

УДК 541.64:547.128¹

ПОЛИМЕТАЛЛООРГАНОСИЛОКСАНЫ КАК ОТРАЖЕНИЕ ЭТАПОВ РАЗВИТИЯ ВЫСОКИХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИИ СИЛИКОНОВ

© 2023 г. О. А. Серенко^{а,*}

^аИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, Россия

*e-mail: o_serenko@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 09.04.2023 г.

После доработки 27.06.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Обзор посвящен анализу областей практического применения олигомерных и полимерных металлоорганосилоксанов в качестве покрытий пониженной пожароопасности, антифрикционных и термостойких покрытий, материалов с высоким показателем преломления, защитных покрытий для космической техники, а также функциональных разветвленных олигомеров, как наиболее универсальных металлоорганосилоксановых синтонов, для самых разнообразных сфер использования.

DOI: 10.31857/S2308114723700413, EDN: GDVDSJ

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганосилоксаны – класс элементоорганических соединений, содержащих в структуре молекул силоксановые (Si–O) и металлосилоксановые (Si–O–Mt, здесь Mt – атом металла) связи. Представители этого класса включают как индивидуальные, так и полимерные металлоорганосилоксаны. Как и для многих классов силиконов, металлоорганосилоксаны вначале нашли практическое применение и только потом, значительно позже, получили соответствующее научное сопровождение. Такое положение связано со спецификой их использования в составе термостойких связующих для стеклопластиков, клеев, лаков и эмалей. По мере развития синтетических подходов по контролю структуры, новые практические применения все больше сдвигались от перечисленных массовых областей использования к более продвинутым, таким как создание новых каталитических систем, молекулярных наполнителей и нанокомпозитов.

Синтезу и исследованию структуры, свойств металлоорганосилоксанов, включая каркасные металлоорганосилоксаны, посвящено множество обзоров и обобщений, но содержательная часть мало изменилась после монографии, написанной А.А. Ждановым совместно с М.М. Левицким [1]. Более поздним обобщением не хватало аналитичности [2–6]. В качестве основного практического применения в этих работах фигурирует катализ различных процессов органического синтеза (полимеризация олефинов, конверсия галогенуглеводородов, эпоксицирование, окисление углево-

дородов и т.д.) [3, 4], что, в общем-то, до появления функциональных металлосилоксановых олигомеров носило весьма условный характер и так и не было использовано ни в одном реальном процессе. Результаты исследований магнитных свойств металлоорганосилоксанов, позволяющих рассматривать их как перспективный класс соединений для создания молекулярных магнетиков на их основе, также не появились, несмотря на большие надежды, возлагавшиеся авторами ряда публикаций, включая упомянутые выше обобщения [2, 3].

Настоящий обзор посвящен анализу областей практического применения олигомерных и полимерных металлоорганосилоксанов в порядке повышения контроля за их структурой и перехода к функциональным разветвленным олигомерам, как наиболее универсальным металлоорганосилоксановым синтонам для самых разнообразных областей применения.

Впервые полиметаллоорганосилоксаны, в частности, полиалюмоорганосилоксаны, были получены и описаны в 1947 г. [7]. Синтез полиалюмоэтилсилоксана и полиалюмофенилсилоксана был разработан К.А. Андриановым, А.А. Ждановым и Э.З. Асновичем [8]. Полученные полимеры содержали в основной макромолекулярной цепи атомы алюминия (Si–O–Al–O–Si). Результаты исследования этих необычных на то время полимеров приведены в работах [9–11].

В 1947 г. к классу полимерных металлоорганосилоксанов относили полимеры, имеющие неорганические главные цепи и обрамляющие орга-

нические радикалы. В обзоре Г. Шмидбауэра 1966 г. [12] было предложено подразделить металлоорганосилоксаны на два типа. Первый – группа связей ($-Mt-O-Si-$) входит в состав боковых групп силоксановой цепи; второй – ($-Mt-O-Si-$) входит непосредственно в основную цепь. Однако развитие химии металлоксанов показало, что предлагаемая классификация слишком условна и не охватывает всего многообразия полученных соединений.

На основе исследований 50–60-х годов были разработаны методы синтеза полимерных металлоорганосилоксанов, включая синтез как ленточных, так и линейных эластичных полимеров, содержащих в неорганической полимерной цепи атомы металлов [13–16], изучены и систематизированы свойства таких соединений и определены перспективы практического применения [1, 17–19]. К середине 70-х годов созданы промышленные технологии получения полимерных металлоорганосилоксанов.

Интерес к этим материалам в первую очередь был обусловлен возможностью увеличить термоокислительную стойкость метильных и этильных групп, связанных с атомами кремния, при введении в полиорганосилоксановую цепь Al, Sn, Ti, P, V и других гетероатомов [20, 21]. Так, скорость отрыва фенильных и винильных радикалов в зависимости от природы металла увеличивается в ряду $Ti-Sn-Al$. Однако положительный эффект ограничен содержанием указанных атомов металла в основной цепи, и при превышении их оптимального содержания в макроцепи скорость термоокисления полимера начинает возрастать. А.В. Карлиным с сотрудниками было установлено [22], что введение в низкомолекулярный силоксановый каучук полиоловоорганосилоксана позволяет повысить его влагозащитные и электроизоляционные свойства.

