux F., Bourrat X., Naslain R., Therbault J. Silicon carbide infiltration of porous C-C composites for improving oxidation resistance. //

Carbon. 1995. Vol. 33. № 4. pp. 525-535.

19. Дербенев А.В., Николаев В.А., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Синтез высокодисперсного карбида кремния через золь-гель технику. / В сб. трудов 2-ой Всероссийской школы-семинара студ., аспирантов и молодых ученых по тем. направл. деятельности нац. нанотехнол. сети «Функциональные наноматериалы и высокочистые в-ва», 11-13.04.2011. // М.: 2011. С. 132-135.
20. Шостенко А.Г., Додонов А.М., Полевой П.С., Загорец П.А. Радиационное взаимодействие метилдихлорсилана с этиленом. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 2. С. 189-191.
21. Лахин А.В., Манухин А.В., Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Габов А.В. Покрyтия из карбида кремния на модельных сопловых насадках из углерод-углеродного композиционного материала. // Конструкции из композиционных материалов. 2002. № 2. С. 8-14.
22. Зибарев Б. Разработка в США общевоинсковых легковых броневывтомобилей JLTV. // Зарубежное военное обозрение. 2008. № 3. С. 45.
23. Сидоров Д.В. Получение алкилсиланов высокой чистоты. // Дисс. канд. техн. наук. М.: ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС. 2007. 141 с.
24. Иванова Л.М., Плетюшкин А.А. Кинетика образования  $\beta$ -SiC из газовой фазы. // Неорг. материалы. 1967. Т. 3. № 10. С. 1817-1822.
25. Карамн Ю. Синтез пленок карбида кремния из газовой фазы метилсилана. Дисс. канд. хим. наук. С.-П. // С.-П.: ГТИ (ТУ). 2002. 141 с.
26. Лахин А.В., Богачев Е.А., Манухин А.В., Тимофеев А.Н. Газофазное осаждение карбида кремния из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. № 1. С. 55-58.
27. Абызов А.М., Смирнов Е.П. Кинетика химического осаждения карбида кремния из газовой фазы метилсилана. // Неорг. материалы. 2000. Т. 36. № 9. С. 1059-1066.
28. Delplancke M.P., Powers J.M., Vandentop G.J., Somorjai G.A. Preparation

- of  $\text{Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  films from methylsilane by plasma-enhanced chemical vapor deposition. // *Thin Solid Films*. 1991. Vol. 202, № 2. pp. 289-298.
29. Johnson A.D., Perrin J., Mucha J.A., Ibbotson D.E. Kinetics of SiC CVD: Surface Decomposition of Silacyclobutane and Methylsilane. // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. № 49. pp. 12937-12948.
30. Лахин А.В. Процессы получения композиционных материалов и покрытий на основе карбида кремния химическим газофазным осаждением из метилсилана при относительно низких температурах и давлениях. Автореф. дисс. канд. техн. наук.// М.: ГОУ ВПО «МГИ стали и сплавов (ТУ)». 2006. 25 с.
31. Ярцев Д.В., Лахин А.В., Вольфкович Ю.М., Манухин А.В., Богачев Е.А., Тимофеев А.Н., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф. Исследование пористой структуры монослойного углеродкерамического композиционного материала состава C-SiC. // *Изв. ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные материалы*. 2009. № 4. С. 36-40.
32. Кузнецов П.И., Шемет В.В., Якушева Г.Г., Богачев Е.А., Тимофеев А.Н., Лахин А.В. Осаждение карбида кремния из метилсилана на графитовые изделия. / В сб.: «Нитриды галлия, индия и алюминия - структуры и приборы». Тезисы докладов 3-ей Всероссийской конф., г. Москва.// С.-П.: Изд-во СПбГПУ. 2004 . С. 43.
33. Патент 2130509 RU. Способ получения композиционного материала. / Тимофеев А.Н., Богачев Е.А., Габов А.В., Абызов А.М., Смирнов Е.П., Персин М.И.// Оpubл. 26.05.1999.
34. Ohshita Y. Reactants in SiC chemical vapor deposition using  $\text{CH}_3\text{SiH}_3$  as a source gas. // *J. Cryst. Growth*. 1995. Vol. 147. № 1/2. pp.111-116.
35. Патент 2339574 RU. Способ получения высокодисперсного карбида кремния. /Севастьянов В.Г., Павелко Р.Г., Симоненко Е.П., Кузнецов Н.Т. Оpubл. 27.11.2008.
36. Lacombe A., Bonnet C. Ceramic matrix composites, key materials for future spaceplane technologies. // *AIAA Second international aerospace planes*

- conference. Orlando. 1990. pp. 1-14.
37. Патент 2368555 RU. Устройство для изготовления пластикового контейнера с газовым барьером, способ изготовления данного контейнера и контейнер./ Мисима А., Накая М., Сиракура А. // Оpubл. 27.09.2009.
38. Патент 2415822 RU. Способ неразъемного соединения деталей. / Богачев Е.А., Лахин А.В., Тимофеев А.Н., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю. Оpubл. 10.04.2011.
39. Nabuka H. Room temperature silicon carbide thin-film formation.// *Materials Sci. Res. J.* 2013. Vol. 7. № 2-3. pp. 163-200.
40. Патент 2603330 RU С2. Способ получения многофункциональных керамоматричных композиционных материалов (варианты)/ Тимофеев И.А., Богачев Е.А., Рыжова О.Г., Соколов С.В., Тимофеев П.А., Жукова С.В., Сафонова Е.С. // Оpubл. 27.11.2016.
41. Patent 2016094507 (A) JP. Method of manufacturing surface-modified polymer film, process for producing high hydrophilic film and method for producing highly water-repellent film./ Nakayama H.// Publ. 26.05.2016.
42. Shioda K., Tanaka M., Hirooka A., Nabuka H. Non-heat assistance chemical vapor deposition of amorphous silicon carbide using monomethylsilane gas under argon plasma.// *Surface and Coatings Technology.*2016. Vol. 285. pp. 255-261. DOI:10.1016/j.surfcoat.2015.11.047.
43. Patent 105152687 (A) CN. Porous silicon carbide coating and preparation method thereof./ Liu R. Liu M., Chang J., Shao Y. Liu B.// Publ. 16.12.2015.
44. Bogachev E. Lakhin A., Timofeev A. MMS technology: first results and prospects.// *High Temperature Ceramic Matrix Composites 8: Ceramic Transactions.* 2014. Vol.248. pp. 243-253.
45. Patent 103469205 (A) CN. Coating process for lotus leaf-like diamond film./ Li C., Tao M., Tao S.// Publ. 25.12.2013.
46. Toukabri R., Alkadhi N., Shi, Y. J. Formation of Methyl Radicals from Decomposition of Methyl-Substituted Silanes over Tungsten and Tantalum Filament Surfaces.// *J. Phys. Chem. A.* 2013. Vol. 117. №33. pp. 7697-7704.

DOI:10.1021/jp404882t.

