

УДК

**ТЕРМОМОРОЗОСТОЙКИЕ
ПОЛИДИМЕТИЛ(МЕТИЛБЕНЗИЛ)СИЛОКСАНЫ:
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

©2023 г.Е.А. Оленич^{1,2,*}, В.В. Городов¹, С.А. Миленин^{1,3,4},
Г.В. Черкаев¹, Д.А. Ханин⁵, М.И. Бузин⁵, А.М. Музафаров^{1,5}

¹*Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70*

²*Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования “Московский физико-технический
институт (национальный исследовательский университет)”
141701 Долгопрудный Московской обл., Институтский пер., 9*

³*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования “Тульский государственный
педагогический университет им. Л.Н. Толстого”
300026 Тула, пр. Ленина, 125*

⁴*Центр национальной технологической инициативы, Московский
государственный технический университет им. Н.Э. Баумана
105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5*

⁵*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

**e-mail: Ekaterina.Olenich@ispmt.ru*

Поступила в редакцию 08.12.2023 г.

После доработки 19.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Синтезирован ряд полидиметил(метилбензил)силоксанов с различным содержанием метилбензилсилоксанового фрагмента. Строение полимеров подтверждено методами спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{29}Si . Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучены термические свойства полимеров. Обнаружено, что при содержании метилбензилсилоксанового фрагмента в сополимере 3 мол.% и более подавляется кристаллизация сополимера, а температура стеклования лишь незначительно смещается в положительную область. Сополимеры обладают высокой термостойкостью и пригодны к использованию в широком температурном интервале.

ВВЕДЕНИЕ

Полидиметилсилоксановые эластомеры являются одними из широко используемых многотоннажных высокомолекулярных полимерных материалов. Такие полимеры, обладающие всеми общими ценными качествами силоксановых макромолекул (малой зависимостью физико-механических свойств от температуры, высокой стойкостью к УФ-, термической и термоокислительной деструкции, высокими диэлектрическими показателями, биологической инертностью), которые сохраняются при повышенных/пониженных температурах и во влажной атмосфере [1], способны к большим (иногда достигающим до 1000% и более) обратимым высокоэластическим деформациям в широком диапазоне температур [2, 3]. Они применяются в электронике и электротехнике, воздушном, автодорожном и космическом машиностроении, а также в медицине, косметологии, строительстве и сельском хозяйстве.

Как известно, эластомерные свойства полимеров проявляются в некотором температурном интервале, ограниченном как сверху, так и снизу [4–5]. В настоящее время задачи освоения арктических территорий требуют использования материалов, способных сохранять эластичность при температурах ниже $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [7–9]. Такие же требования предъявляются к полимерным материалам в космической и авиационной технике. Для длительного хранения и транспортировки образцов вакцин и биоматериала

необходимы герметики и уплотнительные материалы, способные оставаться мягкими при криотемпературах и быть биологически инертными [10, 11]. Это делает весьма актуальной задачу понижения нижнего температурного предела рабочих температур эластомерного материала.

Эластомеры, основанные на нитрильных [12], акрилатных [13], этиленпропиленовых [14, 15], полиуретановых [16] и фторкаучуках [17], а также на бутадиен-нитрильных [18, 19] и бутадиен-стирольных каучуках [20, 21] обычно обладают температурами стеклования и соответственно нижним пределом рабочих температур от -30 до приблизительно -60 °С, что недостаточно для использования в низкотемпературном холодильном оборудовании, а также в открытом космосе или на поверхности луны [24]. Для понижения температуры стеклования вводят пластификаторы (фталаты, себацинаты и т.д.) [25, 26], однако такое решение сопровождается ухудшением механической прочности, теплостойкости и диэлектрических свойств [27, 28], что не всегда приемлемо, особенно там, где требуется биологическая инертность [29, 30].

