

# СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГОСИЛОКСАНДИОЛОВ И ЭЛЕМЕНТООЛИГОСИЛОКСАНДИОЛОВ. СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. О. Г. Хелевина\*, А. С. Малясова, О. И. Койфман

*Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский 7, Иваново, 153000 Россия*  
*\*e-mail: helevina@yandex.ru*

Поступило в Редакцию 20 апреля 2020 г.

После доработки 20 апреля 2020 г.

Принято к печати 28 апреля 2020 г.

В обзоре представлены теоретические и экспериментальные данные по синтезу, свойствам и применению олигосилоксандиолов и элементоолигосилоксандиолов в различных отраслях промышленности. В статье рассматриваются процессы их структурирования, влияние катализаторов структурирования и введения в состав основных цепей молекул силоксанов неорганических элементов на защитные и физико-механические свойства вулканизированных элементосилоксановых покрытий.

**Ключевые слова:** силоксандиолы, структурирование, катализатор

**DOI:** 10.31857/S0044460X20090103

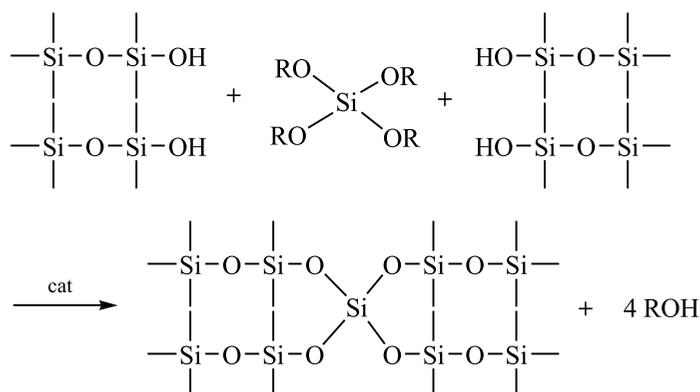
Высокомолекулярные соединения, молекулы которых построены из атомов кремния, кислорода и других элементов (полисилоксандиолы и полиэлементосилоксандиолы), представляют собой класс полимеров, который широко используется в различных отраслях промышленности [1–14]: строительстве, авиационной и космической технике, автомобильной, электро- и радиотехнической промышленности, для обработки текстильных материалов. С помощью кремнийорганических композиций материалам придают антиадгезионные свойства. Их применяют в медицине и в аналитической химии.

Использование полидиметилсилоксанов в аналитической химии приобрело важное значение в связи с их применением в качестве стационарной фазы при разделении соединений методом ГЖХ. Они используются в методиках подготовки образцов, таких как твердофазная микроэкстракция, сорбционная экстракция с помощью мешалки, тонкоплочная экстракция, пассивный отбор проб через проницаемость и т. д. Описано применение устройств, содержащих полидиметилсилоксаны и используемых в аналитической химии [15].

Силоксаны используются для защиты материалов от коррозии, как добавки к сухим строительным смесям, как в виде порошка, так и в виде жидкого препарата. Такие смеси устойчивы при хранении, экологичны, отсутствуют взаимодействия с гидравлически связующими компонентами. Их основу составляют алкилалкоксисилоксаны [16].

В работе [17] предложен строительный элемент, содержащий по меньшей мере два компонента, соединенных друг с другом с использованием силиконовой каучуковой композиции, полученной отверждением смеси из, по меньшей мере, одного полидиорганосилоксана с концевыми силанольными группами, одного сшивающего реагента для полидиорганосилоксанов с концевыми силанольными группами, катализатора для реакции сшивания и оксида цинка для быстрого отверждения. Предложенная композиция обладает способностью к быстрому упрочнению и отверждению в объеме, пригодна для использования в качестве оконного герметизирующего уплотнения, в изготовлении оконных модулей, дверных блоков,

Схема 1.



R – Alk, COR и другие функциональные группы.

строительного остекления, применения для навесных стен и т. д.

Композиции на основе уретансилоксановых олигомерных каучуков обеспечивают надежную адгезию к различным материалам, а также регулирование в широких пределах времени отверждения при экономии сырья и материалов. Эти композиции могут применяться в автомобильном, транспортном и холодильном машиностроении, судостроении, также строительной индустрии [18].

Кремнийорганические композиции, находят применение в оптике, в частности для соединения, уплотнения и герметизации стеклянных оптических элементов в различных оптических приборах для оптико-механической промышленности [19].

Получена полимерная композиция с поглощающими свойствами при малой толщине слоя, которая обладает достаточной прочностью и эластичностью вулканизата в широком интервале температур, сокращенным временем отверждения и возможностью регулирования скорости отверждения. Эта композиция предназначена для поглощения воздействующих излучений. Она содержит в качестве основы низкомолекулярный диметилсилоксановый каучук, катализатор холодного отверждения К-68, в качестве поглощающего наполнителя железо карбонильное радиотехническое Р-10, а также раствор высокомолекулярного каучука в полиметилсилоксановой жидкости и тетраэтоксисилане или его производных, и полиэтиленполиамин в качестве регулятора скорости отверждения [20].

Для герметизации технических изделий, а также для пропитки, склейки и нанесения защитных покрытий на материалы и изделия предложен силоксановый материал, который включает жидкий силоксановый каучук, этилсиликат, оловоорганический катализатор и низкомолекулярный силан, полученный из метилфенилдиэтоксисилана и метилтриэтоксисилана, и полиалкилсилоксан. Это позволяет достичь высокой эластичности материала при сохранении высоких прочностных свойств, а также необходимый уровень физико-химических, технологических и эксплуатационных характеристик за короткое время [21].

Силоксаны широко используются для электроизоляции благодаря их высокой диэлектрической прочности и термостойкости. Однако недавние исследования [22] показали их недостаточную стабильность при высокой температуре для аэрокосмического применения. В работе [22] исследовано влияние волокон  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на термическую стабильность силоксанов. Была показана повышенная термостойкость при увеличении загрузки волокон. Повышенная термическая устойчивость обусловлена ограниченной подвижностью цепей, вызванной межфазными водородными связями.

Исследованы жидкие силоксановые каучуки, полученные отверждением по реакции присоединения гидрида кремния к винильным группам с использованием платинового катализатора [23]. Было изучено влияние каждого компонента на строение полимерных цепей. Показано, как небольшие изменения в составах полимеров влияют на реакционную способность и структуру полимерной сети (например, молярная масса между