47. Toukabri R., Shi Y. Dominance of silylene chemistry in the decomposition of monomethylsilane in the presence of a heated metal filament. // *J. Phys. Chem. A*. 2014. Vol. 118. №22. pp. 3866-3874. DOI:10.1021/jp502795u.
48. Toukabri R., Shi Y. Effect of pressure on the gas-phase chemistry when using monomethylsilane and dimethylsilane in hot-wire chemical vapor deposition.// *Can. J. Chem.* 2015. Vol. 93. №1. pp. 82-90. DOI:10.1139/cjc-2014-0238.
49. Nguyen H. T., Majumdar D., Leszczynski J., Nguyen M. T. Borane and alane mediated hydrogen release from silane and methylsilane.// *Chem. Phys. Lett.* 2015. Vol. 620. pp. 38- 42. DOI:10.1016/j.cplett.2014.12.010.
50. Toukabri R., Shi Y. J. Hydrogen elimination from the dissociation of methyl-substituted silanes on tungsten and tantalum surfaces.// *Can. J. Chem.* 2016. Vol. 94. №4. pp. 265-272. DOI:10.1139/cjc-2015-0166.
51. Oueslati I., Hechmi M., Jebari E., Baccari K., Kerkeni B. Rate coefficients and kinetic isotope effects of the abstraction reaction of H atoms from methylsilane.// *Molecular Physics*. 2016. Vol. 114. №22. pp. 3396-3406. DOI:10.1080/00268976.2016.1234076.
52. Shi Y. Role of free-radical chain reactions and silylene chemistry in using methylsubstituted silane molecules in hot-wire chemical vapor deposition. // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 635. pp. 42-47. DOI:10.1016/j.tsf.2016.12.007.
53. Шакуров М.И., Гарипов Р.М. Влияние аппретированного наполнителя на свойства термопластика, используемого в качестве разметочного материала дорожного полотна. // В сб. «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань. 2011. С.163.
54. Шакуров М.И. Разработка термопластичных разметочных материалов на основе нефтеполимерных смол. // Автореф. дисс. канд. техн.наук.: Казань. 2012. 22 с.
55. Патент 2204415 RU. Комбинированный препарат для использования в качестве контрастного агента и способ получения изображения./ Ронгвед П., Фригстад С., Эриксен М., Эстенсен Й. // Оpubл. 20.05.2003.

56. Patent 110492091 (A) CN. Negative electrode material for lithium battery production and preparation method of negative electrode material./ Yu X. // Publ. 22.11.2019.
57. Patent 109244377 (A) CN. A preparation method of silicon-carbon composite material for negative electrode of lithium ion battery. / Cheng J., Liu X., Hou X.// Publ. 18.01.2019.
58. Patent 109545424 CN. Conductive silver paste and its preparation method and application in back electrode or main gate electrode of solar. / Chen D., Bao N., Sun D., Wang S., Zhou X. // Publ. 29.03.2019.
59. Patent 109517425 (A) CN. Self-repairing long-lasting building waterproof putty paste, and its preparation method./ Chen Q., Zeng J.// Publ. 26.03.2019.
60. Патент 2687343 C1 RU. Способ получения композиционного материала./ Богачев Е. А., Скуратовский Ю. Е., Тимофеев А. Н., Коломийцев И. А., Тимофеев И. А., Сафонов А.Я. // Оpubл. 13.05.2019.
61. Patent 108715753 (A) CN. Sealants for insulating glass with good flame retardancy and high temperature resistance. / Wang Z., Wang P. // Publ. 30.10.2018.
62. Patent 108641520 (A) CN. Special coating with excellent oil resistance./ Feng C. // Publ. 12.10.2018.
63. Patent 108467707 (A) CN. Environmental friendly glass adhesive./ Zhang Z.// Publ. 31.08.2018.
64. Patent 108179236 (A) CN. Brightening agent for leather, and preparation method thereof./ Zhao H. // Publ. 19.06.2018.
65. Patent 108117278 (A) CN. Low reflective glass with frosted glass effect and its processing technology./ Liao Z. // Publ. 05.06.2018.
66. Patent 107254291 (A) CN. Antibacterial flame-retardant hollow glass sealant and preparation method thereof./ Wu J. // Publ. 17.10.2017.
67. Patent 107245319 (A) CN. High-adhesion shock-resistant sealant for insulating glass and preparation method thereof./ Wu J. // Publ. 13.10.2017.
68. Patent 107011849 (A) CN. New glass cement composition and preparation method thereof./ Zhang R. // Publ. 04.08.2017.

69. Patent 106751851 (A) CN. Antibacterial touch electronic product panel./ Wu X.// Publ. 31.05.2017.
70. Patent 106700977 (A) CN. Environment-friendly glassadhesive./ Liang P.// Publ. 24.05.2017.
71. Patent 106495552 (A) CN. Gas permeable nanometer impervious siliceous waterproofing agent and preparation method thereof and selective construction preparation method./ Deng X. // Publ. 15.03.2017.
72. Patent 106433246 (A) CN. Fireproof smokeless wear-resistant ceramic coating./ Zhou J., Zhao Y., Zhong S. // Publ. 22.02.2017.
73. Patent 106265153 (A) CN. Natural gum styling mousse and its preparation method./ Liu Y. // Publ. 04.01.2017.
74. Patent 105411884 (A) CN. Natural gum hair-care styling mousse and preparation method thereof./ Xu. J. // Publ. 23.03.2016.
75. Патент 2603358 C1 RU. Способ изготовления микротвэлов ядерного реактора./ Морозов Н.В., Белеевский А. В., Голубев И. Е., Перцев А. А. // Оpubл. 27.11.2016.
76. 2603020 C1 RU. Способ изготовления микротвэлов ядерного реактора./ Белеевский А. В., Голубев И.Е., Морозов Н.В., Перцев А. А. // Оpubл. 20.11.2016.
77. Patent 105542529 (A) CN. Anti-oxidative, flame-retardant and anti-rust metal sheet coating. /Huang W., Yao Z.// Publ. 04.05.2016.
78. Patent 105309497 (A) CN. Bamboo strips mildew-proofing insect-proofing soak solution for bamboo weaving./ Wang Y.// Publ. 10.02.2016.
79. Patent 105126777 (A) CN. Method for producing biocarbon using soybean straw./ Wang P.// Publ. 09.12.2015.
80. Patent 2882545 (A1) CA. Shingles with titania/methylsilane-based hydrophobic coating./ Zhang X., Vermilion D. R., Ward W. B., Armintrout C.// Publ. 21.08.2015.
81. Patent 104722290 (A) CN. A modifier-doped inorganic composite aerogel catalyst and its preparation method. / Yao Z., Yao T., Zhou J., Yao R. // Publ.