Известно, что ПДМС имеет очень низкую температуру стеклования (-123 °С), что делает его одним из самых перспективных для создания морозостойких материалов. Однако его температура кристаллизации относительно высока (-40 °С), что сильно ограничивает применение данных полимеров в низкотемпературных условиях [31] без

дополнительной модификации структуры. Кристаллизацию ПДМС можно подавить включением в состав полимера заместителей, отличных от метильных, которые нарушают упорядоченность надмолекулярной структуры, и соответственно уменьшают склонность диметилсилоксановых макромолекул к кристаллизации. В качестве таких групп рассматривались фенильные, этильные, длинные алкильные, гамма-трифторпропильные, карборанзамещенные и другие [32–39]. Модифицирующие звенья препятствуют кристаллизации, но одновременно изменяют температуру стеклования. Так, в случае с фенильными заместителями температура стеклования полидиметилметилфенилсилоксана смещается в более высокую область, и фактически ограничивает нижний предел эксплуатации [40–43]. Этилсодержащие силоксановые производные более морозостойки, но уступают фенилсодержащим аналогам по термостойкости [43, 45].

Цель настоящей работы – получение полидиметилсилоксанового эластомера, имеющего пониженную рабочую температуру за счет подавления кристаллизации, максимально низкую температуру стеклования и высокую термическую стабильность. Важной задачей работы является определение минимального количества звеньев, необходимых для ингибирования процессов кристаллизации.

В качестве модифицирующих звеньев были выбраны метилбензилсилоксановые фрагменты. Присутствие метиленового

спейсера между фенильной группой и атомом кремния обеспечивает бóльшую подвижность и объем данной группы по сравнению с фенильной, что должно приводить к более сильному нарушению регулярности надмолекулярной структуры полимера. Предполагается, что это позволит уменьшить количество вводимых групп и минимизировать ухудшение термостойкости [46].

Для решения поставленных задач был получен ряд сополимеров полидиметил(метилбензил)силоксана (ПДМ(МБ)С) с различным содержанием метилбензильных фрагментов и исследованы их термические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В работе использовали метилтриэтоксисилан (98%) (АВСR), 1,1,3,3,5,5-октаметилциклотетрасилоксан (98%) (Д₄) (АВСR), бензилхлорид (99%) (“Acros”), магний (“Acros”), уксусную кислоту квалификации х.ч. (“Спектр-хим”), тетрагидрофуран квалификации х.ч. (“Спектр-хим”), трифторметансульфо кислоту (“Acros”), 1,3-гексаметилдисилоксан квалификации х.ч. (“Экос-1”), натрий квалификации х.ч. (“Компонент-реактив”), оксид фосфора (V) квалификации х.ч. (“Химмед”), толуол квалификации ч.д.а. (“Спектр-

хим”), карбонат натрия квалификации х.ч. (“Компонент-реактив”), этанол (95%, “Ферейн”).

Тетрагидрофуран перегоняли над металлическим натрием, уксусную кислоту перегоняли над оксидом фосфора; остальные реактивы использовали без предварительной очистки

Методы

ГПХ проводили на хроматографической системе, включающей насос высокого давления СТАЙЕР с.2 (“Аквилон”, Россия), рефрактометр “Smartline RI 2300” (“KNAUER”, Германия) и термостат “JETSTREAM 2 PLUS” (“KNAUER”, Германия). Температура $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$, элюент толуол + 2% ТГФ, скорость потока 1.0 мл/мин. Колонки 300 x 7.8 мм, сорбент Phenogel (“Phenomenex”, США), 5 мкм, размер пор от 50 до 10^5 Å. Калибровку колонок осуществляли относительно полистирольных стандартов Agilent (США). Обработку хроматограмм и расчет молекулярно-массовых параметров выполняли с помощью программы МультиХром для Windows версия 1.6 (“Амперсенд”, Россия).

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AV II-300” с рабочей частотой 300, 75 и 60 МГц для ядер ^1H , ^{13}C и ^{29}Si соответственно в растворах CDCl_3 .

ГЖХ проводили на хроматографе “Хроматэк Аналитик 5000” (Россия), детектор –катарометр, газ-носитель – гелий, колонки 2 м x 3 мм,

неподвижная фаза SE-30 (5%), нанесенная на Chromaton-H-AW. Программа Хроматэк Аналитик 2.6 (Россия).

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

ТГА выполняли на приборе “STA JUPITER 443 F3” (“NETZSCH”, Германия) при скорости нагревания 10 град/мин на воздухе на образцах массой ~ 20 мг.