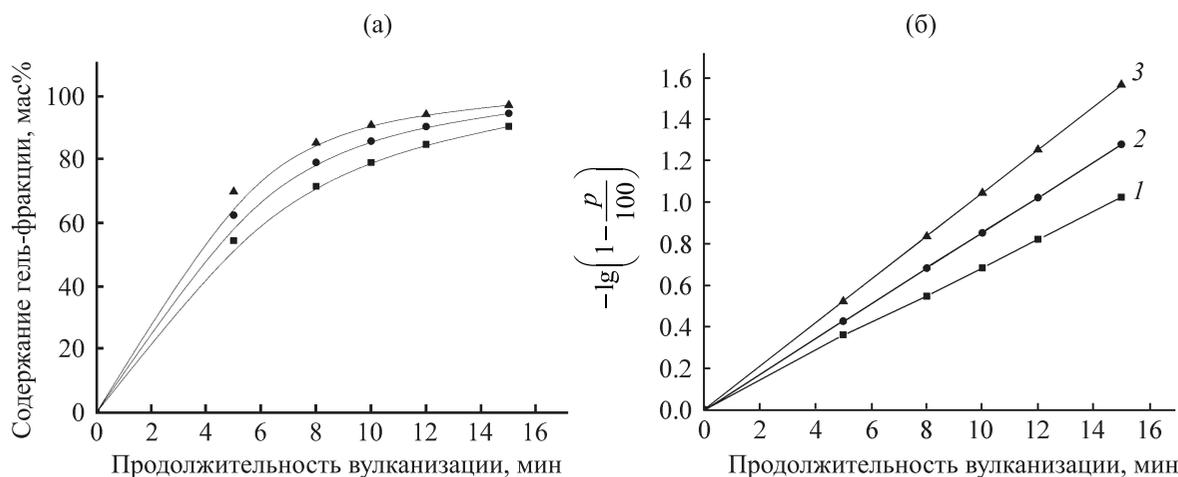


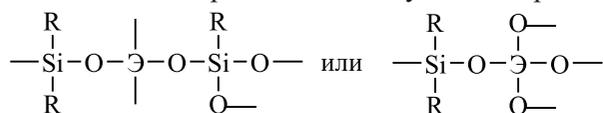
Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции от продолжительности вулканизации (а) и логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации (б) олигодиметилсилоксандиола, содержащего 3 мас% тетраэтоксисилана и 0.1 мас% диэтилдикаприлата олова, при температуре: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C.

поперечными связями) и, соответственно, на механические свойства полученного полимера (твёрдость, сопротивление разрыву, предел прочности при растяжении, сжатие). Была предложена наиболее выгодная структура олигомеров для получения армированных материалов с оптимальными механическими свойствам [24].

Борсилоксановые олигомеры могут быть использованы в качестве нового связующего материала для связывания эпоксидных смол и материалов, имеющих ненасыщенные группировки (фенильная и винильная группы) [25].

Низкомолекулярные жидкие олигосилоксандиолы содержат по концам макромолекул силанольные группы [1, 2]. По этим группам происходит их вулканизация или структурирование методом поликонденсации. Вулканизация олигосилоксандиолов осуществляется по схеме 1.

Схема 1 отражает лишь конечный результат низкотемпературной вулканизации олигосилоксандиолов. Реакция имеет ступенчатый характер, и при комнатной температуре сначала образуются растворимые полимеры [2]. Полимеры могут иметь разветвленные цепи молекул, которые в общем виде можно представить следующим образом:



Для структурирования олигодиметилсилоксандиолов используют тетраэтоксисилан  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , частично омыленные эфиры – этилсиликаты

(этилсиликат-40, этилсиликат-32 и др.), а качестве катализаторов вулканизации различные оловоорганические соединения – октоат олова, дибутилдилауринат олова, дибутилдиацетоксистаннат и др.

С целью определения оптимальных условий структурирования олигодиметилсилоксандиолов была изучена кинетика низкотемпературной вулканизации жидких олигодиметилсилоксандиолов и влияние различных катализаторов на скорость их химических превращений [26, 27]. В качестве структурирующих соединений были использованы тетраэтоксисилан, частично гидролизованный эфир – этилсиликат-40, а катализаторов – вышеприведенные оловоорганические соединения. На рис. 1а представлена зависимость содержания гель-фракции от продолжительности вулканизации олигодиметилсилоксандиола при различных и температурах, а на рис. 1б – логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации. Кинетика реакции описывается уравнением первого порядка (1).

$$-\lg\left(1 - \frac{p}{100}\right) = \frac{k_{\text{эф}}}{2.303} \cdot \tau. \quad (1)$$

Здесь  $p$  – содержание гель-фракции в отвержденных образцах, %;  $k_{\text{эф}}$  – эффективная константа скорости структурирования,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\tau$  – продолжительность структурирования, с.

В табл. 1 приведены эффективные константы скорости вулканизации при 20°C, рассчитанные по уравнению (1). Каталитическая активность оловосодержащих соединений увеличивается в ряду:

**Таблица 1.** Эффективные константы скорости при 20°C и энергии активации вулканизации олигодиметилсилоксандиола<sup>a</sup>

Отвердитель	$k_{эф} \times 10^3, \text{с}^{-1}$ при вулканизации с катализатором				$E,$ кДж/моль
	диэтилдикаприлат олова, 0.1 мас%	дибутилдикаприлат олова, 0.1 мас%	дибутилдилауринат олова, 0.1 мас%	октоат олова, 0.1 мас%	
Тетраэтоксисилан	2.62	2.13	1.76	1.02	21
Этилсиликат-40	3.34	2.72	1.87	1.14	17

<sup>a</sup> Здесь и далее ошибка в определении гель-фракции – 5–7%.

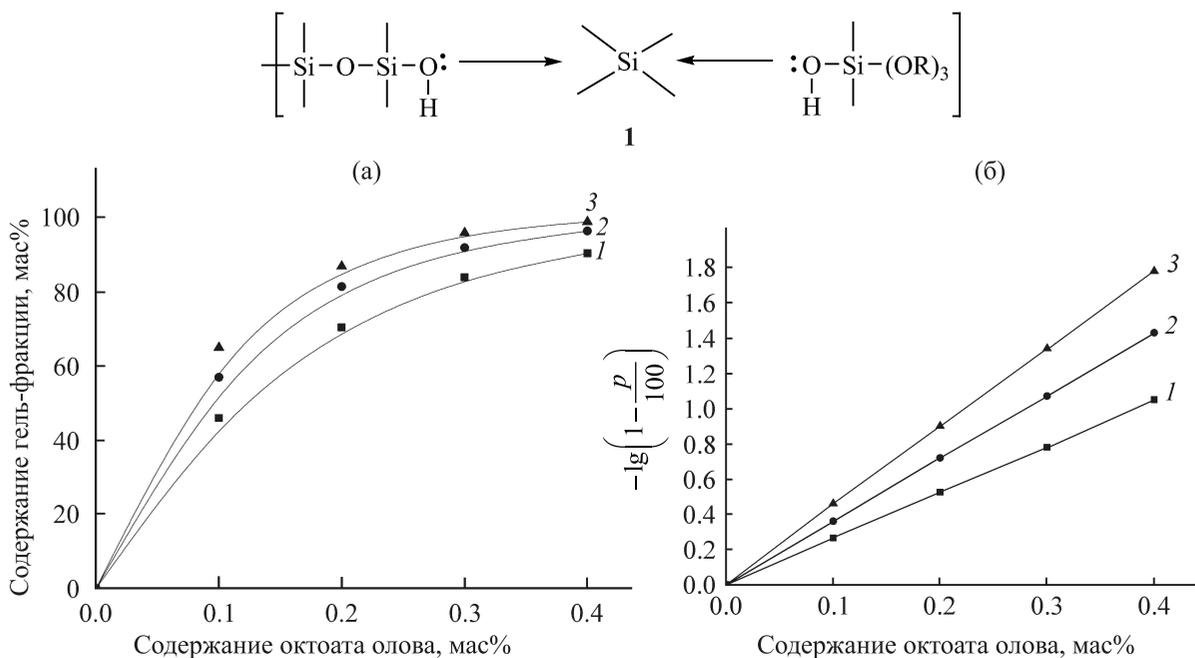
октоат олова < дибутилдилауринат олова < дибутилдикаприлат олова < диэтилдикаприлат олова.