- 24.06.2015.
82. Patent 104419371 (A) CN. A silicone adhesive for fixing basketball hoop./ Yang W. // Publ. 18.03.2015.
83. Patent 104194713 (A) CN. Moldproof antibacterial glass adhesive and method for preparing the same./ Huang C., Li Z. // Publ. 10.12.2014.
84. Patent 104004306 (A) CN. A highly wear-resistant plastic solenoid valve spool./ Kong X. // Publ. 27.08.2014.
85. Patent 103693889 (A) CN. Production of water- and permeation-resistant nanomaterial agent./ Ren Y. // Publ. 02.04.2014.
86. Patent 103637446 (A) CN. Weaving treatment process of swimwear knitting fabric./ Ni J. // Publ. 19.03.2014.
87. Patent 106365692 (A) CN. Preparation process of antioxidation coating on low-density carbon-carbon thermal insulation material./ Wu P., Dai K., Zhang Z., Kang Z. // Publ. 01.02.2017.
88. Лебедев А.В., Стороженко П.А., Кожевников Б.Е., Апальков А.В., Левченко А.А., Федосов И.А., Конкина Т.П. Метилсилан. Часть I. Применение в передовых технологиях // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №3. - С. 39-63. doi: 10.54468/25876724\_2020\_3\_39.
89. Лебедев А.В., Стороженко П.А., Кожевников Б.Е., Апальков А.В., Левченко А.А., Федосов И.А., Конкина Т.П. Метилсилан. Часть II. Способ получения и глубокой очистки. // Химия и технология органических веществ. - 2020. - №4. - С. 24-41. doi: 10.54468/25876724\_2020\_4\_24.
90. Патент 2631603С1 RU. Средство для ингибирования продукции стафилококками и удаления их из биологических субстратов./ Флуер Ф.С., Кудрявцева А.В., Кадничанский Э.Г., Олышанский В.А., Титарев С.И., Быкова И.Б.// Оpubл. 25.09.2017.
91. Каргин В.А. Энциклопедия полимеров. // М.: Советская Энциклопедия. 1972. 609 стр.
92. Физико-химия и механика ориентированных стеклопластиков./ Под ред. Андреевской Г.Д.// М.: Наука. 1967. С.31.

93. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров.// М.: Химия. 1998. 528 стр.
94. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе.// Л.: Химия. 1975. 112 стр.
95. Николаев А.Ф. Технология пластических масс.// Л.: Химия. 1977. 368 стр.
96. Грачев А.А. Использование реактива Гриньяра для утилизации отходов производства метилсилана / А.А. Грачев, В.И. Ширяев, М.Ю. Филатов, А.В. Веселов, А.В. Лебедев, И.А. Федосов, А.Б. Лебедева, Т.И. Шулятьева, А.М. Филиппов, П.А. Стороженко // Химия и технология органических веществ. – 2017. - №2. - С. 58-63. doi: 10.54468/25876724\_2017\_2\_58.
97. Патент РФ 2162854, CPC C07F7/08. Способ получения метилсилана./ Лебедев Е.Н., Клещевникова С.И., Дубровская Г.А., Чернышев Е.А., Корнеев Н.Н., Белов Е.П., Коробков Е.И., Говоров Н.Н.: ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС. Оpubл. 02.10.2001.
98. Patent 2891981 US, CPC C07F7/08, C07F7/12, C07F7/18, C08G77/00. Bis(chlorophenyl)-tetramethyldisiloxanes./ Gainer G.C., Creek T., Lewis D.W.: Westinghouse Electric Corporation US. Publ. 06.23.1959.
99. Миленин С.А., Калинина А.А., Демченко Н.В., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. // Изв. АН, Серия химическая. 2013. №3. С. 705-709.
100. Hyde J.F., Johansson O.K., Daudt W.H., Fleming R.F., Laudenslager H.B., Roche M.P. Sodium and Potassium of Triorganosilanols.// J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. № 22. P. 5615. doi: 10.1021/ja01118a042.
101. Patent 2890234 US. IPC C07F7/08, C09K3/00. Phenylmethyltrisiloxanes./ Flether H.J., Constan G.L.; Dow Corning Corp. // Publ. 06.09.1959.
102. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. // М.: Химия. 1998. 528 с.
103. Копылов В.М., Хананашвили Л.М., Школьник О.В., Иванов А.Г. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) // ВМС. Серия А.1995. Т. 37. №3. С. 394-416.
104. Patent 3523131 US. CPC C07F7/08. Process for the Production of methyl phenyl

- trisiloxanes. / Sliwinski S. // Publ. 08.04.1970.
105. Patent 4289891 US, CPC C07F7/08, C07F7/18. Silicone Diffusion Pump Fluids. / Brown Jr., E.D.; General Electric Company US. // Publ. 09.15.1981.
106. Patent 4309557 US, CPC C07F7/08. Process for the preparation of alkyl and aryl substituted oligosiloxanes suitable for use as Diffusion Pump oils. / Compton R.A., Petraitis D.J.; NuSil Research Corp. // Publ. 01.05.1982.
107. Жунь В.И., Жунь А.Б., Шелудяков В.Д., Клейновская М.А., Поташова Г.А., Соколов Н.М. Получение метилфенилтрисилоксана // Хим. пром. 1987. №7. С. 404-406.
108. Иванов А.Г., Копылов В.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Хазанов И.И. Получение органоалкоксисилоксанов частичным ацидолизом Органоалкоксисиланов. // Ж. Общей Химии. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 69-75.
109. Иванов А.Г. Управляемая ацидогидролитическая поликонденсация алкокси-(органо)силанов и силоксанов: Автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2013. 25 с.
110. Патент №2524342 RU. МПК C08G77/06, C08G77/18, C08G77/16. Способ получения поли(органо)(алкокси)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации. Иванов А. Г., Стороженко П. А., Поливанов А. Н., Иванова В.Л., Федотова Т.И., Кожевников Б.Е.: ФГУП «ГНИИХТЭОС» // Бюлл. №21, 2014.
111. Федосов И.А., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Стороженко П. А. Применение метилфенилэтоксисиланов для получения метилфенилсилоксановых жидкостей // Полимерные материалы и технологии. - 2024. - № 1. – С. 59-68. doi: 10.32864/polymmattech\_2024\_10\_1\_59\_68.
112. Соболевский М.В., Скороходов И.В., Гриневич К.П. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. // М.: Химия. 1985. С.100-108.
113. Стороженко П.А., Лебедев А.В., Иванов А.Г., Лебедева А.Б., Филиппов А.М., Шулятьева Т.И., Шестакова А.К., Грачев А.А., Веселов А.В. Использование ацидогидролитической поликонденсации метилфенилалкоксисиланов в синтезе олигометилфенилсилоксанов. // Химия и технология органических веществ. 2017. №3. С. 4-13.