Синтез

Получение бензилметилдиэтоксисилана [46] Взаимодействие 36 г (1.5 моля) магния, 445 г (2.5 моля) метилтриэтоксисилана и 126.5 г (1 моль) бензилхлорида проводили одностадийно, при кипячении в токе аргона в течении 6 ч. После фильтрации разбавленной толуолом реакционной массы отгоняли летучие компоненты до температуры в кубе 143 °С. Целевой продукт выделяли вакуумной разгонкой при $T_{кип} = 120-122$ °С (14 мБар). Выход 70%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.05 (с, 3 H, SiCH_3); 2.19 (с, 2 H, $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 7.21–7.09 (м, 5 H, $\text{SiCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$); 3.78–3.70 (м, 4 H, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$), 1.19 (т, 6 H, $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$)

Конденсация бензилметилдиэтоксисилана. Реакцию осуществляли в смеси 22.4 г (0.1 моля) бензилметилдиэтоксисилана, 60 г (1 моль) безводной уксусной кислоты при кипячении и интенсивном

перемешивании до полного исчезновения сигналов протонов этоксильных групп на спектрах ЯМР ^1H проб. Остатки уксусной кислоты и летучие продукты отгоняли в вакууме при $120\text{ }^\circ\text{C}$ (2–3 мБар) до постоянной массы. Выход целевого продукта составил ~99%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.15–0.38 (м, 3 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si); 2.17–2.50 (м, 2 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si); 7.26–7.65 (м, 5 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si).

Получение сополимеров диметил- и метилбензилсилоксанов – ПДМ(МБ)С. Сополимеризацию смеси 1,1,3,3,5,5-октаметилциклотетрасилоксана и олигомеров полиметилбензилсилоксана в заданном соотношении проводили в присутствии трифторметансульфокислоты при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 18 ч. Контроль осуществляли методом ГПХ до установления постоянной молекулярной массы продукта. Катализатор нейтрализовали карбонатом натрия. После удаления осадка продукт переосаждали из толуольного раствора этанолом. Для полного удаления низкомолекулярных продуктов их отгоняли при $80\text{ }^\circ\text{C}$ и пониженном давлении 2–3 мбар до постоянной массы. Выход сополимера ~75%. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом ГПХ (Таблица 1). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.) 0.01–0.14 (с, 6 H, (CH_3)(CH_3)Si), 0.16–0.39 (с, 3 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si), 2.05 – 2.10 (с, 2 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si), 7.25–7.66 (м, 5 H, (CH_3)($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)Si). Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ , м.д.): –21.3...–21.6) (с,

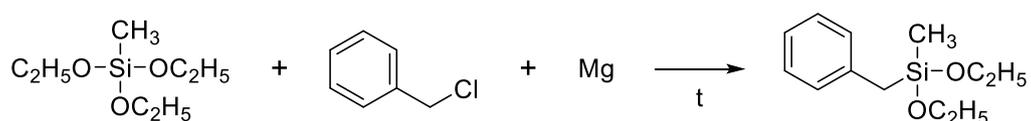
Табл.1

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ $-21.7\dots-22.1$ (с, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), $-26.7\dots-27.7$ (м, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$).

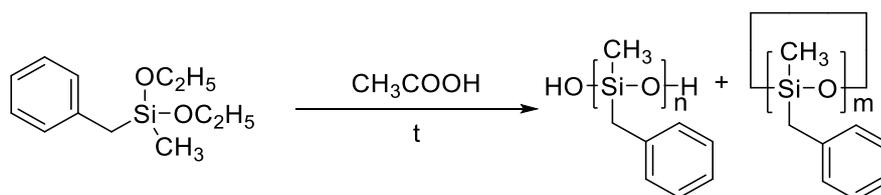
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения термических свойств ПДМС с бензильными группами в цепи в зависимости от количества модифицирующих звеньев необходимо иметь ряд сополимеров с близкой молекулярной массой, доказанным строением и различным соотношением метильных и бензильных групп. Выбранная синтетическая схема состояла в получении олигомеров метилбензилсилоксана на основе предварительно синтезированного метилбензилдиэтоксисилана, его конденсации в уксусной кислоте для приготовления олигометилбензилсилоксана и последующей каталитической перегруппировки смеси диметилсилоксановых и метилбензилсилоксановых олигомеров в разном соотношении.