Помимо сказанного уделялось внимание и применению полимерных металлоорганосилоксанов в качестве отвердителей эпоксидных смол, получению термостойких материалов на их основе с увеличенной работоспособностью в условиях термоокисления. Т.С. Баженовой с соавторами [23] было показано, что отверждение эпоксидной смолы марки ЭД-5 полиалюмоорганосилоксанами приводит к получению полимерных материалов с термостойкостью до $150^{\circ}C$. При использовании *трис*-(фениламинометилдиэтилсилокси)-алюминия в количестве 15–60 мас.% значительно снижается время отверждения смол при 150 и $200^{\circ}C$. На основе композиции с использованием смолы ЭД-5 и указанного отвердителя при его концентрации 30 мас.% можно получать стеклопластики и другие полимерные материалы, предел прочности при изгибе которых составляет 6800 кг/см^2 при $20^{\circ}C$, 1750 кг/см^2 при $200^{\circ}C$ и

1250 кг/см^2 при $250^{\circ}C$. Полиалюмофенилсилоксан было рекомендовано использовать для получения порошковых красок на основе эпоксидной смолы. В этом случае получаемые влагостойкие и атмосферостойкие покрытия толщиной от 20 до 800 мкм способны выдержать температуру $200-230^{\circ}C$ в течение 100 ч [24].

В СССР выпускали полиалюмоэтилсилоксаны и полиалюмофенилсилоксаны, компаунды, лаки и материалы на их основе различных марок. К их числу относятся: лак К-16 (раствор полиалюмоэтилсилоксановой смолы в смеси растворителей), используемый в качестве отвердителя кремнийорганических смол, при изготовлении электроизоляционных материалов; лак К-37 (раствор полиалюмометилфенилсилоксана в толуоле); К-38 (раствор полиалюмонафтенатфенилсилоксановой смолы в толуоле), применяемый и как связующее и как отвердитель лака К-71; К-39 (раствор полиалюмофенилсилоксановой смолы) и другие.

До сих пор на российском рынке представлены полиалюмоорганосилоксановый лак КО-810 (раствор полиалюмофенилсилоксана в смеси толуола с бутанолом) и лак КО-978. Первый применяют в производстве термостойких пластических масс, антифрикционных графитопластовых материалов, в производстве стеклотекстолита на основе резольной фенолоформальдегидной смолы, электроизоляционных эпоксидно-полиэфирных пропиточных лаков, для отверждения эпоксидных смол, а также в качестве модификатора лакокрасочных материалов. Лак КО-978 представляет собой однородный прозрачный раствор полиорганосилоксановой смолы, модифицированной полиалюмоорганосилоксаном, в толуоле. Его используют в качестве клеящего лака при изготовлении гибких композиционных материалов на основе слоистых бумаг, также для пропитки обмоток электрических машин и аппаратов с изоляцией класса “Н”.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПОНИЖЕННОЙ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ

Известно, что материалы с вулканизованным силоксановым покрытием обладают пониженной горючестью [20, 25, 26]. Однако в ряде случаев огнестойкость и физико-механические и эксплуатационные свойства материалов с силоксановым покрытием оказываются недостаточными. В работах [27–29] была изучена огнестойкость капроновой и лавсановой тканей с вулканизованными покрытиями на основе силоксановых олигомеров, содержащих в составе основной цепи атомы алюминия или титана. Олигоалюмосилоксаны были получены путем конденсации бутилата алюминия и жидкого низкомолекулярного каучука СКТН-А. Олиготитансилоксаны получали при

смещении при комнатной температуре каучука СКТН-А с эфирами ортоиановой кислоты. Установлено, что ткани с вулканизованным покрытием на основе элементосилоксановых олигомеров наряду с высокой огнестойкостью обладают и высокими физико-механическими свойствами, существенно превышающими свойства материалов с вулканизованными покрытиями на основе жидких силоксановых каучуков.

На основе полиалюмоорганосилоксанового лака марки КО-978 были получены термо- и теплостойкие покрытия, устойчивые к воспламенению [30]. Введение различных наполнителей позволило авторам направленно регулировать свойства покрытий: при введении в состав лака каолина на 20–25% увеличивается его коррозионная стойкость, а при введении оксида титана (IV) она возрастает на 10–15%; добавление каолинового волокна повышает теплостойкость покрытия на 30–40% [30].

АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ

Исследованию эксплуатационных и, в частности, антифрикционных свойств тонкопленочных покрытий, полученных в результате модифицирования поверхности трения металлосилоксаном (брутто-формула $[(\text{PhSiO}_{1,5})\text{MgO}]_n$), посвящен ряд работ Л.Б. Леонтьева с сотрудниками [31–36]. Объектом исследования служил один из распространенных и тяжело нагруженных узлов трения шейки коленчатого вала–вкладыш подшипника судового среднеоборотного дизеля. Авторы доказали, что модифицирование шеек коленчатого вала дизеля металлосилоксаном и алюмосиликатом, модифицированным металлосилоксаном, позволяет повысить износостойкость стали и трибосопряжения шейки вала–вкладыш подшипника не менее чем в 3 раза. По мере повышения температуры подогрева масла эффект от модифицирования стали возрастает: уменьшаются величины скорости изнашивания как стали, так и трибосопряжения в целом.