114. Кондрашов Э.К., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Новикова А.А., Малова Н.Е., Шимкин А.А., Пономаренко, Апальков А.В., Федосов И.А. Химическая модификация разветвленных полиорганосилоксанов как метод молекулярного дизайна для решения задачи создания полимерной основы высокотермостойких покрытий холодного отверждения. // Вестник РФФИ. Тематический блок, посвященный фундаментальному материаловедению. - 2015. - №1. - С. 60-71.
115. Федосов И.А., Лебедев А. В., Стороженко П. А., Апальков А.В., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Пономаренко С.А., Новикова А.А. Синтез  $\alpha,\omega$ -дигидроксиметилфенилсилоксановых полимеров с контролируемым молекулярно-массовым распределением.// Химия и технология органических веществ.- 2021.- № 1. - С. 28-40. doi: 10.54468/25876724\_2021\_1\_28.
116. W. Brachaczek. Progress in Organic Coating. 2014. Vol. 77. P. 609 .
117. Кондратенко А.Н., Голубкова Т.А. Полимерные композиционные материалы в изделиях зарубежной ракетно-космической техники.// Конструкции из композиционных материалов. 2009. № 2. С. 24-35 .
118. Зорин В.А. Опыт применения композиционных материалов в изделиях авиационной и ракетно-космической техники.// Конструкции из композиционных материалов. 2011. № 4. С. 44-59 .
119. Уварова Н.Е., Гращенко Д.В., Исаева Н.В., Орлова Л.А., Саркисов П.Д. Реологические характеристики шликерных суспензий на основе оксида алюминия.// Авиационные материалы и технологии. 2010. № 1. С. 16-21 .
120. Калининская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности . – М .: ЛКМ-пресс, 2011. 184 с .
121. Семенова Л.В., Малова Н.Е., Кузнецова В.А., Пожого А.А. Современные лакокрасочные материалы для применения в изделиях авиационной техники.// Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 315-327.
122. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. / Под ред. М.Г. Воронкова.// Новосибирск: Наука. Сибирск. отд-ие. 1976.с .
123. Копылов В.М. Полимеризация органоциклоксанов нуклеофильными реагентами различной природы.// X Всероссийская конференция «Кремний-

- органические соединения: синтез, свойства, применения». Тезисы докладов. Москва. 2005. П.9.
124. Южелевский Ю.А., Каган Е.Г., Дмоховская Е.Б. Влияние природы заместителей у атома кремния на равновесие при каталитической перегруппировке циклосилоксанов в растворе. // Химия гетероциклических соединений. 1967. №5. С. 951.
125. Beervers M.S., Semlyen J.A. Equilibrium ring concentrations and the statistical conformations of polymer chains: Part 5. Stereoisomeric cyclics in poly(phenylmethylsiloxane) equilibrates // Polymer. 1971. Vol. 12. P. 373.
126. Сурпук М. Polymerization of cyclic Siloxanes, Silanes and Related Monomers // in: Polymer Science: A Comprehensive Reference, Vol. 4: Ring-Opening Polymerization and Special Polymerization Processes. Penczek S., Grubbs R.H., Eds.; Elsevier: 2012. P. 451–476.
127. Федосов И.А., Лебедев А. В., Иванов А. Г., Стороженко П. А. Синтез олигомерных метилфенилспироциклосилоксанолов. // Химия и технология органических веществ.- 2020. - №1. - С. 4-12. doi: 10.54468/25876724\_2020\_1\_4.
128. Федосов И.А., Стороженко П. А., Иванов А. Г., Лебедев А. В. Синтез олигомерных метилфенилспироцикло-силоксанолов с центральными атомами кремния и титана. // Инновационные материалы и технологии -2020 : тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.26.
129. Патент RU № 2647586 С1, Российская Федерация, МПК С08G77/06, С08G77/08, С08G77/16, С08G77/58. Способ получения олиго- и полиэлементоорганоспироциклосилоксанов / А.Г. Иванов, А.В. Апальков, В.В. Василенко, П.А. Стороженко, А.Н. Поливанов, А.К. Хмельницкий, М.Ю. Русин, В.Л. Иванова, В.Д. Шелудяков, Г.Г. Иванова, И.А. Федосов; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2017126042; заявл. 20.07.2017; опубл. 16.03.2018, бюл. № 8.
130. Шкловер В.Е., Стручков Ю.Т. Строение органоциклосилоксанов. // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып.3. С. 518-556.

131. Суздальцев Е.И., Горелова Е.В. Модифицирование кварцевой керамики с повышенной излучательной способностью кремнийорганическим связующим // Новые огнеупоры. 2014.- №3. - С. 130-133.
132. Патент 2 266 928 RU . МПК C08J 5/24, C08L 83/00. Способ изготовления изделий из стеклопластиков. / Русин М.Ю., Пашутина Т.А., Сальникова Т.В., Соколов В.Ф., Василенко В.В., Мужанова Л.П. // Оpubл. 27.12.2005. 133.  
Andrianov K.A., Sipyagina M.A. Pat. 3817917 A1 (1971). USA // Publ. 18.06. 1974.
134. Patent 5376595 A1 USA. IPC C07F7/0874. Silicon carboxide ceramics from spiroxiloxanes./ Zupancic J.J., Leung R.Y.: Honeywell International Inc. // Publ. 27.12.1994.
135. Патент 2507217 RU. МПК C08G77/04. Способ получения полиэлементоорганоспироциклоксилосанов./ Ефремова Н.В., Мажорова Н.Г., Иванов П.В. // Оpubл. 20.02.2014.
136. Патент 2444540 RU. МПК C08G77/58, C08G77/06. Способ получения полиметаллосилоксанов. Иванов А. Г., Копылов В. М., Иванова В. Л., Хазанов И.И., Шаулов А.Ю. : ФГУП «ГНИИХТЭОС»./ Оpubл. 10.03.2012.
137. Иванов А.Г., Копылов В.М., Иванова В.Л., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Хазанов И.И. Получение органоалкоксисилоксанов частичным ацидолизом органоалкоксисиланов. // Ж.Общей Химии. 2012. Т. 82. Вып. 1. С. 69-75.
138. Егорова Е.В., Василенко Н.Г., Демченко Н.В., Татарина Е.А., Музафаров А.Н. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде - универсальный метод получения полиорганосилоксанов. // Докл. АН. 2009. Т. 424. №2. С. 200-204.
139. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе И.А. Анализ конденсационных полимеров.// М.: Химия. 1984. С. 93.
140. Федосов И.А., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Стороженко П. А. Применение метилтриэтоксисилана - отхода производства метилсилана - для производства антиадгезионных смазок. // Химическая промышленность сегодня. - 2020. – Т.1, Вып. 1. - С. 36-41.
141. Патент RU № 2709106 С1, Российская Федерация, МПК C08G 77/06, C08G