Синтез исходного мономера для получения олигометилбензилсилоксана с использованием реакции Гриньяра был разработан ранее и подробно описан в работе [46]. Общая схема синтеза метилбензилдиэтоксисилана представлена ниже.



Олигометилбензилсилоксан получали поликонденсацией метилбензилдиэтоксисилана в среде безводной уксусной кислоты, играющей роль реагента, катализатора и растворителя, так называемой “активной среде”. Как было показано ранее [46], процесс представляет собой последовательность реакций с участием алкоксигрупп и молекул воды, образующихся при этерификации кислоты и алкоксилировании спирта. При использовании десятикратного мольного избытка уксусной кислоты результатом реакции является смесь линейных и циклических метилбензилсилоксановых олигомеров. Суммарная схема реакции показана ниже.



Контроль процесса осуществляли с помощью спектроскопии ЯМР ^1H .

Рис.2 Синтез проводили до полного исчезновения сигналов этоксигрупп 1.17–1.23 (т, 3 H, (OCH_2CH_3) и 3.78–3.70 м.д. (кв, 2 H, (OCH_2CH_3) [47] (рис.1).

Рис.1 Смесь была проанализирована также методом ЯМР ^{29}Si (рис.2) Спектр ЯМР ^{29}Si (CDCl_3 , δ , м.д.): для больших циклических структур –13...–14 ($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$), –16,45 ($(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$), для олигомерных структур –23...–27 м.д. ($\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$).

Продукт очищали путем отгонки летучих компонентов при пониженном давлении (2–3 мбар) при 120 °С до постоянной массы. (рис.3)

Рис.3 Для следующего этапа синтеза сополимера полидиметилметилбензилсилоксана каталитической перегруппировкой соответствующих олигомеров структура олигомера не имеет значения, поэтому задача разделения циклических и линейных продуктов поликонденсации не ставилась. Выход реакции – количественный.

Для получения сополимеров диметил- и метилбензилсилоксана ПДМ(МБ)С проводили полимеризацию с раскрытием цикла октаметилциклотетрасилоксана и каталитическую перегруппировку смеси олигомеров метилбензилсилоксанов в присутствии трифторметансульфокислоты. В реакционную смесь вводили гексаметилдисилоксан для регулирования молекулярной массы. Схема реакции представлена ниже.

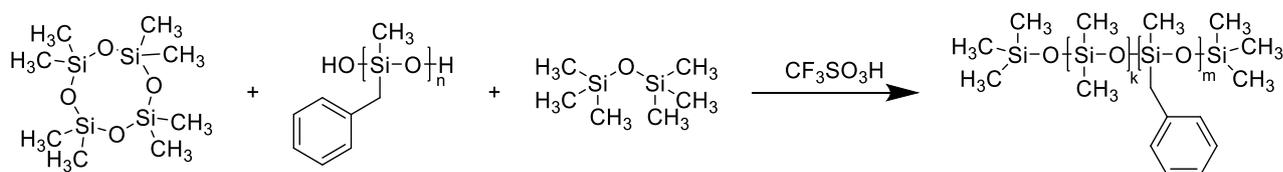


Рис.4 Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ГПХ, до прекращения изменений молекулярной массы и выхода системы на равновесие (рис.4, кривая 1). После нейтрализации катализатора, фильтрации и переосаждения образцы подвергали вакуумной отгонке при

температуре 80 °С и пониженном давлении 2–3 мбар для удаления следов низкомолекулярных продуктов, оказывающих существенное влияние на физико-химические свойства полимеров (рис.4, кривая 2).

В работе был получен ряд сополимеров ПДМ(МБ)С с близкими молекулярными массами и различным количеством метилбензильных звеньев, статистически распределенных по цепи макромолекулы (табл.1, образцы 1–5) а также сравнительный образец (образец 6) с более высокой молекулярной массой и таким же как у образца 3 содержанием метилбензильных звеньев.

Анализ структуры сополимеров

С целью изучения распределения бензилсилоксановых звеньев в сополимере нами был проведён сравнительный анализ его ЯМР спектров на ядрах ^1H и ^{29}Si . Реальное содержание метилбензильных звеньев определяли по соотношению сигналов 0.01–0.14 (с, 6 H, $(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)\text{Si}$) и 2.05–2.10 (с, 2 H, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{Si}$) (рис.5а).