Для модифицирования поверхностей трения нашли широкое применение композиции на основе полиметаллоорганосилоксанов (металл – Ni, Co, Zn и другие), содержащих геоматериалы (природные силикаты, имеющие слоистую структуру со слабой связью между слоями), способные формировать защитные металлокерамические пленки на поверхностях трения [37].

Другой результат был получен при использовании в качестве антифрикционного покрытия полиметаллофенилсилоксанов (металл – алюминий, никель, хром и магний), имеющих циклолинейную слоевую структуру [38, 39]. В этом случае композиция не содержала природных слоистых силикатов. Трибологические свойства полимеров

были изучены с привлечением широкого круга структурных методов исследования [40]. Обнаружено, что нет заметного снижения коэффициента трения после приработки деталей узла трения. Формируемое на стадии приработки деталей узла трения тонкопленочное металлокерамическое покрытие не способствовало снижению коэффициента трения по сравнению с тестовым образцом (без использования полиметаллофенилсилоксанов).

ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ

Создание термостойких материалов и покрытий является самостоятельным направлением в материаловедении. Если в XX веке были созданы полимеры, способные выдерживать кратковременное воздействие температуры до 500°C [21, 41, 42], например цирконоцен-силесквиоксаны, полученные путем конденсации цирконоценовых производных с полиэдрическими силесквиоксанами [43, 44], то сегодня речь идет о материалах, способных обеспечить работу оборудования в экстремальных условиях, начиная от 1000°C [45]. Очевидно, что органические полимеры самостоятельно не способны решить эту проблему. На помощь должны прийти керамические материалы и покрытия [46]. Однако использование их в качестве теплозащитных покрытий сопровождается рядом трудностей, в частности необходимостью предварительного нанесения адгезива на поверхность защищаемого изделия, который будет “слабым звеном” в общем составе формируемого многослоевого покрытия. Один из вариантов решения – использование пирогенных полимерных металлоорганосилоксанов [47]. Сначала на поверхность защищаемого субстрата наносится керамообразующий олигомерный металлоорганосилоксан, затем проводится пиролитическая обработка спекаемого покрытия, что приводит к образованию сетчатых структур полимерных металлоорганосилоксанов.

Задача защиты поверхности изделий от высоких температур может быть решена другим, более технологичным способом – с использованием эволюционирующих покрытий, т.е. материалов, теплозащитные свойства которых формируются по мере воздействия высоких температур в ходе эксплуатации изделия [48–51]. Получение подобного материала на основе цирконийсилоксанового сшитого полимера приведен в работе [52]. Для его синтеза были использованы метилтриэтоксисилан, фенилтриметоксисилан, метилфенилдиметоксисилан и диметилдиэтоксисилан в стехиометрическом соотношении 5 : 5 : 4 : 6. Отвердителем служил пропоксид циркония, предварительно обработанный ацетилацетоном (хелатрирующий агент). Полученное авторами термостойкое по-

крытие может обеспечить работу современного оборудования в экстремальных условиях до 1200°C.

МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМ ПОКАЗАТЕЛЕМ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Разработка светодиодных конструкций нового поколения, способных выдерживать высокие температуры и обеспечивать высокую плотность светового потока, возможна при наличии материалов, которые соответствуют новым требованиям и способны длительно эксплуатироваться в составе светодиодных устройств. По мнению Н. da Silva [53], “по мере увеличения спроса на светодиодные осветительные устройства материалы на основе пластичных оптических силиконов будут играть главную роль в разработках новых высокопроизводительных светодиодных осветительных устройств и способствовать расширению их конструктивных и технологических возможностей”.

Действительно, применение кремнийорганических полимеров позволяет решить ряд проблем, стоящих перед производителями светодиодов поскольку силиконы обладают необходимой термостойкостью, прозрачны в видимой и ближней инфракрасной областях [54–62]. Критически важным показателем оптических материалов для светодиодных устройств является высокий показатель преломления (> 1.58). Это обстоятельство заставило исследователей обратить свое внимание на полимерные металлоорганосилоксаны [54–66]. Причины повышенного интереса именно к данному классу полимеров как материалов, способствующих развитию светодиодных технологий, основаны на фундаментальных законах оптики и знаниях о зависимости показателя преломления от состава материала. Например, поляризуемость связи $Mt-O$ выше, чем $Si-O$. Кроме того, полимеры, содержащие в своей структуре ароматические кольца, бром, бор, будут иметь больший показатель преломления в силу больших значений атомных рефракций перечисленных групп [67, 68]. “Подсказку” при создании новых материалов можно найти и в результатах многочисленных исследований по разработке неорганических стекол, которые показывают, что высокий показатель преломления имеют стекла, содержащие в своей структуре ионы тяжелых металлов (олово, лантан, барий) [69]. Этот подход был использован Х. Ну с соавторами [70], которые “включили” в состав синтезируемого полимера, помимо связи $Ti-O-Si$, атомы брома и ароматические кольца. Как результат, показатель преломления полученных сетчатых полимеров в зависимости от содержания используемого тетрабутилтитаната изменялся от 1.6533 до 1.8145 (при длине волны света 486 нм).