Катализаторы, содержащие четырехвалентное олово, обладают большей каталитической активностью по сравнению с соединениями двухвалентного олова. Каталитическая активность соединений общей формулы  $R^1_2Sn(OCOR^2)_2$ , где  $R^1 = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ ;  $R^2 = OSOCH_3, OSOC_4H_9, OSOC_7H_{15}, OSOC_{17}H_{35}$ , увеличивается по мере уменьшения длины алкильного и ацильного радикала. Композиции, содержащие в качестве отвердителя этилсиликат-40, структурируются с большей скоростью по сравнению с композициями, содержащими тетраэтоксисилан.

В табл. 1 приведены энергии активации реакции низкотемпературной вулканизации олигодиметилсилоксандиолов. Как видно, энергии активи-

зации реакции невысоки, 17–21 кДж/моль, что связано с лабильностью оловоорганических катализаторов, которые реагируют со структурирующим силоксановым мономером с образованием станносилоксана [26], обладающего большей реакционной способностью по сравнению с отвердителями: этилсиликатом-40, тетраэтоксисиланом и др. [5]. Высокая реакционная способность станносилоксанов объясняется большей полярностью связей Sn–O и большой способностью олова к координации [6, 7, 27–29].

На основании данных [1, 30] можно полагать, что на первой стадии при смешении олигодиметилсилоксандиола со структурирующими агентами и оловоорганическим катализатором образуется промежуточный донорно-акцепторный комплекс **1**.



**Рис. 2.** Зависимость содержания гель-фракции при вулканизации олигодиметилсилоксандиола, содержащего 3 мас% тетраэтоксисилана, от количества катализатора – октоата олова (а) и логарифмические анаморфозы кинетических кривых реакции вулканизации олигодиметилсилоксандиола с различным содержанием октоата олова (б) при температурах: 1 – 20, 2 – 30, 3 – 40°C. Продолжительность вулканизации – 10 мин.

**Таблица 2.** Эффективные константы скорости и величины энергий активации олигодиметилсилоксандиола при 20°C и различных количествах катализатора

Отвердитель	Катализатор	Концентрация катализатора, мас%	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$	$E, кДж/моль$
Тетраэтоксисилан	Октоат олова	0.2	2.02	20
Тетраэтоксисилан	Октоат олова	0.3	3.00	20
Тетраэтоксисилан	Октоат олова	0.4	4.03	20
Этилсиликат-40	Октоат олова	0.2	2.26	19
Этилсиликат-40	Октоат олова	0.3	3.35	19
Этилсиликат-40	Октоат олова	0.4	4.51	19
Тетраэтоксисилан	Дибутилдилауринат олова	0.2	3.42	18
Тетраэтоксисилан	Дибутилдилауринат олова	0.3	5.47	18
Тетраэтоксисилан	Дибутилдилауринат олова	0.4	6.83	18
Этилсиликат-40	Дибутилдилауринат олова	0.2	3.63	17
Этилсиликат-40	Дибутилдилауринат олова	0.3	5.81	17
Этилсиликат-40	Дибутилдилауринат олова	0.4	7.26	16

По данным ИК спектроскопии [26], при смешении компонентов характеристическая полоса поглощения силанольной группы смещается от 3690 до 3300  $см^{-1}$ , что объясняется образованием донорно-акцепторного комплекса. Далее при вулканизации этот комплекс претерпевает перегруппировку с образованием вулканизированного силоксандиола. При этом выделяется спирт, регенерируется катализатор, а в ИК спектре исчезает полоса поглощения при 3300  $см^{-1}$ .

Первый порядок реакции по вулканизированному олигосилоксандиолу (гель-фракции) свидетельствует о том, что перегруппировка донорно-акцепторного комплекса является лимитирующей стадией реакции вулканизации олигодиметилсилоксандиолов.

На примере октоата и дибутилдилаурината олова было изучено влияние концентрации катализатора на процесс низкотемпературной вулканизации олигодиметилсилоксандиолов. На рис. 2а приведены зависимости содержания гель-фракции при вулканизации олигодиметилсилоксандиола при различных концентрациях катализатора и температурах.

Обнаружено, что с увеличением концентрации октоата олова в 4 раза содержание гель-фракции возрастает не более чем в 2 раза. Представленные на рис. 2б логарифмические анаморфозы кинетических кривых иллюстрируют первый порядок реакции по катализатору.

В табл. 2 представлены эффективные константы скорости вулканизации олигосилоксандиолов при различных концентрациях октоата и дибутил-

дилаурината олова и вычислены величины энергий активаций реакции. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что при увеличении концентрации катализаторов в 4 раза эффективные константы скорости также пропорционально возрастают, тогда как величины энергий активации остаются неизменными. Последнее указывает на то, что при увеличении количества оловоорганического катализатора механизм низкотемпературной вулканизации олигодиметилсилоксандиолов не меняется, а изменение скорости вулканизации, по-видимому, связано с возрастанием содержания в композиции переходного комплекса I.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод об определяющем влиянии на активность оловоорганического катализатора координационных свойств олова, тогда как алкильные и ацильные радикалы оказывают меньшее влияние.

Материалы с вулканизированным силоксановым покрытием обладают пониженной пожароопасностью [2, 26, 31–33]. Однако в ряде случаев огнестойкость и особенно физико-механические и эксплуатационные свойства материалов оказываются недостаточными. Для новых технологических процессов бывает недостаточна продолжительность стабильности силоксановых композиций при комнатной температуре. Была предложена каталитическая смесь для отверждения силоксановых каучуков, содержащая амины, диэтилдикаприлат и дибутилдилауринат олова и этилсиликат [34]. Смесь стабильна при длительном хранении, малотоксична и может быть использована для композиций холодного отверждения на основе силоксано-

Схема 2.

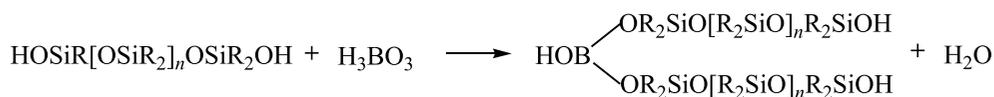
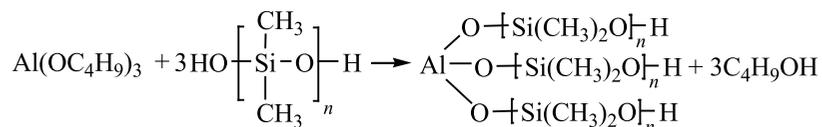


Схема 3.



вых каучуков в качестве термо- и морозостойких формовочных материалов, пропитывающих составов и покрытий.

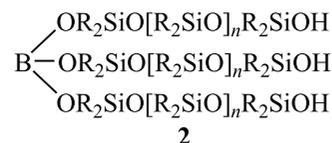
Огнезащитное покрытие разработано для противопожарной защиты кабельного хозяйства, несущих металлоконструкций, вентиляционных коробов, а также огнестойкой и влагозащитной отделки промышленных и строительных конструкций, в том числе на АЭС и ТЭС. Покрытие получали на основе композиции холодного поверхностно-объемного отверждения, содержащей низкомолекулярный силоксановый каучук, низкомолекулярные силаны, дибутилоловодиацетат, полифосфат аммония и технический пентаэритрит, аппретированные в определенных соотношениях [35].