Рис.5

Чтобы оценить распределение метилбензильных звеньев в структуре полимера, образцы были исследованы методом ЯМР ^{29}Si . В спектре ЯМР ^{29}Si образца 5 сигнал атома кремния SiBn давал резонанс при 27.5 м.д., а сигнал при 21.5 м.д. соответствует диметильным звеньям, окружающим изолированное метилбензильное звено. Также в спектре сополимера 5, полученного при соотношении прекурсоров метилбензильных и диметильных звеньев 1 : 9 (см. приведенную выше

схему синтеза сополимера), для метилбензилсилоксанового фрагмента наблюдались сигналы как коротких (2–3 звена), так и олигомерных блоков при 27.3 м.д. (рис.5б).

Таким образом, на основе полученных данных можно утверждать, что в основном в состав полимера входит изолированные метилбензильные звенья и небольшое количество блоков, состоящих как из двух–трех, так и из большего количества метилбензильных звеньев.

Термические исследование сополимеров

Исследование методом ДСК показало, что кристаллизация макромолекул ПДМС не наблюдается при введении в макромолекулярную цепь 3 мол.% и более метилбензильных групп, хотя немодифицированные ПДМС с близкими молекулярными массами кристаллизуются [48, 50]. Однако и введение 1.8 мол.% метилбензильных звеньев заметно сказывается на способности ПДМС образовывать кристаллическую фазу.

Табл.2 Теплота плавления такого сополимера (Таблица 2, образец 2) в два раза меньше, чем у сополимера, содержащего 0.2 мол.% метилбензильных

Рис.6 звеньев (образец 1). Интересно, что пик плавления для образца 1 бимодален (рис.6, табл.Таблица 2), а теплота холодной кристаллизации заметно меньше, чем теплота плавления кристаллической фазы, тогда как для образца 2 наблюдается равенство данных величин (табл.Таблица 2). Это указывает на то, что в образце 1 часть кристаллитов образовалась во

время неконтролируемого охлаждения, в то время как вся кристаллическая фаза образца 2 сформировалась в результате холодной кристаллизации. Последнее является дополнительным подтверждением влияния даже незначительных количеств метилбензильных звеньев на способность ПДМС к кристаллизации. Температура стеклования ПДМС возрастает при повышении содержания метилбензильных звеньев до 3 мол. % (табл. 2, образцы 1–3, 6). Дальнейшее увеличение их содержания в сополимере (образцы 4 и 5) заметным образом не сказывается на температуре стеклования. Следует отметить, что на температуру стеклования не влияет и увеличение молекулярной массы (ср. образцы 3 и 6 в табл. 2). Из литературных данных известно [49–51], что кристаллизация ПДМС подавляется при встраивании в силоксановую цепь 6 – 8 мол.% фенильных заместителей. При этом температура стеклования смещается в положительную область [52]. Полученные нами данные свидетельствуют об эффективности введения метиленового мостика между атомом кремния и фенильной группой, увеличивающего подвижность и объем радикала. В результате замена метилфенильных групп на метилбензильные вдвое понижает минимальное содержание звеньев, которые нарушают структуру ПДМС, тем самым подавляя кристаллизацию.

Исследование методом ТГА в аргоне показало, что повышение содержания метилбензильных заместителей в цепи сополимера приводит к возрастанию термической стойкости сополимера (Таблица 2, рис.7). Масса

Рис.7

твёрдого остатка после окончания деструкционных процессов для всех полимеров близка и составляет около 35%. Температура начала разложения на воздухе и масса твёрдого остатка близки к наблюдавшимся ранее для ПДМС [53, 53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, было показано, что введение метилбензилсилоксановых звеньев в структуру диметилсилоксанового полимера позволяет получить морозостойкий материал с более низким содержанием модифицирующих звеньев, чем в известных сополимерах. Присутствие более 3 мол.% метилбензильных звеньев полностью подавляет кристаллизацию как в олигомерных образцах, так и в высокомолекулярных. Такое содержание модифицирующих звеньев практически не влияет на температуру стеклования; у немодифицированного полидиметилсилоксана она составляет $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$, а у метилбензильного сополимера равна $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$. Пороговая концентрация модифицирующих звеньев составила 3%, что существенно меньше, чем в случае введения в состав сополимера метилфенилсилоксановых (6–8%) или диэтилсилоксановых (12%) звеньев. Показано, что все синтезированные полимеры обладают хорошей термостойкостью и пригодны для использования в широком интервале температур.