Для удовлетворения требований по прозрачности в области видимого света желательно, чтобы полимерные металлоорганосилоксаны были гомофазны [71]. При использовании таких исходных компонентов как алкоксиды металлов и алкоксифункциональные силаны или силоксаны получение гомогенного гибридного полимера гидролитическим или безводным золь-гель-методом является довольно сложной задачей из-за значительной разницы в реакционной способности указанных реагентов. Для уменьшения последней в случае алкоксидов металлов в золь-гель-процессах используются хелатирующие агенты, образующие комплексы с алкоксидом металла (ацетилацетон, этилацетоацетат, ацетилацетоацетат, метилакриловая кислота) [72–75] или антикатализаторы (соляная, азотная, уксусная кислоты) [76, 77].

Широкий выбор мономеров, алкоксидов металлов, отвердителей и способов отверждения дают возможность многочисленных сочетаний исходных компонентов и, как следствие, вариативность свойств полимеров. Однако критерием успеха являются не только конечные показатели полимера, но и технологичность процесса синтеза и его коммерческая привлекательность. Перечислим лишь некоторые варианты синтеза герметиков для светоизлучаемых диодов и достигнутые показатели преломления:

- олигометакрилат-цирконий-силоксан, дифенилсиландиол, пропоксид циркония (максимальный показатель преломления $n = 1.591$ при $\lambda = 633$ нм) [74];
- винилтриметоксисилан или метилдиэтоксисилан, пропоксид циркония, дифенилсиландиол ($n = 1.58$ при $\lambda = 633$ нм) [78];
- дифенилдиметоксисилан, пропоксид циркония и 3-(триметоксисил)пропил метакрилат ($n = 1.59$ при $\lambda = 500$ нм) [75];
- [3-(метакрилокси)пропил]триметоксисилан, тетраэтокситатан, дифенилсиландиол ($n = 1.67$ при $\lambda = 633$ нм) [79];
- диэтокси(метил)винилсилан, дифенилсиландиол, изопропоксид титана, полиэдрический олигомерный силсесквиоксан с метакрильными группами ($n = 1.5684$ при $\lambda = 589$ нм) [80].

Для получения прозрачных герметиков с высоким показателем преломления используются не только мономеры, но и полисилоксаны [81, 82]. Например, полигидридметилсилоксан или сополимер поли(фенилметилсилоксан-*co*-гидридметилсилоксан), отвердитель – тетрабутоксититан [83]. Максимальный показатель преломления среди исследуемых авторами пленок – 1.60 при $\lambda = 600$ нм.

Существенно упрощает процедуру сшивки силоксанового каучука использование металлоорганосилоксанов нового типа с общей структур-

ной формулой $Mt[O-Si(R')(OR'')_2]_n$, где Mt – атом металла, R' и R'' – углеводородные заместители. Их синтез описан в работах [84, 85]. Применяемая авторами этих работ техника синтеза гарантирует наличие атома металла, ковалентно связанного с алкоксисилильными группами (например, $Mt-O-Si(Ph)-(OC_2H_5)_2$). Использование новых разветвленных металлоорганосилоксанов, различающихся типом центрального атома металла, структурой его кремнийорганического обрамления позволяет в широких пределах варьировать морфологию гибридных сшитых прозрачных силоксанов. Так, синтезированы как гомофазные системы с гибридной сеткой, содержащей связи $Mt-O-Si$ и $Si-O-Si$, так и эластомерные нанокомпозиты, в которых роль наноразмерных блоков выполняют сегрегированные в результате гидролитической поликонденсации прекурсора частицы, включающие связанные блоки $Mt-O-Si$ и $Si-O-Si$. Изменение структуры материала сопровождается и изменением его свойств [85–87].

Следует подчеркнуть, что получение прозрачных герметизирующих материалов для светодиодов – комплексная задача, включающая решение проблемы их термостойкости (герметики должны длительное время сохранять свою прозрачность, не желтеть при 180°C в течение длительного времени, например 1008 ч) и адгезионной прочности на наносимые подложки.

Кроме производства светодиодных устройств прозрачные полимерные металлоорганосилоксаны с высоким показателем преломления востребованы в качестве оптических клеев, оптических фильтров, микролинз, просветляющих, антибликовых покрытий, покрытий для волноводов, а также как полимерная основа для люминесцентных материалов [88–92].