Повысить защитные, физико-механические свойства вулканизированных силоксановых покрытий, а также продолжительность стабильности композиций можно путем введения в состав основных цепей молекул силоксанов неорганических элементов. Полученные высокомолекулярные соединения – полиэлементоорганические силиканы или полигетеросилоксаны, представляют значительный интерес как в теоретическом, так и в практическом отношении. При введении неорганических элементов в силоксановую цепь повышается огнестойкость и термостойкость полимеров, возрастает адгезия и аутогезия (полиборсилоксаны), снижается истираемость (полиалюмосилоксаны), повышается негорючесть (при введении фосфора), появляется инсектицидное и бактерицидное действие (при введении мышьяка).

Взаимодействием олигодиметилсилоксандиолов с мелкоизмельченной борной кислотой при 120°C были получены борсилоксановые олигомеры в течение 3 ч [36]. Взаимодействие протекает по схеме 2.

За счет электрофильного бора и силанольного кислорода сначала образуются координационные

соединения [36–38], активирующие гетероконденсацию, с образованием олигомеров типа 2.



Модификация олигосилоксандиолов соединениями бора приводит к существенному изменению свойств вулканизированных силоксановых покрытий. При этом даже небольшие количества бора (~1 мас%) значительно повышают адгезию силоксановых покрытий к различным материалам. Специфические свойства вулканизированных борсилоксановых покрытий объясняются образованием надмолекулярных структур за счет координационных связей бора [39, 40].

Алюмосилоксановые олигомеры были получены по реакции олигодиметилсилоксандиолов с бутилатом алюминия с отщеплением молекулы спирта (схема 3) [3, 38–43].

При получении олигоалюмосилоксанов была определена средняя вискозиметрическая молекулярная масса (21500), которую рассчитывали по уравнению Королева (2) [41, 42].

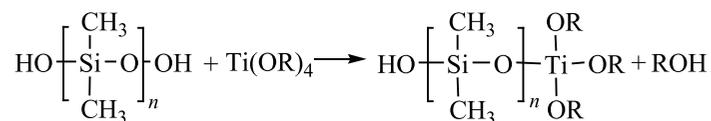
$$[\eta] = 2.15 \times 10^{-4} M^{0.65}, \quad (2)$$

Здесь  $[\eta]$  – характеристическая вязкость,  $M$  – средняя вискозиметрическая молекулярная масса.

По данным элементного анализа, содержание алюминия в олигомере составляет 0.079%, расчетное содержание – 0.0782%. Основываясь на средней вискозиметрической молекулярной массе среднечисленное количество элементарных звеньев в молекулах составило 290.

Методом ИК спектроскопии проведено исследование полученного алюмосилоксанового олигомера. Анализ ИК спектров олигомера показал наличие широкой полосы поглощения в интервале

Схема 4.



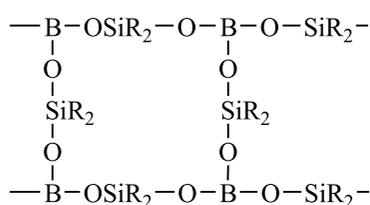
1050–1060  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей группировкам  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ , что согласуется с данными более ранних работ [43, 44]. В ИК спектрах имеется также полоса поглощения при 946  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям ОН-группы [44].

Для получения титансилоксановых олигомеров в жидкий низкомолекулярный олигосилоксандиол вводили эквимольное количество тетраалкоксититана [45]. В качестве эфиров *орто*-титановой кислоты были использованы тетраэтоксититан, тетрапропоксититан и тетрабутоксититан. В работах [45–49] было показано, что при конденсации олигодиметилсилоксандиолов с эфирами *орто*-титановой кислоты количество вступивших алкоксигрупп регулируется соотношением реагентов. Так, при эквимольном соотношении реагентов реакция проходит по схеме 4 [48].

Выделяющиеся в процессе реакции спирты и толуол отгоняются в виде азеотропной смеси. Полученные титандиметилсилоксановые олигомеры представляют собой вязкие жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях.

Структурирование борсилоксановых, алюмосилоксановых и титансилоксановых олигомеров было изучено в работе [36]. Жидкие олигомеры стабильны при комнатной и повышенной температурах (130–160°C) и структурируются без использования специальных структурирующих соединений.

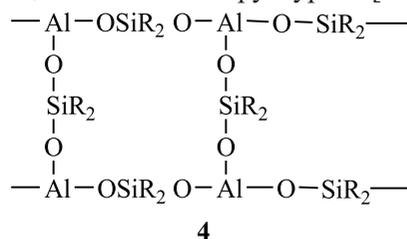
Структурирование борсилоксановых олигомеров протекает с участием концевых гидроксильных групп с выделением воды. Об этом свидетельствует полоса поглощения при 1590  $\text{cm}^{-1}$  в ИК спектрах структурированных при 130°C борсилоксановых пленок, соответствующая инкапсулированной воде, причем при гетероконденсации образуется циклосетчатая структура 3 [49].



3

Проведено исследование структурированных пленок на основе борсилоксановых олигомеров методом ИК спектроскопии [38]. Анализ полученных спектров показал наличие характеристических полос поглощения в области 1340  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих группировкам  $-\text{Si}-\text{O}-$ . Этих частот нет ни в спектре вулканизированного олигодиметилсилоксандиола, ни в спектре борной кислоты. Это свидетельствует о том, что при получении борсилоксановых олигомеров бор входит в силоксановую цепь. Анализ структурированных пленок на присутствие в них бора [50] показал, что в них содержится 4.95 мас% бора.

Структурирование алюмосилоксановых олигомеров проводили при 200°C. С увеличением продолжительности процесса поликонденсации идет с участием концевых гидроксильных групп с образованием циклосетчатой структуры 4 [51, 42].

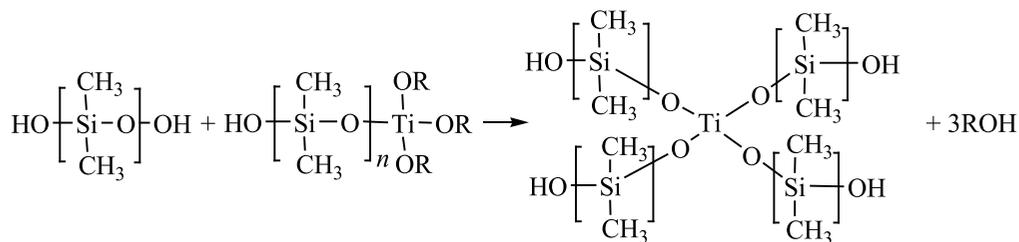


4

**Таблица 3.** Эффективные константы скорости структурирования элементосилоксановых олигомеров и величины энергий активации реакции

$T, ^\circ\text{C}$	$k_{\text{эф}} \times 10^3, \text{c}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
Борсилоксановый олигомер		
130	0.951	91
140	3.01	
150	8.86	
Алюмосилоксановый олигомер		
180	0.890	40
190	1.12	
200	1.40	
Титансилоксановый олигомер		
150	1.45	69
160	2.28	
170	3.51	
180	5.30	

Схема 5.