- 77/08, C08G 77/16. Способ получения поли(орга-но)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью поликонденсации / А.Г. Иванов, П.А. Стороженко, В.А. Бардакова, Т.И. Шулятьева, Н.В. Климова, Т.В. Трушкина, Н.Ю.Мельникова, Д.В. Иванов, И.А. Федосов, А.Д. Симачев; заявитель и патентообладатель АО «ГНИИХТЭОС» - № 2019108195; заявл. 21.03.2019; опубл. 16.12.2019, бюл. № 14.
142. Федосов И.А., Иванов А. Г., Лебедев А. В., Стороженко П. А. Синтез поли(органо)(гидрокси)силоксанов с заданной степенью конденсации.// Инновационные материалы и технологии -2020 : тез. докл. Международной научно-технической конференции молодых ученых, Минск, 09-10 января 2020 г. – Минск, 2020. - С.25.
143. АС СССР № 77924, МПК В29С33/64; С08L83/04. Способ получения смазок для вулканизационных форм. Барановская Н.Б., Дубинкер Ю.Б., Винокур С.И.//Опубл. 30.11.1949.
144. Patent № 792470 GB, CI C08G77/00. Alkoxy-terminated siloxane polymers.: Union Carbide Corp.// Publ. 26.03.1958.
145. Patent US № 2909549, CI C07F7/18; C08G77/00. Alkoxy-endblocked silicone polymers./ Bayley D.L., Snyder N.Y.: Union Carbide Corp.// Publ. 20.10.1959.
146. Егорова Е.В. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов.// Автореф. дис канд. хим. наук. М. 2008. 22 с.
147. Бычкова А.А., Сосков Ф.Б., Демченко А.И., Стороженко П.А., Музафаров А.М. Конденсация метилфенилдиалкоксисиланов в условиях активной среды, как селективный метод получения метилфенилсилоксанов циклического и линейного строения.// Изв. Академии наук. Серия хим. 2011. №11. С. 2337.
148. Marsmann H. NMR Basic Principles and Progress, Vol. 17. Berlin: Springer-Verlag. 1981. P. 65-235.
149. Ahn H. W., Clarson S. J. Synthesis and Characterization of Cis- and Trans-Trimethyltri-phenylcyclotrisiloxane // J. Inorg. Organometall. Polymers, 2001, vol. 11, no. 4 pp. 203–216. doi: 10.1023/A:1020573010257.

150. Electron Ionization (EI) mass spectral library – NIST 11. Библиотека масс-спектров. 2011.
151. Пономаренко С.А., Китаева Н.С., Ширякина Ю.М., Апальков А.В. Применение методов жидкостной хроматографии и ЯМР спектроскопии для контроля качества поли(метилфенил)силоксанов.// Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87. №2. С. 237-243.
152. ГОСТ 29127-91 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» (ISO 7111-87).// М.: Изд-во стандартов. 2004. 7 с.
153. Research, Chemicals, Metals and Materials.// Alfa Aesar. A Johnson Matthey Com. 2013-2015. Stock №B23684. P.1027.

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

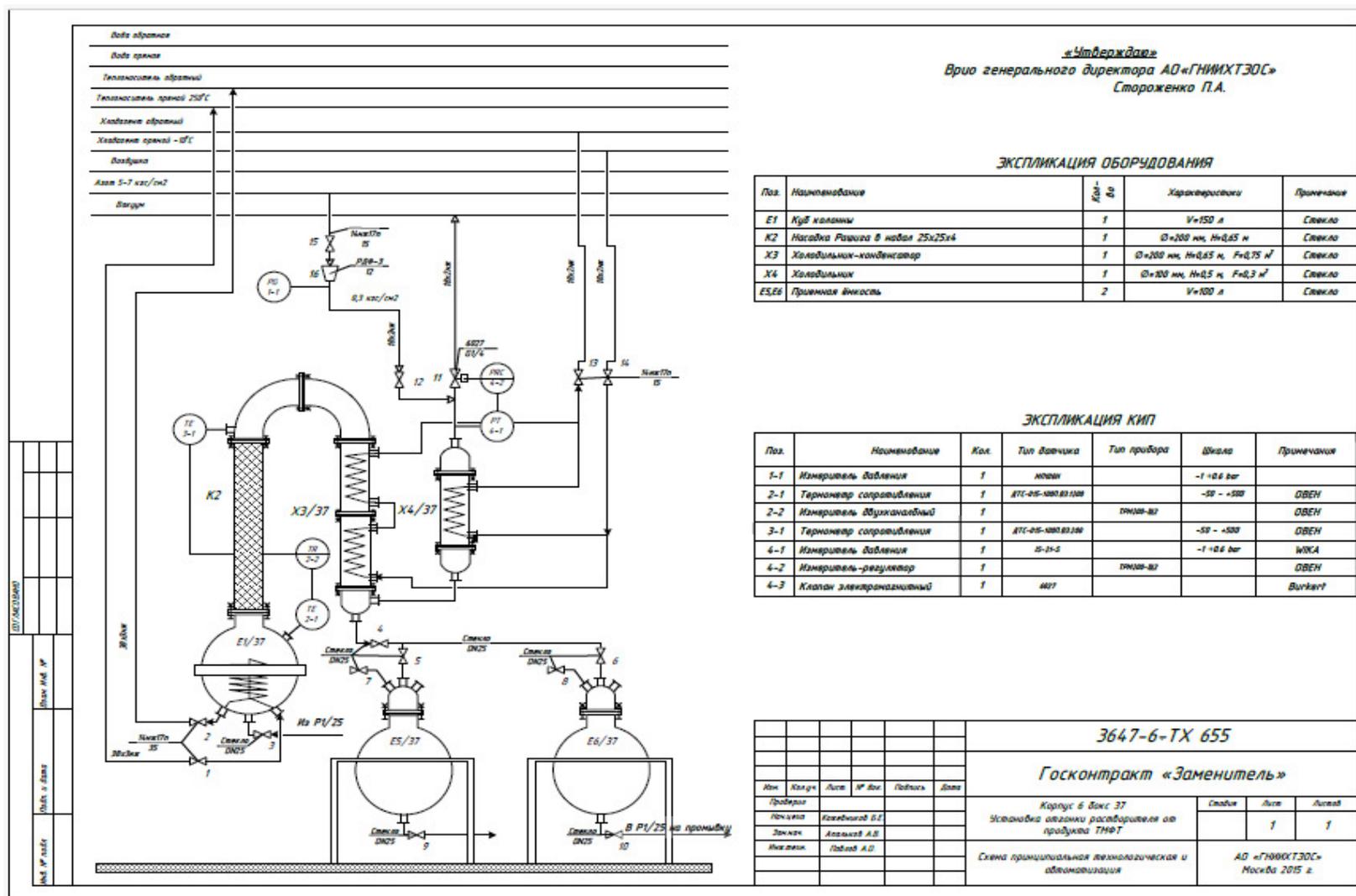
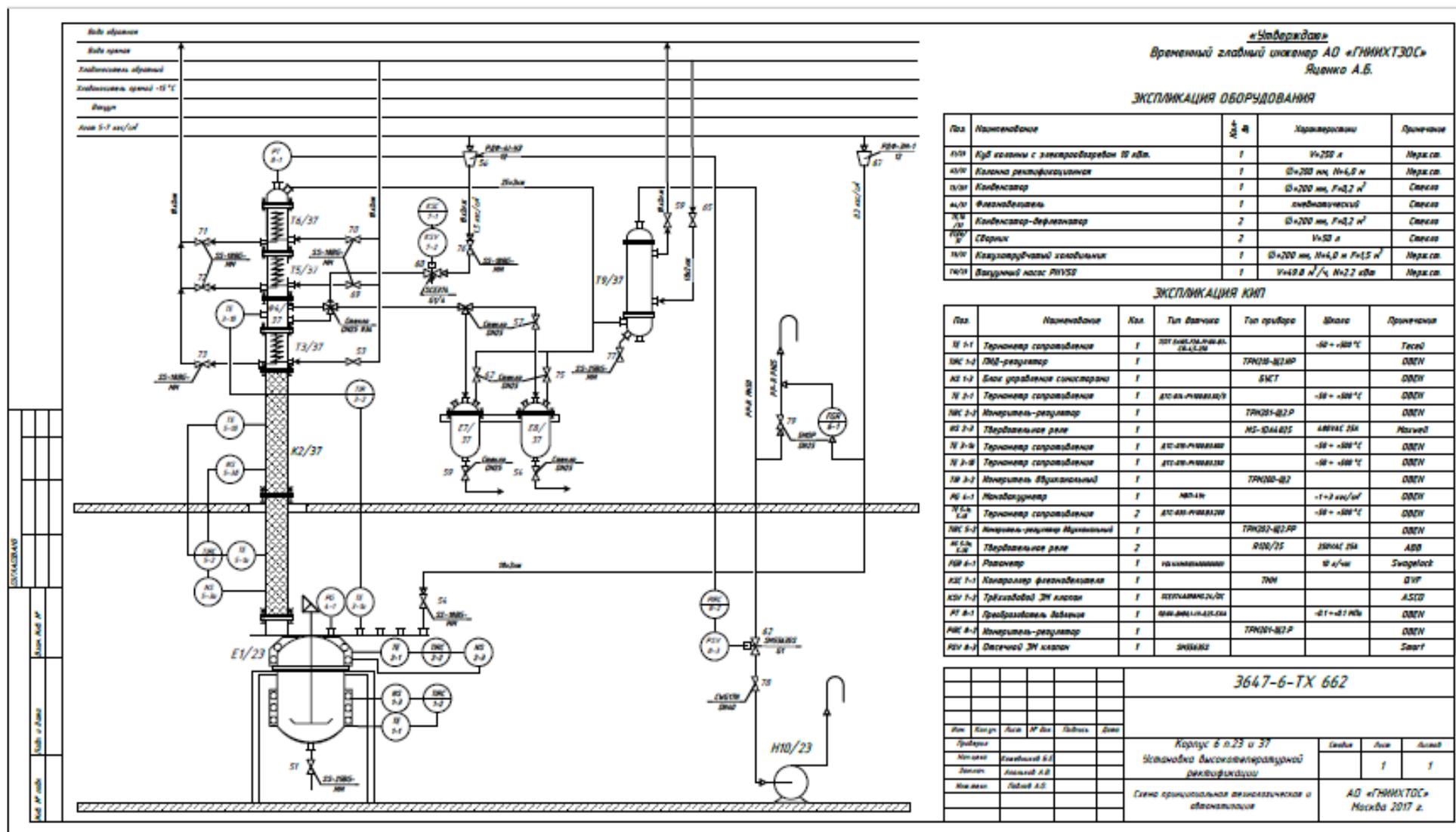