Исследование образцов методами ЯМР, ГПХ, ТГА проведено на оборудовании в Центре коллективного пользования "Центр исследований полимеров" Института синтетических полимерных материалов Российской академии наук при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FF5M-2021-0004)

Исследования методом ДСК проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21-73-30030).

Синтез мономеров выполнен при поддержке Правительства Тульской области (постановление от 30.12.2021 №899) в рамках Соглашения № 11 от 07 сентября 2022 года.

Таблица 1. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

Образец, №	Содержание МБ звеньев, мол.%*	$M_n \times 10^{-3}^{**}$	M_w/M_n
1	0.2	12.4	1.4
2	1.8	20.4	1.9
3	3.4	25.0	1.8
4	5.2	17.0	1.5
5	7.9	11.2	1.8
6	3.2	98.0	2.7

*Определено методом спектроскопии ЯМР ^1H .

**Определено методом ГПХ.

Таблица 2. Термические характеристики сополимеров

Образец, №	T_c , °C	$T_{\text{хк}}$, °C/ $\Delta H_{\text{хк}}$, Дж/Г	$T_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/Г	$T_d^{5\%}$, °C
1	-126	-86/24	-46 (-37)*	36	378
2	-123	-80/19	-51	19	379
3	-119		–		380
4	-119		–		417
5	-118	–	–		417
6	-119		–		434

Примечание. $T_{\text{хк}}$ и $\Delta H_{\text{хк}}$ – температура и теплота холодной кристаллизации соответственно.

*Бимодальный пик плавления.

Подписи к рисункам

Рис.1. Спектры ЯМР ^1H исходного соединения (1) и полученного продукта (2).

Рис.2. Спектр ЯМР ^{29}Si продукта конденсации метилбензилдиэтоксисилана в уксусной кислоте.

Рис.1. Кривая ГПХ полученной смеси продуктов.

Рис.4. ГПХ-кривая продуктов сополимеризации до (1) и после (2) переосаждения.

Рис.5. Спектры ЯМР ^1H (а) и ЯМР ^{29}Si (б) образца 5.

Рис. 6. Кривые ДСК образцов 1 (1), 2 (2) и 3 (3) при скорости нагревания 10 град/мин.

Рис.7. Кривые ТГА бензилсодержащих ПДМС в аргоне при скорости нагревания 10 град/мин. 1 – образец 4, 2 – образец 1, 3 – образец 3, 4 – образец 6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jerzy J. Chruściel. Silicon-Based Polymers and Materials. Berlin: De Gruyter, 2022.*
2. *Chistov S.F., Levina O.I., Lebedeva N.Y., Skorokhodov I.I. // Polymer Science USSR. A. 1984. V. 26. № 12. P. 2911.*
3. *Andreev A.T., Borkina G.Y., Bubnov M.M., Dianov E.M., Karpychev N.I., Konov A.S., Yushin A.S. // Soviet J. Quantum Electronics. 1980. V.10. №10. P.1279.*
4. *Brydson J. A Rubber Chemistry. London: Appl. Sci. Publ., 1978.*
5. *Science and Technology of Rubber/ Ed. by J. E. Mark, B. Erman, M. Roland. Burlington: Elsevier Acad. Press, 2005.*
6. *Urayama K., Kawamura T., Kohjiya S. // Polymer. 2009. V. 50. №. 2. P. 347.*
7. *Petrova N.N., Portnyagina V.V., Mukhin V.V., Kyzmina E.S. // KnE Materials Science. 2016. V. 1 №1. P. 129.*
8. *Chaikun A.M., Naumov I.S., Petrova A.P. // Polymer Science D. 2016. V. 9. №4. P. 415.*
9. *Asheichik A.A., Bahrami M.R., Zorin D.K. // IOP Conference, Materials Science and Engineering. 2020. V. 971 № 2. P. 022100.*
10. *Li Y., Yang D., Xie J., Wang J. // IOP Conference, Earth and Environmental Science. 2021. V.766. №1. P. 012094.*
11. *Nyemba W.R., Chinguwa S., Marango B.L., Mbohwa C. // Procedia Manufacturing. 2019. V.35. P. 291.*