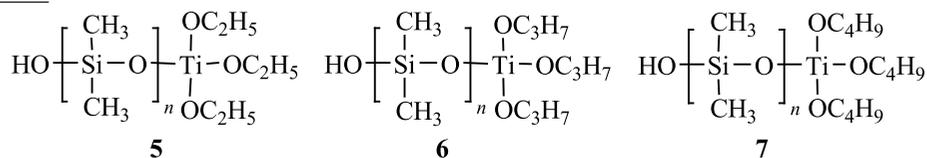


В ИК спектрах структурированного алюмосилоксанового олигомера **4** присутствует широкая полоса поглощения в интервале 1050–1060 см<sup>-1</sup>, соответствующая группировкам Si–O–Al, однако полоса поглощения в области 946 см<sup>-1</sup> отсутствует, что указывает на протекание процесса структурирования по гидроксильным группам [42].

Структурирование титандиметилсилоксановых олигомеров происходит в результате их конденсации при повышенных температурах с выделением соответствующих спиртов, причем остаток *орто*-титановой кислоты входит в состав пространственной сетки структурированного олигодиметилсилоксана в соответствии со схемой 5.

При структурировании титандиметилсилоксановых олигомеров были получены эластичные вулканизованные полимеры, в ИК спектрах которых присутствуют полосы поглощения в области 979–980 см<sup>-1</sup>. Указанные полосы относятся к валентным колебаниям связей Ti–O–Si [48, 50].

Изучение кинетики реакций структурирования полученных элементосилоксановых олигомеров в интервале температур 130–180°C показало, что



Высокое содержание гель-фракции достигается при продолжительности структурирования титансилоксановых олигомеров за 12.5–15 мин и температурах 170–180°C. С увеличением молекулярной массы тетраалкоксититана, взятого для конденсации с олигодиметилсилоксандиолом, величины эффективных констант скорости структурирования снижаются, а значения энергий активации возрастают [48].

Одним из методов введения в молекулы вулканизованных полидиметилсилоксанов атомов

они описываются кинетическим уравнением первого порядка (1) [37, 41, 47]. В табл. 3 приведены эффективные константы скорости структурирования борсилоксановых, алюмосилоксановых и титансилоксановых олигомеров, а также значения энергий активации реакции.

Структурирование борсилоксановых олигомеров осуществляли при температурах 130, 140, 150 и 160°C. Проведенные исследования показали, что для эффективного структурирования необходимы повышенные температуры – 150–160°C.

Структурирование олигоалюмосилоксанов Al{[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>290</sub>OH}<sub>3</sub> проходит при температурах 180–200°C. Эффективные константы скорости структурирования даже при высоких температурах невелики, поэтому высокое содержание гель-фракции в олигомере достигается при продолжительности реакции 30–50 мин [41].

Структурирование титансилоксановых олигомеров, полученных с использованием тетраэтоксититана (**5**), тетрапропоксититана (**6**) и тетрабутоксититана (**7**), проводили при температурах 150, 160, 170 и 180°C.

бора и титана является структурирование жидких олигодиметилсилоксандиолов триалкоксититанборатами. Последние могут быть легко получены при взаимодействии борной кислоты с эфирами *орто*-титановой кислоты при комнатной температуре по схеме 6 [51, 52].

Для структурирования жидких олигодиметилсилоксандиолов использовали триэтоксититанборат, трипропоксититанборат, трипропоксититанборат, трибутоксититанборат. Композиции готовили путем смешения жидких олигодиметил-

Схема 6.

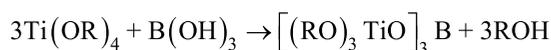
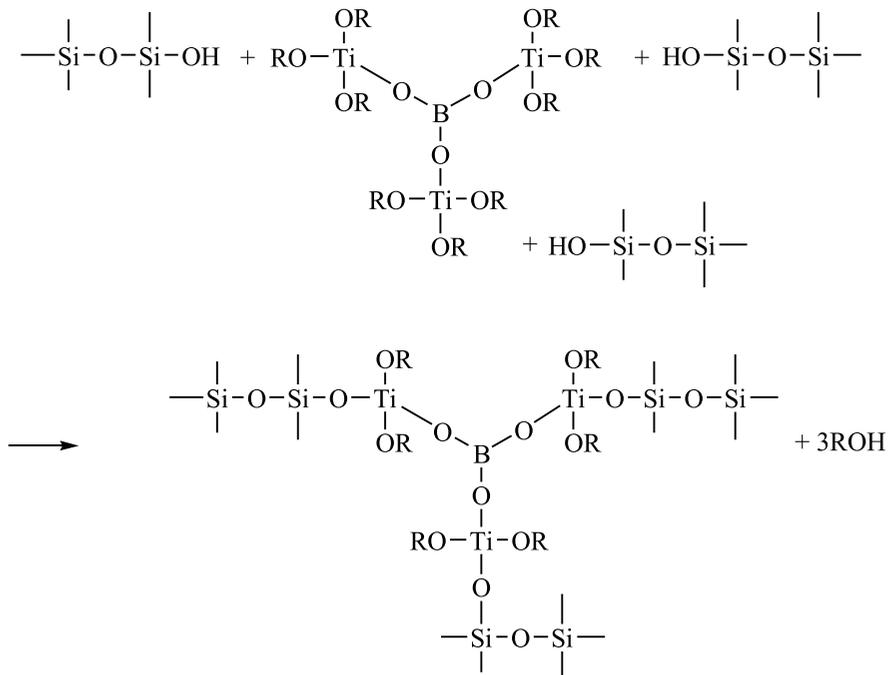


Схема 7.



силоксандиолов, триалкоксититанборатов и, при необходимости, этилсиликата-40 до образования гомогенной массы. Структурирование композиций осуществлялось при температурах 130–160°C и приводило к получению вулканизованного полисилоксана в соответствии со схемой 7.

Процесс структурирования имеет ступенчатый характер и при увеличении температуры и продолжительности отверждения оставшиеся OR-группы у атомов титана также участвуют в структурировании.

В ИК спектрах гель-фракции, полученной структурированием олигодиметилсилоксандиолов триэтоксититанборатом, трипропоксититанборатом, триизопропоксититанборатом и трибутоксититанборатом, присутствуют новые полосы поглощения в области 978–980  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей Ti–O–Si [51], а также характеристические полосы поглощения при 1340  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие группировке Si–O–B, которых нет в спектрах триалкоксититанборатов. Это свидетельствует о том, что при структурировании олигодиметилсилоксандиолов триалкоксититанборатами последние при конденсации входят в силоксановую цепь.

По содержанию гель-фракции была изучена кинетика структурирования жидких олигодиметилсилоксандиолов триалкоксититанборатами и показано, что реакция при температурах 130, 140, 150 и 160°C описывается кинетическим уравнением первого порядка. По своей каталитической активности при структурировании триалкоксититанбораты располагаются в следующий ряд: триэтоксититанборат > трипропоксититанборат ~ триизопропоксититанборат > трибутоксититанборат. По-видимому, каталитическая активность триалкоксититанборатов связана с содержанием в их молекулах атомов бора и титана, обладающих высокими координационными свойствами [52].