Схема 1. Установка синтеза мономеров реакцией Гриньяра



**«Центридакс»**  
 Временный главный инженер АО «ГНИИХТЭС»  
 Яценко А.Б.

**ЭКСПЛИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ**

Пол.	Наименование	Кол.	Единица	Характеристики	Примечание
1/1	Куб емкости с электрообогревом 10 куб.м	1	м³	V=250 л	Нера.ст.
1/2	Валонга ректификационная	1	шт	Ø=200 мм, H=4,8 м	Нера.ст.
1/3	Конденсатор	1	шт	Ø=200 мм, F=0,2 м²	Стекло
1/4	Флакобачка	1	шт	однофазный	Стекло
1/5	Конденсатор-фреонатор	2	шт	Ø=200 мм, F=0,2 м²	Стекло
1/6	Стериль	2	шт	V=50 л	Стекло
1/7	Газотрубчатый холодильник	1	шт	Ø=200 мм, H=4,8 м, F=15 м²	Нера.ст.
1/8	Вакуумный насос РН50	1	шт	V=40 л/ч, N=2,2 кВт	Нера.ст.

**ЭКСПЛИКАЦИЯ КИП**

Пол.	Наименование	Кол.	Тип датчика	Тип прибора	Шкала	Примечание
1/1	Термометр сопротивления	1	ППТ-100-ПМ-0,1А	ТРК01-02.0P	-10 + 100 °C	Тест
1/2	ПИД-регулятор	1		ТРК01-02.0P		ОБЕИ
1/3	Блок управления сигнарами	1		БСТ		ОБЕИ
1/4	Термометр сопротивления	1	АТ-10-ПМ-0,1А		-10 + 100 °C	ОБЕИ
1/5	Индикатор-регулятор	1		ТРК01-02.0P		ОБЕИ
1/6	Термометрическое реле	1		ТС-044.025	180x45 мм	Наклад
1/7	Термометр сопротивления	1	АТ-10-ПМ-0,1А		-10 + 100 °C	ОБЕИ
1/8	Термометр сопротивления	1	АТ-10-ПМ-0,1А		-10 + 100 °C	ОБЕИ
1/9	Индикатор-регулятор	1		ТРК01-02		ОБЕИ
1/10	Накладунный	1	МР-10		-1 + 2 мм/кг	ОБЕИ
1/11	Термометр сопротивления	2	АТ-10-ПМ-0,1А		-10 + 100 °C	ОБЕИ
1/12	Индикатор-регулятор	1		ТРК01-02.0P		ОБЕИ
1/13	Термометрическое реле	2		ТС-044.025	180x45 мм	ABB
1/14	Реле	1	реле		10 мм	Swagelok
1/15	Контроль флакобачки	1		ТМ		ОП
1/16	Триггерный 2И класс	1	ППТ-100-ПМ-0,1А			АСТ
1/17	Преобразователь давления	1	ИИ-01-01-01-01		-0,1 + 0,1 МПа	ОБЕИ
1/18	Индикатор-регулятор	1		ТРК01-02.0P		ОБЕИ
1/19	Вакуумный 2И клапан	1	ВК0402			Swag