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

Для поддержания и развития многофункциональной системы персональной спутниковой связи, дистанционного зондирования Земли широкое применение получили космические системы на базе малых космических аппаратов. В этой связи чрезвычайно актуальным является создание для таких аппаратов новых материалов, технологий, элементов электроники, что позволяет значительно улучшить массогабаритные и энергетические характеристики космических систем, увеличить их надежность и сроки эксплуатации, а также снизить стоимость систем.

Космическая среда на высоте 200–800 км весьма агрессивна по отношению к полимерным пленкам и покрытиям аппаратов: высокий вакуум, ультрафиолетовое солнечное излучение, перепады температур, заряженные частицы различ-

ных энергий, микрометеороиды, атомарный кислород и т.д. Воздействие этих факторов приводит к быстрой деградации указанных материалов, ухудшению их эксплуатационных свойств и в конечном итоге к понижению надежности и сокращению сроков активного существования космических аппаратов. Среди перечисленных факторов наибольшую опасность для полимеров и композитов на их основе, представляет атомарный кислород [93–97].

Хорошей адаптируемостью к космической среде обладают силиконы, сочетающие в себе свойства органико-неорганических материалов [98, 99]. При воздействии атомарного кислорода на силиконы на их поверхности образуется неорганический защитный слой SiO_2 , который замедляет дальнейшее окисление и деградацию материала. Однако формирование защитного слоя сопровождается появлением сетки трещин на поверхности этого полимера, что приводит к обратному эффекту – доступности атомарного кислорода к внутренним слоям покрытия и дальнейшей его деградации. Данное обстоятельство препятствует силиконам конкурировать, например, с полиимидами, способными выдерживать воздействие потока атомарного кислорода в космосе. Сегодня силиконы выполняют для полиимидов роль “второго компонента”. Так, нанесение силиконов в виде тонких покрытий на полиимидные поверхности или введение $-Si-O-Si-$ мономеров, блоков в состав макромолекулярной цепи полиимидов резко повышает стойкость этих полимеров к воздействию отрицательных факторов космической среды [101–104]. Более простым способом защиты полиимида является его наполнение наноразмерными частицами SiO_2 [105, 106], ZrO_2 [107], TiO_2 [108], Al_2O_3 [109] путем использования их прекурсоров.

Высокая реакционная способность разветвленных металлоорганосилоксанов нового типа [84] как прекурсоров дисперсной фазы служит гарантом одностадийного получения нанокомпозитных пленок на основе органорастворимых термостойких полимеров золь-гель-методом без дополнительного использования воды и катализаторов [110, 111]. Образованные в полимерной матрице наноразмерные частицы на основе разветвленных металлоорганосилоксанов имеют гибридную структуру и состоят из ковалентно связанных структурных фрагментов $Mt-O-Si$ и $Si-O-Si$ [111]. Введение новых металлоалкоксисилоксанов в органорастворимые полиимида повышает их стойкость к воздействию потока кислородной плазмы, при этом защитная функция наночастиц определяется их гибридной структурой в целом, а не отдельными блоками. Относительные коэффициенты эрозии нанокомпозитов более чем на порядок меньше исходного полимера [111–113] и

меньше наполненных наноразмерными частицами полиимидов. Вариант использования разветвленных металлоорганосилоксанов для получения нанокompозитов на основе органорастворимых полиимидов представляется перспективным для создания материалов, устойчивых к эрозионному воздействию набегающей кислородной плазмы.

Следует отметить, что на сегодняшний день практический потенциал разветвленных металлоорганосилоксанов различной структуры как соединений нового типа класса элементоорганических соединений, не раскрыт полностью. Они должны пройти “свой путь” от сшивающих агентов силоксановых каучуков [84–87], отвердителей эпоксидных смол [86, 114, 115], функциональных компонентов в газоразделительных мембранах [116] или в защитных покрытиях [111–113] и т.д. до разработки “умных” материалов и композитов, определяющих работоспособность и конструкции новых видов техники, в том числе роботехники, нанозлектроники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическое применение металлоорганосилоксанов как материалов, способных определять направление развития современной техники, — активно развивающаяся область. Появление новых структурных форм, таких как полиэдрические металлоорганосилоксаны и относительно недавние разветвленные функциональные металлоорганосилоксановые олигомеры существенно изменяют привычные представления об областях использования этого класса элементоорганических полимеров. Ввиду очевидных преимуществ разветвленных функциональных металосилоксановых олигомеров для использования в области катализа, получения нанокompозитов с управляемым и тонко регулируемым комплексом свойств, применение металлоорганосилоксанов полиэдров сместилось в область молекулярного конструирования уникальных полимерных систем, таких как звездообразные полимеры, объекты с управляемыми фотофизическими параметрами, уникальными ПАВ.