Данные табл. 4 показывают, что с увеличением молекулярной массы триалкоксититанбората величины энергий активации структурирования олигодиметилсилоксандиолов закономерно возрастают.

Другим методом модификации олигосилоксандиолов является введение в вулканизованные олигодиметилсилоксандиолы атомов титана и ванадия при использовании триалкоксититанванадатов. Для структурирования были взяты три-



**Таблица 6.** Эффективные константы скорости структурирования борсилоксанового олигомера, содержащего 0.5 мас% металлофталоцианина и величины энергий активации реакции

Металлофталоцианин	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$				$E, кДж/моль$
	130°C	140°C	150°C	160°C	
Sn(II)Pc	24.6	35.8	51.1	70.8	52
Co(II)Pc	19.2	29.0	42.9	62.3	57
Fe(II)Pc	16.0	25.0	38.3	57.6	62
Cu(II)Pc	13.9	22.2	34.7	53.2	65

жидкого олигодиметилсилоксандиола триэтокси-, трипропокси- и трибутоксититанванадатом, введенными в количестве 5 мас%, появляются новые полосы поглощения в области 978–980  $см^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям связей Ti–O–Si [50]. Однако в гель-фракциях, полученных структурированием триалкоксититанванадатами, отсутствуют полосы поглощения с частотой 909 и 876  $см^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей V–O–Si [7, 44]. Это согласуется со строением вулканизатов, полученных структурированием олигодиметилсилоксандиолов триалкоксититанванадатами, представленным на схеме 9.

Изучение кинетики структурирования показало, что при температурах 130, 140, 150 и 160°C реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка [53].

Каталитическая активность триалкоксититанванадатов связана с содержанием в их молекулах атомов титана, обладающего высокими координационными свойствами. В табл. 5 приведены величины энергий активации структурирования олигодиметилсилоксандиолов, содержащих 5 мас% триалкоксититанванадатов. Эти данные показывают, что с увеличением молекулярной массы триалкоксититанванадата и олигодиметилсилоксандиола величины энергий активации возрастают незначительно.

Продолжительность процесса структурирования элементосилоксановых олигомеров может быть снижена путем подбора соответствующих катализаторов. Предварительные опыты показали, что обычно применяемые для холодной вулканизации олигодиметилсилоксандиолов оловоорганические катализаторы недостаточно эффективны при отверждении олигоэлементосилоксанов. Наиболее эффективными катализаторами оказались фталоцианины олова(II), кобальта(II), железа(II), меди(II) [54–56].

Фталоцианин (тетраазатетрабензопорфин) – макрогетероциклическое соединение, состоящее из фрагментов изоиндола, связанных *мезо*-атомами азота. Молекула фталоцианина является многоконтурной сопряженной системой. Вследствие наличия двух атомов водорода групп C=NH в молекуле фталоцианин является слабой двухосновой кислотой и образует комплексы почти со всеми металлами периодической системы.

Металлофталоцианины отличаются высокой химической и термической устойчивостью. Они используются в качестве красителей, полупроводников, в электрографии, при создании солнечных батарей, а также являются эффективными катализаторами сероочистки (комплексы с Fe, Co, Mn и др.), окисления органических соединений, некоторых электрохимических процессов и ряда фотохимических процессов (например, преобразования солнечной энергии). Некоторые из них применяют в медицине для фотодиагностики и фототерапии раковых заболеваний [11].

Для металлокомплексов фталоцианина (Zn, Co, Fe и др.) характерна реакция экстраординации, т. е. координация стабильной плоской частицей комплекса дополнительных лигандов, заполняющих координационные места во внутренней координационной сфере металла с образованием экстракомплексов [57]. В техническом катализе явление экстраординации выступает в качестве основного в ходе каталитических реакций передачи цепи на мономер в реакциях полимеризации. Включение фталоцианинов в структуру полимера в процессе полимеризации позволяет получать эффективные катализаторы, отличающиеся высокой стабильностью [11].

Металлофталоцианины были получены сплавлением фталонитрила с хлоридами Sn(II), Co(II), Fe(II), Cu(II) [58]. Композиции готовили путем смешения элементосилоксанового олигомера и катализатора до образования гомогенной массы.

**Таблица 7.** Эффективные константы скорости структурирования алюмосилоксанового олигомера, содержащего 0.5 мас% металлофталоцианина, и величины энергий активации реакции

Металлофталоцианин	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$			$E, кДж/моль$
	180°C	190°C	200°C	
Sn(II)Pc	4.36	4.87	5.62	26
Co(II)Pc	2.97	3.57	4.25	32
Fe(II)Pc	2.84	3.18	3.89	34
Cu(II)Pc	2.50	3.06	3.71	35

**Таблица 8.** Эффективные константы скорости структурирования титансилоксановых олигомеров, содержащих 0.5% металлофталоцианина, и величины энергий активации реакции

Металлофталоцианин	$k_{эф} \times 10^3, c^{-1}$				$E, кДж/моль$
	150°C	160°C	170°C	180°C	
Олигомер 5					
Sn(II)Pc	9.65	12.8	16.8	21.7	43
Co(II)Pc	7.88	11.0	15.1	20.5	51
Fe(II)Pc	6.93	9.94	14.0	19.5	55
Cu(II)Pc	5.99	8.70	12.4	18.1	57
Олигомер 6					
Sn(II)Pc	8.7	11.7	15.5	20.8	45
Co(II)Pc	7.15	10.1	14.0	19.1	52
Fe(II)Pc	6.44	9.30	13.2	18.5	56
Cu(II)Pc	5.61	8.21	11.8	16.7	58
Олигомер 7					
Sn(II)Pc	7.73	10.5	14.1	18.7	47
Co(II)Pc	6.30	9.10	12.7	17.4	53
Fe(II)Pc	5.31	7.72	11.0	15.5	57
Cu(II)Pc	4.94	7.32	10.7	15.3	60

В табл. 6–8 приведены величины эффективных констант скорости структурирования борсилоксанового, титансилоксанового и алюмосилоксанового олигомеров, содержащих 0.5 мас% металлофталоцианина, рассчитанные по уравнению первого порядка (1), и значения энергий активации реакции. Сравнение данных таблиц показывает, что введение металлофталоцианинов в олигомеры приводит к возрастанию эффективных констант скорости структурирования и снижению величин энергий активации.

По каталитической активности при структурировании олигомеров металлофталоцианины располагаются в следующий ряд: Sn(II)Pc > Co(II)Pc > Fe(II)Pc > Cu(II)Pc, где Pc – фталоцианин.

Каталитическая активность металлофталоцианинов объясняется большой способностью к координации металлов переменной валентности. Наиболее эффективным катализатором при структурировании олигомеров является фталоцианин олова(II) из-за большей способности олова к коор-

динации [59, 60]. Так, борсилоксановый олигомер, содержащий 0.5 мас% фталоцианина олова, при 150–160°C эффективно структурируется в течение 1 мин (содержание гель-фракции более 95%).