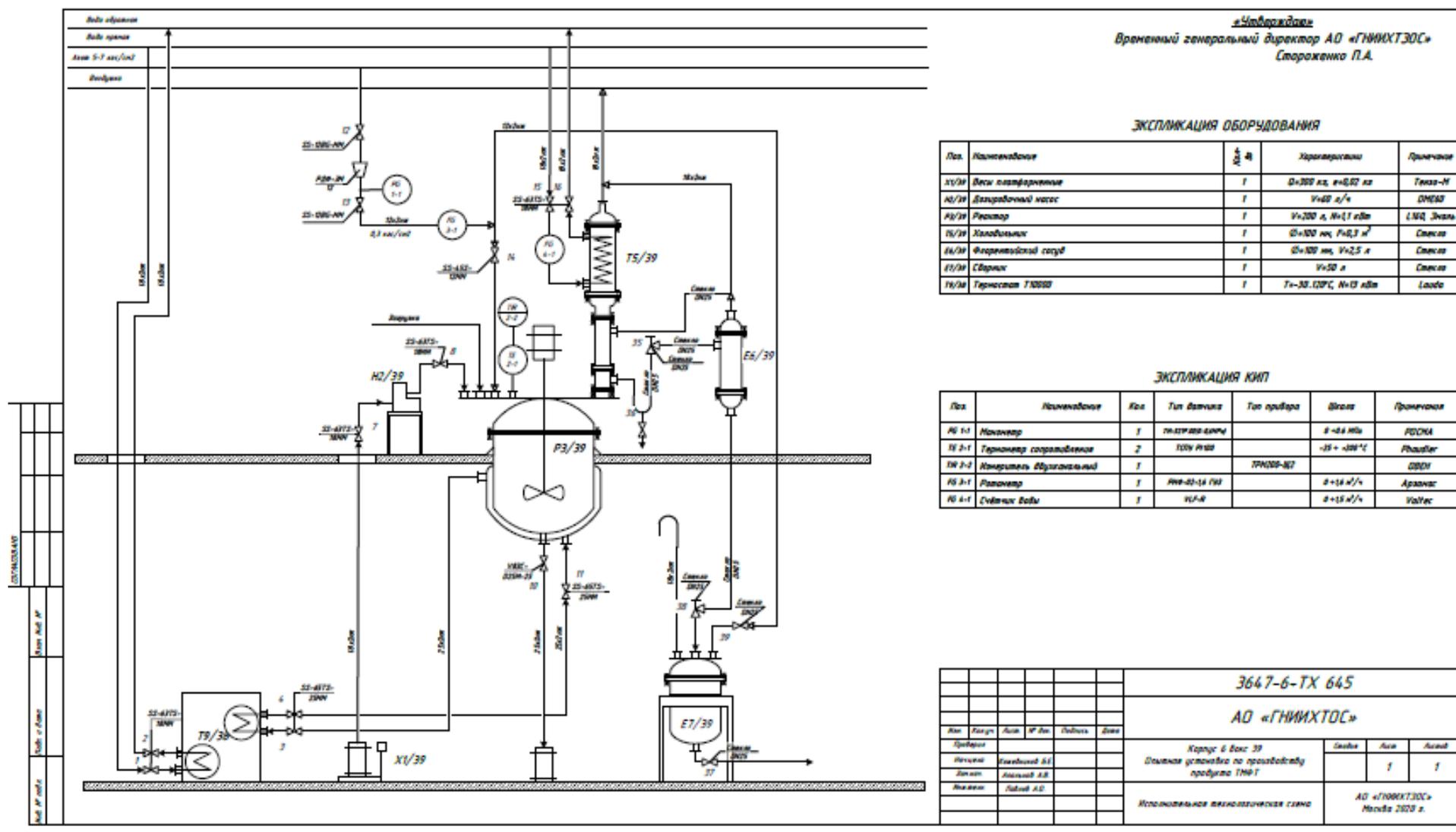
3647-6-TX 662

Изм.	Дата	Лист	№ док.	Подпись	Дата
Проект					
Исполн.	Яценко А.Б.				
Деталь	Установка А.Б.				
Назнач.	Лист А.Б.				

Корпус 6 п.23 и 37		Итого	Лист	Листов
Становба высокотемпературной ректификации		1		1
Схема принципиальная технологическая и абстракция		АО «ГНИИХТЭС» Москва 2017 г.		

Схема 2. Установка высокотемпературной ректификации



**«ГНИХТЭОС»**  
 Временный генеральный директор АО «ГНИХТЭОС»  
 Спороженко П.А.

**ЭКСПЛИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ**

Поз.	Наименование	Кол-во	Характеристики	Примечание
X1/39	Весы платформенные	1	Q=300 кг, в=500 мм	Текос-Н
K1/39	Двухтрубный нагрев	1	V=60 л/ч	DM60
R2/39	Реактор	1	V=100 л, N=11 кВт	LSM, Эвель
T5/39	Колодильник	1	Q=100 кв, F=0,3 м <sup>2</sup>	Стекло
E6/39	Ферментный сосуд	1	Q=100 кв, V=2,5 л	Стекло
E7/39	Сборник	1	V=50 л	Стекло
T6/39	Термостат T1000	1	T=-30...120°C, N=13 кВт	Loada

**ЭКСПЛИКАЦИЯ КИП**

Поз.	Наименование	Кол.	Тип датчика	Тип прибора	Шкала	Примечание
K1 1-1	Насосметр	1	теплопроводимости		0-60 мПа	РДСМА
T5 2-1	Термометр сопротивления	2	100Ω Pt100		-20 + 120 °C	РФабрикс
T6 2-1	Конвертер цифровой	1		ТН000-007		СБДМ
R2 3-1	Рабочая лампа	1	ИИ-01-14 (W)		0-14 м/ч	Аралог
R2 4-1	Световая лампа	1	УЛ-4		0-15 м/ч	Valtec

<b>3647-6-ТХ 645</b>					
<b>АО «ГНИХТЭОС»</b>					
Курс	Век	39			
Проект	Курс	Век	39	Листы	Листы
Исполн	Курс	Век	39	1	1
Исполн	Курс	Век	39		
Исполнительная технологическая схема				АО «ГНИХТЭОС» Магистр 2020 г.	