Таким образом, новый уровень управления химической структурой металлоорганосилоксанов предопределил расширение областей их использования от уже известных, термостабилизирующих свойств в составе различных полимерных матриц, до активных компонентов конструирования нанокompозитов различного назначения.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00697-22-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жданов А.А., Левицкий М.М.* Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров. М.: Наука, 1988.
2. *Levitskii M.M., Buchachenko A.L.* // Russ. Chem. Bull. 1997. V. 46. № 8. P. 1367.
3. *Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N.* // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 9. P. 907.
4. *Levitsky M.M., Zavin B.G., Bilyachenko A.N., Rabkina A.Y., Smirnov V.V.* // Kinet. Catal. 2009. V. 50. № 4. P. 490.
5. *Биляченко А.Н., Левицкий М.М., Хрусталева В.Н.* Металлоорганосилоксаны: современные концепции и методы. М.: РУДН, 2018.
6. *Levitsky M.M., Bilyachenko A.N., Shubina E.S., Long J., Guari Y., Larionova J.* // Coord. Chem. Rev. 2019. V. 398. 213015.
7. *Андрианов К.А.* А. с. 71115 СССР // Б.И. 1948. № 5.
8. *Андрианов К.А., Жданов А.А., Аснович Э.З.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. № 6. С. 1124.
9. *Андрианов К.А., Слонимский Г.Л., Дикарева Т.А., Аснович Э.З.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 2. С. 244.
10. *Андрианов К.А., Жданов А.А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1962. № 4. С. 839.
11. *Андрианов К.А., Гашикова Н.П., Аснович Э.З.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1960. № 5. С. 957.
12. *Шмидбауэр Г.* Новые достижения гетеросилоксанов. Успехи химии. 1966. Т. 35. № 12. С. 2204.
13. *Андрианов К.А.* // Успехи химии. 1957. Т. 26. С. 895.
14. *Андрианов К.А., Жданов А.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 138. № 2. С. 364.
15. *Нудельман З.Н., Андрианов К.А., Кудрявицкая Г.П.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 3. С. 440.
16. *Schimid H., Seiferling B.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. V. 73. P. 739.
17. *Борисов С.Н., Воронков М.Г., Лукевиц Э.Я.* Кремне-элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1966.
18. *Хананашвили Л.М.* Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия, 1998.
19. *Bradley D.C., Thomas I.M.* // J. Chem. Soc. 1959. P. 3404.
20. *Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П.* Кремнийорганические каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия, 1975.
21. *Chojnowski J., Szyrak M., Kurjata J.* // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 691.
22. *Карлин А.В., Лобков В.Д., Митрофанов Л.А., Белов В.А., Сергиенко Ю.П., Кудрявцев Б.С., Ильина К.И., Пожидеева Н.Д.* А.с. 553268 СССР // Б.И. 1977. № 13.
23. *Баженова Т.С., Сердюк Н.И., Пахомов В.И., Жданов А.А., Полнинский Г.И.* А.с. 324251 СССР // Б.И. 1972. № 2. С. 30.
24. *Северный В.В., Зайцева А.А., Заманский А.А., Пажитнова Н.В.* А. с. 504822 СССР // Б.И. 1976. № 8.
25. *Hamdani S., Longuet C., Perrin D., Lopez-cuesta J.-M., Ganachaud F.* // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 9. № 4. P. 465.