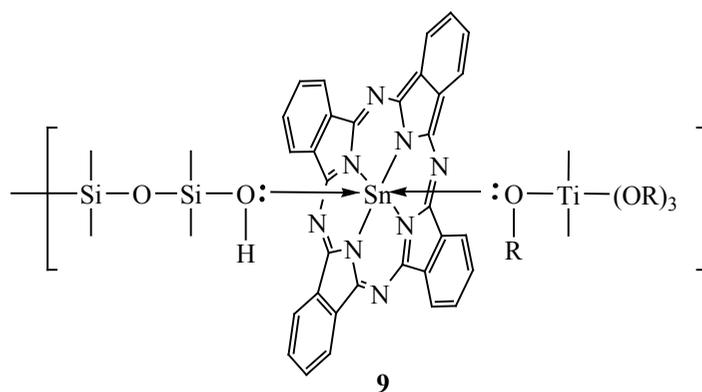
Экспериментальные данные показали, что введение металлофталоцианинов в элементосилоксановые олигомеры существенно снижает величины энергий активации реакции структурирования олигомеров. Это указывает на изменение механизма реакции в присутствии этих катализаторов. По-видимому, при смешении алюмосилоксанового и борсилоксанового олигомеров с металлофталоцианином образуются металлокомплексы с участием концевых гидроксильных групп. В случае структурирования титансилоксановых олигомеров за счет экстраординации возможно образование комплексов типа 9 по аналогии со структурированием олигодиметилсилоксандиолов эфирами орто-титановой кислоты или эфирами орто-кремниевой кислоты [54].

**Таблица 9.** Свойства материалов с вулканизованными покрытиями на основе олигодиметилсилоксандиола

Свойства материала	Величина показателя		
	борсилоксановое покрытие	алюмосилоксановое покрытие	титансилоксановое покрытие
Воспламеняемость, с	48	59	62
Истираемость, г/кВт·ч	39.5	50	45
Прочность связи покрытия с основой, Н/см	12.3	9.0	12.5
Водонепроницаемость, ч	24	24	48
Масса 1 м <sup>2</sup> , г	230	235	233

**Таблица 10.** Свойства материалов на основе олигодиметилсилоксандиола с вулканизованными покрытиями в присутствии 0.5% фталоцианина олова

Свойства материала	Величина показателя		
	борсилоксановое покрытие	алюмосилоксановое покрытие	титансилоксановое покрытие
Воспламеняемость, с	78	92	95
Истираемость, г/кВт·ч	37	26	35
Прочность связи покрытия с основой, Н/см	14.5	13	12.5
Водонепроницаемость, ч	48	72	48
Масса 1 м <sup>2</sup> , г	238	245	250



Проведенное исследование позволяет сделать заключение о влиянии на каталитическую активность металлофталоцианинов природы центрального иона металла. Использование в качестве катализаторов структурирования металлофталоцианинов позволяет получать силоксановые композиции, стабильные при комнатной температуре, что представляет большой интерес из-за возможности осуществления непрерывного технологического процесса производства текстильных защитных материалов с отвержденным силоксановым покрытием [61–63].

Свойства текстильных защитных материалов с вулканизованными покрытиями на основе элементосилоксановых олигомеров были изучены в

работах [31, 51, 61–65]. В качестве катализатора структурирования олигомеров использовался фталоцианин олова (табл. 9–11).

В отсутствие неорганических элементов продолжительность стабильности композиции при комнатной температуре составляла 15 мин, воспламеняемость капроновой ткани – 25 с, а истираемость 490 г/кВт·ч. Введение в состав основных цепей молекул силоксанов неорганических элементов приводит к увеличению адгезии к материалам, снижается истираемость и повышается огнестойкость материалов.

Данные табл. 9–11 показывают, что материалы на основе элементосилоксановых олигомеров обладают значительной устойчивостью к воспла-

**Таблица 11.** Свойства материалов с вулканизованным элементосилоксановым покрытием (на 100 мас. частей олигодиметилсилоксандиола 10 мас. частей триэтоксититанбората или триэтоксититанванадата)

Свойства материалов	Триэтоксититанборат	Триэтоксититанванадат
Воспламеняемость материалов, с	120	115
Устойчивость к истиранию, г/кВт·ч	60	50
Прочность связи покрытия тканью, Н/см	11	8,9
Жесткость, сН	89	82

менению, небольшой жесткостью, высокими физико-механическими свойствами. Наибольшей устойчивостью к действию открытого пламени обладают материалы с элементосилоксановым покрытием, полученным при структурировании олигодиметилсилоксандиолов триалкоксититанборатами и триалкоксититанванадатами (табл. 11).

Таким образом, введение в состав основных цепей молекул олигосилоксандиолов и олигоэлементосилоксандиолов, широко используемых в различных отраслях промышленности, неорганических элементов позволяет существенно повысить защитные и физико-механические свойства вулканизованных элементосилоксановых покрытий. Эффективными катализаторами структурирования олигоэлементосилоксандиолов являются металлофталоцианины. Использование их в качестве катализаторов позволяет получать силоксановые композиции, стабильные при комнатной температуре, что представляет большой интерес в связи с возможностью осуществления непрерывного технологического процесса производства текстильных защитных материалов с отвержденным силоксановым покрытием.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-13-50218/19).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.
2. Шмидбауэр Г. // Усп. хим. 1966. Т. 35. № 12. С. 2204.
3. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука, 1968. С. 615.
4. Гофманн В. Вулканизация и вулканизирующие агенты. Л.: Химия. 1968. С. 367.
5. Новиков А.С., Нудельман З.Н. // Каучук и резина. 1960. № 12. С. 3.
6. Nagy J., Borbely-Kuszman A. // Period. Polytechn. Chem. Eng. 1966. Vol. 10. N 12. P. 365.
7. Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я. Кремнеэлементоорганические соединения. М: Химия, 1966. 544 с.
8. Березин Б.Д., Ениколопов Н.С. Металлопорфирины. М: Наука, 1988. С. 115.
9. Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами. М: Наука, 1982. 168 с.
10. Симонов А.Д., Кайер Н.П., Кундо Н.Н., Мамаева Е.К., Глазнева Г.В. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 4. С. 988.
11. Шапошиников Г.П., Кулинич В.П., Майзлин В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд, 2012. С. 412.
12. Андрианов К.А., Ермакова М.Н. // Изв. АН СССР, ОХН. 1962. № 9. С. 1577.
13. Брик М.Т., Филь Т.И., Натансон Э.Л. // Укр. хим. ж. 1971. Т. 37. № 8. С. 843.
14. Манилян М.Г., Баделян С.Б. // Арм. хим. ж. 1969. Т. 22. № 10. С. 94.
15. Seethapathy S., Gorecki T. // Analytica Chimica. 2012. Vol. 750. P. 48. doi 10.1016/j.aca.2012.05.004
16. Пат. 2516298 (2014). РФ // Б. И. 2014. № 14.
17. Пат. 2486218 (2008). РФ // Б. И. 2013. № 18.
18. Пат. 2475509 (2011). РФ // Б. И. 2013. № 5.
19. Пат. 2505569 (2012). РФ // Б. И. 2014. № 3.
20. Пат. 2493186 (2012). РФ // Б. И. 2013. № 26.
21. Пат. 2503695 (2011). РФ // Б. И. 2014. № 1.
22. Yao Y., Lu G-Q., Boroyevich D., Ngo K.D.T. // Polymer. 2014. Vol. 55. N 16. P. 4232. doi 10.1016/j.polymer.2014.05.044
23. Delebecq E., Ganachaub F. // Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 3340. doi 10.1021/am300502r
24. Delebecq E., Hermeline N., Flers A., Ganachaub F. // Appl. Mater. Interfaces. 2012. Vol. 4. P. 3353. doi 10.1021/am300503j
25. Zhao X., Zang C., Sun Y., Liu K., Wen Y., Jiao Q. // J. Mater. Sci. 2018. Vol. 53. P. 1167. doi 10.1007/s10853-017-1589-1
26. Хелевина О.Г., Пухова Е.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 1. С. 141; Khelevina O.G., Pukhova E.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2011 Vol. 84. N 1. P. 142. doi 10.1134/S1070427211010253
27. Хелевина О.Г., Малясова А.С. // Изв. вузов. Сер хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 74.
28. Schmidbaur H. Hussek H. // J. Organomet. Chem. 1963. Vol. 1. P. 244. doi 10.1016/S0022-328X(00)85493-5