Схема 3. Установка по производству продукта ТМФТ

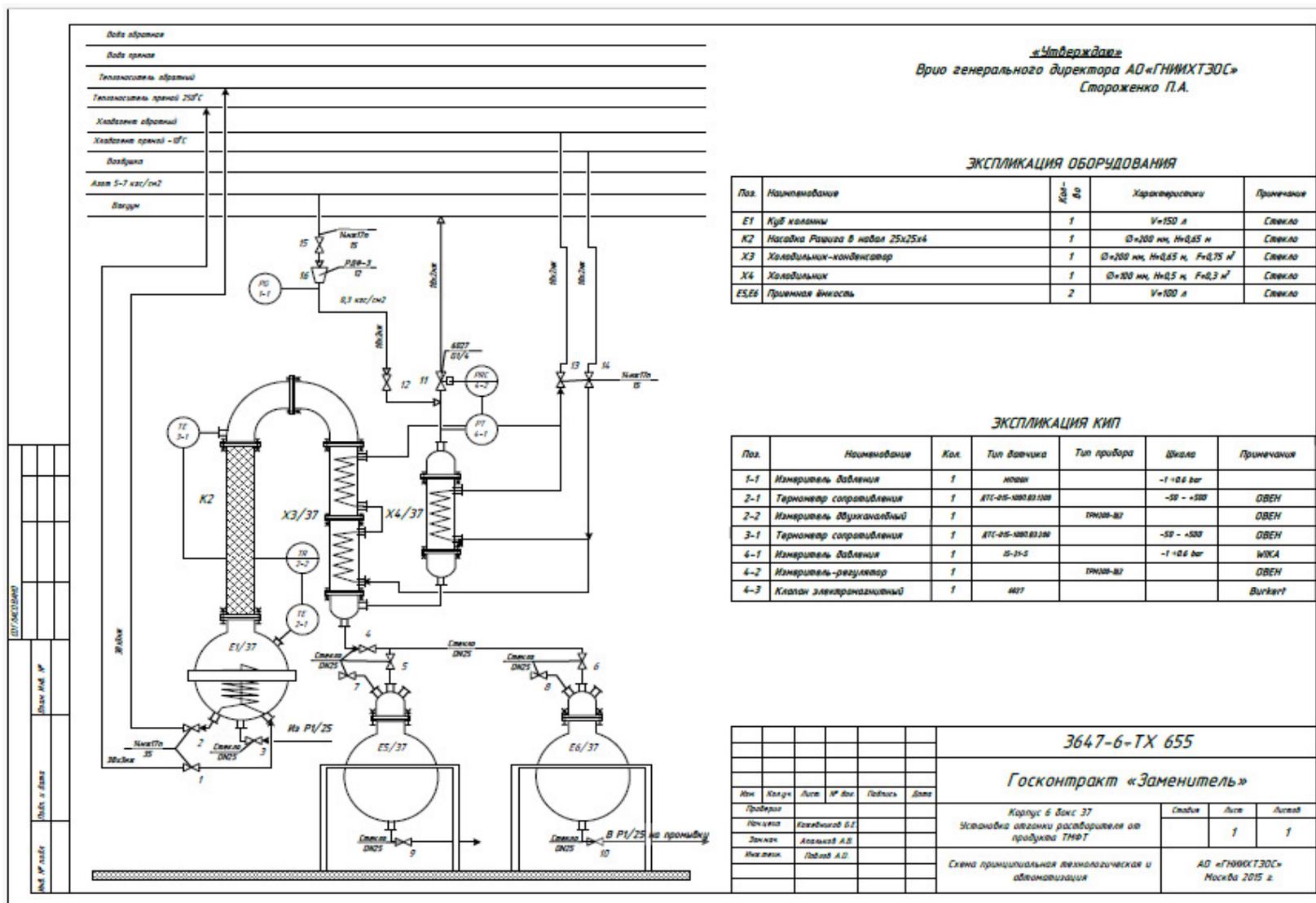


Схема 4. Установка отгонки растворителя от продукта ТМФТ



УТВЕРЖДАЮ  
Временный генеральный директор  
ФЦО «ГНИИХТЭОС»,  
академик РАН

  
П.А. Стороженко  
21 / 12 2020 г.  
М.П.

## АКТ

### внедрения новой технологии получения продукта МФСС-8

Настоящий акт составлен о нижеследующем:

В 2018 году в цехе №17 внедрена новая технология получения продукта МФСС-8 с увеличенным сроком хранения, основанная на управляемой ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов. На данной метод синтеза, подробно изложенный в диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук Федосова И.А. получен патент.

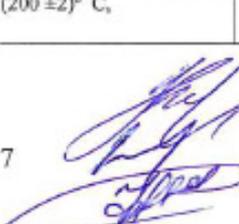
В период с 2018 по 2020 годы было произведено и отгружено по заявкам для ОНПП «Технология» им. Ромашина 1144 кг продукта МФСС-8 на сумму более 20 миллионов рублей, соответствующего всем показателям качества по ТУ 6-02-1352-87 с изм. 2, указанным в таблице:

№ п/п	Наименование показателя	Норма
1	Внешний вид	Прозрачная бесцветная или желтоватого цвета жидкость. Допускается опалесценция
2	Механические примеси	Отсутствие
3	Плотность при 20° С, г/см <sup>3</sup>	0,910-0,970
4	Массовая доля кремния ( в 100% продукте), %	25±5
5	Массовая доля основного вещества, %	40±5
6	Вязкость кинематическая при (20±2)° С, не более сСт	45
7	Время гелеобразования при (200 ±2)° С, сек, не менее	30

Начальник цеха 17

Заместитель начальника цеха 17

Начальник комплекса цеха 17

  
Б.Е. Кожевников

А.В. Апальков

И.А. Федосов



УТВЕРЖДАЮ

Временный генеральный директор  
АО «ГНИИХТЭОС»,  
академия РАН

П.А. Стороженко

« 24 » 10 2020 г.

М.П.

## АКТ

### внедрения новой технологии синтеза продукта ТМФТ

Настоящий акт составлен о том, в цехе №17 АО ГНИИХТЭОС отработана и внедрена в производство новая технология получения продукта ТМФТ, подробно изложенная в диссертационной работе Федосова И.А. Данный метод основан на синтезе метилфенилдиэтоксисилана из метилтриэтоксисилана отхода производства метилсилана и его конденсации в метилфенилциклосилоксаны. Предложенный способ получения данного продукта делает его производство независимым от закупки дорогостоящего триметилтрифенилциклотрисилоксана (Продукт АЗ марок А и Г), на использовании которого был основан применяемый ранее метод синтеза. В период с января 2017 года по декабрь 2020 года наработано и отгружено заказчикам по заявкам и договорам 1045 кг продукта ТМФТ соответствующего всем показателям качества по ТУ 20.16.57-307-00209013-2020, указанным в таблице:

N п/п	Наименование показателя	Норма по ТУ	Фактический средний показатель
1	Внешний вид и механические примеси	Жидкость от б/ц до желтого цвета без механических примесей	Жидкость желтого цвета без механических примесей
2	Массовая доля титана, %	1,5 – 3,0	2,2
3	Массовая доля кремния, %	18,0 – 24,0	19,6
4	Массовая доля иона хлора, %, не более	0,1	0,06
5	Массовая доля летучих веществ в %, не более	10	4,8
6	Вязкость кинематическая при (20±2)°С,сст	400 - 1400	760

Начальник цеха 17

Заместитель начальника цеха 17

Начальник комплекса цеха 17

Б.Е. Кожевников

А.В. Апальков

И.А. Федосов



УТВЕРЖДАЮ

Временный генеральный директор  
АО «ГНИИХТЭОС»,  
академик РАН

  
П.А. Стороженко  
2020 г.  
МП.

### АКТ

#### внедрения новой технологии получения смазки К-21

Настоящий акт составлен о том, что в цехе №17/2 освоена технология получения смазки К-21 принципиально новым методом, изложенным в диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук Федосова И.А. Данный малоотходный метод получения основан на использовании в качестве сырья метилтриэтоксисилана – побочного продукта производства монометилсилана. С января 2018 по декабрь 2020 года данным способом было произведено и отгружено 1502 кг смазки К-21 на общую сумму более 6800000 рублей, с соответствием всех показателей качества по ТУ 6-02-909-79 с изм. 1-5, представленных в таблице:

NN п/п	Наименование показателей	Нормы по ТУ
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость от бесцветного до желтого цвета. Допускается опалесценция
2	Массовая доля летучих веществ (циклосилоксанов, бициклосилоксанов толуола)%, не более в том числе: толуола, %, не более	17 7
3	рН неводного раствора	6,0 – 7,0
4	Желирование при (200±3)°С, в течение не более 2 часов	Выдерживает испытание

Начальник цеха 17/2



А.Б.Кудряшов

Заместитель начальника цеха 17/2



А.В.Леонтьев

Начальник отделения цеха 17/2

А.Д.Симачёв