26. Wang X., Guo W., Cai W., Wang J., Song L., Hu Y. // Appl. Mater. Today. 2020. V. 20. P. 100762.
27. Хелевина О.Г. // Каучук и резина. 2013. № 5. С. 28.
28. Тимофеева С.В., Малясова А.С., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. 2010. Т. 10. № 10. С. 25.
29. Хелевина О.Г., Малясова А.С., Койфман О.И. // Рос. хим. журн. 2016. Т. 60. № 5–6. С. 17.
30. Peredriy O., Pakholiuk O., Martirosyan I., Khyvshchun N. // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015342.
31. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л. // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2015. Т. 3. № 12. С. 98.
32. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Токликишвили А.Г., Рассказова Н.А. // Вестн. инж. школы ДВФУ. 2014. Т. 19. № 2. С. 26.
33. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Токликишвили А.Г., Патенкова Е.П. // Вестн. инж. школы ДВФУ. 2014. Т. 18. № 1. С. 12.
34. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л., Токликишвили А.Г. // Фундаментальные исслед. 2014. № 12. С. 735.
35. Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л., Макаров В.Н. // Металлообработка. 2014. Т. 84. № 6. С. 41.
36. Леонтьев Л.Б., Леонтьев А.Л., Молоков К.А. // Нац. ассоциация ученых (НАУ) 2015. Т. 7. № 11. С. 129.
37. Ponomarenko A.G., Burlov A.S. // Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (FBMT 2013): IV International Conference. Novosibirsk, 2013. P. 187.
38. Shapkin N.P., Papynov E.K., Kapustina A.A., Libanov V.V., Slobodyuk A.B. // Polym. Bull. 2022. V. 79. P. 7429.
39. Shapkin N.P., Razov V.I., Korochentsev V.V., Tokar E.A., Gardionov S.V., Panasenko A.E., Khal'chenko I.G., Balanov M.I., Slobodyuk A.B. // J. Mol. Struct. 2017. V. 1145. P. 300.
40. Shapkin N.P., Leontiev L.B., Khal'chenko I.G., Makarov V.N. // Mater. Sci. Forum. 2020. V. 992. P. 724.
41. Umoren S.A., Solomon M.M. // Prog. Mater. Sci. 2019. V. 104. P. 380.
42. Yajima S., Okamura K., Shishido T. Pat. 4361691 USA. 1982.
43. Lichtenhan J.D. // Comments Inorg. Chem. 1995. V. 17. P. 115.
44. Haddad T.S., Lichtenhan J.D. // J. Inorg. Organomet. Polym. 1995. V. 5. P. 237.
45. Xie S., Wang M., Gong Z., Liu R., Hu X., Wang W., Zhou Q., Guo A., Liu J. // J. Alloys Compd. 2019. V. 774. P. 46.
46. Lakhdar Y., Tuck C., Binner J., Terry A., Goodridge R. // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 116. P. 100736.
47. Sugata T., Carciello N. // J. Non Cryst. Solids. 1991. V. 134. P. 58.
48. Yoldas B.E. Pat. 4286024 USA. 1981.
49. Yoldas B.E. // J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 1203.
50. Falleroni C.A., Lin C.-C. Pat. 4731264 USA. 1988.
51. Baskaran K., Ali M., Gingrich K., Porter D.L., Chong S., Riley B.J., Peak C.W., Naleway S.E., Zharov I., Carlson K. // Microporous Mesoporous Mater. 2022. V. 336. P. 111874.
52. Jiang J., Yuan X., Xue K., Liu M., Huang Y., Liu L. // Chem. Eng. J. 2022. V. 446. P. 137350.
53. da Silva H. // Полупроводниковая светотехника. 2013. № 1. С. 26.
54. Narendran N., Gu Y., Freyssonier J.P., Yu H., Deng L. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 268. P. 449.
55. Narendran N., Gu Y. // J. Disp. Technol. 2005. V. 1. P. 167.
56. Ho W.F., Uddin M.A., Chan H.P. // J. Polym. Degrad. Stability. 2009. V. 94. P. 158.
57. Liu J.G., Ueda M. // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 8907.
58. Mosley D., Khanarian G., Conner D., Thorsen D., Zhang T., Wills M. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 39824.
59. Kim J., Yang S., Kwak S., Choi Y., Paik K., Bae B. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 7954.
60. Kim J., Yang S., Bae B. // Chem. Mater. 2010. V. 22. P. 3549.
61. Wu K.H., Cheng K.F., Yang C.C., Wang C.P., Liu C.I. // Open J. Compos. Mater. 2015. V. 5. P. 49.
62. Brunchi C.E., Filimon A., Cazacu M., Ioan S. // High Perform. Polym. 2009. V. 21. P. 31.
63. Lei I., Lai D., Don T., Chen W., Yu Y., Chiu W. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 144. P. 41.
64. Lai Y., Jin L., Hang J., Sun X., Shi L. // J. Coat. Technol. Res. 2015. V. 12. P. 1185.
65. Luo X., Zha C., Luther-Davies B. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2004. V. 32. P. 297.
66. Sharp K.G. // Adv. Mater. 1998. V. 10. P. 1243.
67. Benedicte Lebeau B., Clement Sanchez C. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. P. 11.
68. Oubaha M., Etienne P., Calas D.S., Coudray P., Nedelec J.M., Moreau Y. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2005. V. 33. P. 241.
69. Вавилов С.И., Севастьянова М.В. Оптика в военном деле. М.: АН СССР, 1945. Т. 1.
70. Hu X., Yao B., Liu J., Liu J., Chen K., Yan M., Wang L. // Mater. Lett. 2020. V. 265. P. 127466.
71. Chen J., Fu Z., Huang H., Chen Z., Zeng X. // J. Appl. Polym. Sci. 2019. V. 136. P. 47834.
72. Nishide T., Sato M., Hara H. // Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 465.
73. Wang Y., Wang D., Qing X., Kim H. // Synth. Met. 2017. V. 223. P. 226.
74. Bae J.-Y., Yang S.C., Jin J.H., Jung K.H., Kim J.-S., Bae B.-S. // J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 114.
75. Guo T., Lin X., Hu X., Cui S., Chen X. // Int. J. Polym. Anal. Character. 2018. V. 23. № 2. P. 120.
76. Liu Y.F., Lu C.L., Li M.J. // Coll. Surf. A. 2008. V. 328. P. 67.
77. Xiang H., Ge J., Cheng S., Han H., Cui S. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 59. P. 635.
78. Kim Y.H., Bae J.-Y., Jin J., Bae B.-S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 3115.
79. Declerck P., Houbertz R., Jakopic G., Passinger S., Chichkov B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2007. V. 1007. S01–02.