29. *Schmidbaur H., Hussek H.* // *J. Organomet. Chem.* 1963. Vol. 1. P. 257. doi 10.1016/S0022-328X(00)85494-7
30. *Нудельман З.Н.* // Химия и практическое применение кремнеорганических соединений. Труды конференции. М.: АН СССР, 1961. Вып. 6. С. 210.
31. *Тимофеева С.В., Осипов А.Е., Хелевина О.Г.* // *Пожаровзрывобезопасность.* 2009. Т. 18. № 5. С. 25.
32. *Тимофеева С.В., Пухова Е.И., Осипов А.Е., Хелевина О.Г.* // *Пожаровзрывобезопасность.* 2010. Т. 19. № 3. С. 27.
33. Пат. 2203993 (2001). РФ // Б. И. 2003. № 14.
34. Пат. № 242460 (2011). РФ // Б. И. 2011. № 20.
35. Пат. 2492201 (2012). РФ // Б. И. 2013. № 25.
36. *Хелевина О.Г.* // *Каучук и резина.* 2013. № 5. С. 28.
37. *Хелевина О.Г.* // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. Вып. 2. С. 288; *Khelevina O.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. N 2. P. 277. doi 10.1134/S1070427212020218
38. *Лобков В.Д., Клебанский А.Л., Коган Э.В.* // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим.* 1965. № 1. С. 114.
39. *Груббер В.Н., Клебанский А.Л., Дегтева Т.Г., Кузминский А.С., Михайлова Т.А., Кузмина Е.В.* // *Высокомо- мол. соед.* 1965. Т. 7. № 3. С. 462.
40. *Королев А.Я., Андрианов К.А., Утешева А.С., Введенская Т.Е.* // *Докл. АН СССР.* 1953. Т. 89. № 1. С. 65.
41. *Хелевина О.Г., Малясова А.С., Ишуткина М.В.* // *ЖПХ.* 2013. Т. 86. Вып. 2. С. 155; *Khelevina O.G., Malyasova A.S., Ishutkina M.V.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. Vol. 86. N 2. P. 141. doi 10.1134/S107042721302002X
42. *Андрианов К.А., Гашишкова Н.П., Аснович Э.З.* // *Изв. АН СССР, ОХН.* 1960. № 5. С. 957.
43. *Нудельман З.Н., Андрианов К.А., Кудрявицкая Г.В.* // *Высокомо- мол. соед.* 1962. Т. 4. № 3. С. 440.
44. *Андрианов К.А., Жданов А.А.* // *Докл. АН СССР.* 1961. Т. 138. № 3. С. 361.
45. *Андрианов К.А.* // *Матер. Конф. «Производство и применение кремнийорганических соединений».* 1964. Сб. 1. С. 3.
46. *Андрианов К.А., Сипягина М.А.* // *Изв. АН СССР, ОХН.* 1962. № 8. С. 1392.
47. *Хелевина О.Г., Малясова А.С.* // *Рос. хим. ж.* 2014. Т. 58. № 3–4. С. 69.
48. *Хелевина О.Г., Малясова А.С.* // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. Вып. 4. С. 488; *Khelevina O.G., Malyasova A.S.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 4. P. 480. doi 10.1134/S10704272140400144
49. *Vale R.L.* // *J. Chem. Soc.* 1960. N 12. P. 2252.
50. *Андрианов К.А., Курашева Н.А., Лаврухин В.Д., Кутейникова Л.И.* // *Высокомо- мол. соед. (А).* 1972. Т. 14. № 11. С. 2450.
51. *Хелевина О.Г.* // *ЖПХ.* 2012. Т. 85. Вып. 7. С. 1171; *Khelevina O.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. N. 7. P. 1142. doi 10.1134/S1070427212070270
52. *Филд Р., Коув П.* *Органическая химия титана.* М.: Мир, 1969. С. 180.
53. *Хелевина О.Г., Малясова А.С.* // *Рос. хим. ж.* 2015. Т. 59. № 4. С. 108.
54. *Хелевина О.Г.* // *ЖПХ.* 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1903; *Khelevina O.G.* // *Russ. J. Appl. Chem.* 2011. Vol. 84. N 11. P. 1988. doi 10.1134/S1070427211110267
55. *Малясова А.С., Ишуткина М.В., Хелевина О.Г., Майзлиш В.Е.* // *Макрогетероциклы.* 2012. Т. 5. № 2. С. 166. doi 10.6060/mhc2012.120574k
56. *Хелевина О.Г., Малясова А.С., Койфман О.И.* // *Рос. хим. ж.* 2014. Т. 58. № 5–6. С. 42.
57. *Березин Б.Д., Койфман О.И.* // *Усп. хим.* 1980. Т. 49. № 12. С. 2389.
58. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry / Eds H.J. Emeleus, A.J. Sharpe.* New York; London: Acad. Press, 1965. Vol. 7. P. 28.
59. *Стужин П.А., Хелевина О.Г.* *Успехи химии порфиринов.* СПб: СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 150.
60. *Березин Б.Д.* *Координационная химия порфиринов и фталоцианина.* М.: Наука, 1978. 280 с.
61. *Тимофеева С.В., Осипов А.Е., Хелевина О.Г.* // *Пожаровзрывобезопасность.* 2010. Т. 19. № 6. С. 19.
62. Пат. 2458090 (2011). РФ // Б. И. 2012. № 22.
63. Пат. 2490288 (2012). РФ // Б. И. 2013. № 23.
64. Пат. 2678015 (2018). РФ // Б. И. 2019. № 3.
65. Пат. 2460751 (2011). РФ // Б. И. 2012. № 25.

## Cross-Linking of Oligosiloxanediols and Element-Oligosiloxane Diols. Properties of Materials on Their Basis

O. G. Khelevina\*, A. S. Malyasova, and O. I. Koifman

*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*  
e-mail: [helevina@yandex.ru](mailto:helevina@yandex.ru)

Received April 20, 2020; revised April 20, 2020; accepted April 28, 2020

The review presents theoretical and experimental data on the synthesis, properties and industrial use of oligosiloxane diols and element-oligosiloxane diols. The processes of their structuring, the effect of catalysts for structuring and introducing inorganic elements into the main chains of the siloxane molecules on the protective and physico-mechanical properties of vulcanized element-siloxane coatings are discussed.

**Keywords:** siloxane diols, cross-linking, catalysts