80. Reddy P.M., Chang C.-J., Lai C.-F., Su M.-J., Tsai M.-H. // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 165. P. 95.
81. Lei I.-A., Lai D.-F., Don T.-M., Chen W.-C., Yu Y.-Y., Chiu W.-Y. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 144. P. 41.
82. Yahya S.N., Lin C. K., Ramli M.R., Jaafar M., Ahmad Z. // *Mater. Des.* 2013. V. 47. P. 416.
83. Rubinsztajn S., Chojnowski J., Cypryk M., Mizerska U., Uznanski P., Walkiewicz-Pietrzykowska A. // *Appl. Organometal. Chem.* 2020. e5571.
84. Muzafarov A.M., Tebeneva N.A., Rebrov E.A., Vasilenko N.G., Buzin M.I., Nikolaeva N.V. Pat. 2296767 RU. 2005.
85. Tebeneva N.A., Meshkov I.B., Tarasenkov A.N., Polshchikova N.V., Kalinina A.A., Buzin M.I., Serenko O.A., Zubavichus Y.V., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 868. P. 112.
86. Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Parshina M.S., Meshkov I.B., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Goncharuk G.P., Katsoulis D.E., Muzafarov A.M. // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 906. P. 121034.
87. Tarasenkov A.N., Parshina M.S., Tebeneva N.A., Borisov K.B., Goncharuk G.P., Shevchenko V.G., Ponomarenko S.P., Muzafarov A.M. // *Express Polym. Lett.* 2022. V. 16. P. 846.
88. Higashihara T., Ueda M. // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 1915.
89. Brongersma M., Cui Y., Fan S. // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. P. 451.
90. Guo C., Sun T., Cao F., Liu Q., Ren Z. // *Light Sci. Appl.* 2014. V. 3. e161.
91. Koslova N., Viana B., Sanchez C. // *J. Mater. Chem.* 1993. V. 3. P. 111.
92. Roppolo I., Messori M., Perruchas S., Gacoin T., Boilot J.-B., Sangermano M. // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. V. 297. P. 680.
93. Gordo P., Frederico T., Melicio R., Duzellier S., Amorim A. // *Adv. Space Res.* 2020. V. 66. P. 307.
94. Verker R., Bolker A., Carmiel Y., Gouzman I., Grossman E., Minton T.K., Remaury S. // *Acta Astronaut.* 2020. V. 173. P. 333.
95. Tennyson R.C. // *High Perform. Polym.* 1999. V. 11. P. 157.
96. Bond D.K., Goddard B., Singleterry R., Leon S.B. // *Acta Astronaut.* 2019. V. 165. P. 68.
97. Chen J., Ding N., Li Z., Wang W. // *Progr. Aerosp. Sci.* 2016. V. 83. P. 37.
98. Wang K., Chen M., Lei G., Wang X. // *ACS Omega.* 2021. V. 6. P. 28477.
99. Eduok U., Faye O., Szpunar J. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124.
100. Gouzman I., Grossman E., Verker R., Atar N., Bolker A., Eliaz N. // *ACS Appl. Adv. Mater.* 2019. V. 31. P. 1807738.
101. Lei X.F., Chen Y., Zhang H.P., Li X.J., Yao P., Zhang Q.Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 10207.
102. Timothy K., Minton T. K., Schwartzentruber T.E., Xu C. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. P. 51673.
103. Zhao Y., Zhao X., Shen Z., Zhang X. // *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102141.
104. Mu H., Wang X., Li Z., Xie Y., Gao Y., Liu H. // *Vacuum.* 2019. V. 165. P. 7.
105. Yang Z., Wang Q., Bai Y., Wang T. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 72971.
106. Zhang J., Ai L., Li X., Zhang X., Lu Y., Chen G., Fang X., Dai N., Tan R., Song W. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 222. P. 384.
107. Lv M., Wang Q., Wang T., Liang Y. // *Compos. B.* 2015. V. 77. P. 215.
108. Tsai M.-H., Liu S.-J., Chiang P.-C. // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 1126.
109. Cooper R., Upadhyaya H.P., Minton T.K., Berman M.R., Du X., George S.M. // *Thin Solid Films.* 2008. V. 516. P. 4036.
110. Andropova U.S., Tebeneva N.A., Serenko O.A., Tarasenkov A.N., Buzin M.I., Shaposhnikova V.V., Muzafarov A.M. // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 1052.
111. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Buzin M., Afanasyev E., Sapozhnikov D., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Polezhaev A., Naumkin A., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Polym. Test.* 2020. V. 84. P. 106404.
112. Serenko O., Andropova U., Tebeneva N., Buzin M., Afanasyev E., Tarasenkov A., Bukalov S., Leites L., Aysin R., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Materials.* 2020. V. 13. P. 3204.
113. Andropova U., Serenko O., Tebeneva N., Tarasenkov A., Askadskii A., Afanasyev E., Novikov L., Chernik V., Voronina E., Muzafarov A. // *Polym. Degrad. Stab.* 2021. V. 183. P. 109424.
114. Parshina M.S., Tarasenkov A.N., Aysin R.R., Tebeneva N.A., Buzin N.I., Afanasyev E.S., Serenko O.A., Muzafarov A.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. e50918.
115. Misyurina K.V., Buzin M.I., Parshina M.S., Aysin R.R., Serenko O.A. // *INEOS OPEN.* 2022. V. 5. P. 46.
116. Belov N.A., Tarasenkov A.N., Tebeneva N.A., Vasilenko N.G., Shandryuk G.A., Yampolskii Y.P., Muzafarov A.M. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 3. P. 405.