12. *Morrell P.R., Patel M., Skinner A.R.* // *Polym. Testing.* 2003. v. 22. №. 6. P. 651.
13. *Muppalla R., Srivastava S., Roy P., Jewrajka S.K.* // *Polymer.* 2014. V. 55. №10. P. 2369.
14. *Das A., Mahaling R.N., Stöckelhuber K.W., Heinrich G.* // *Compos. Sci.Technol.* 2011. V. 71 №3. P. 276.
15. *Javadi S., Panahi-Sarmad M., Razzaghi-Kashani M.* // *Polymer.* 2018. V.145. P. 31.
16. *Raftopoulos K.N., Janowski B., Apekis L., Pissis P., Pielichowski K.* // *Polymer.* 2013. V.54 № 11. P. 2745.
17. *Yanmin H., Lan L., Juanjuan C., Yuanfan L.* // *J. Elastomers Plastics.* 2012. V.44 № 6. P. 533.
18. *Liu L., Jia D., Luo Y., Guo B.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V.100 № 3. P. 1905.
19. *Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Ameta R., Mukhopadhyay R., Deuri A.S.* // *Polymer Testing.* 2007. V. 26. №. 1. P. 38.
20. *Kraus G., Childers C.W., Gruver J.T.* // *J. Appl. Polym. Science.* 1967. V. 11. №. 8. P. 1581.
21. *Xu J., Zhang A., Zhou T., Cao X., Xie Z.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2007. V. 92. №. 9. P. 1682.
22. *Haldeeva A.R., Davydova M.L., Sokolova M.D.* // *Mater. Sci. Forum.* 2019. V. 945. P. 356.

23. *Ermilov A. S., Nurullaev E., Shakhidzhanyan K. Z.* // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V.90. №11. P. 1840.
24. *Chen J., Ding N., Li Z., Wang W.* // Aerospace Sci. 2016. V. 83. P. 37.
25. *Rahman M., Brazel C. S.* // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. №12. P. 1223.
26. *Bodaghi A.* // Polymers Adv. Technol. 2020. V. 31. №3. P. 355.
27. *Hahladakis J.N., Velis C.A., Weber R., Iacovidou E., Purnell P.* // J. Hazardous Mater. 2018. V. 344. P. 179.
28. *Jamarani R., Erythropel H.C., Nicell J.A., Leask R.L., Marić M.* // Polymers. 2018. V. 10. №8. P.834.
29. *Babich M.A., Bevington C., Dreyfus M.A.* // Regulat. Toxicol. Pharmacol. 2020. V.111. P. 104574.
30. *Bernard L., Cueff R., Breysse C., Décaudin B., Sautou V.* // Int. J. Pharmaceut. 2015. V. 485. №1–2. P. 341.
31. *Clarson S.J., Dodgson K., Semlyen J.A.* // Polymer. 1985. V.26. №.6. P.930.
32. *Hou G., Zhou X., Li S., Jiang R., Zhang Z., Dong M., Liu J., Lu Y., Wang W., Zhang L., Wang S.* // Macromolecules. 2020. V.54. № 15. P. 6452.
33. *Obrezkova M.A, Gorodov V.V., Khanin D.A., Buzin M.I., Bobrova O.V., Gorshkov A.V., Muzafarov A.M.* // INEOS OPEN. 2022. V.5. №3. P.74.
34. *Pryakhina T.A., Shragin D.I., Strelkova T.V., Kotov V.M., Buzin M.I., Demchenko N.V., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2014. V.63. №6. P.1416.

35. *Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Vasil'ev V.G., Buzin M.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2015. V.64. №3. P. 605.
36. *Vasil'ev V.G., Pryakhina T.A., Shragin D.I., Kononevich Y.N., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // Polymer Science B. 2017. V.59. №3. P. 320.
37. *Gorodov V.V., Demchenko N.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2017. V.66. №7. P.1290.
38. *Gorodov V.V., Bakirov A.V., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Shragin D.I., Myakushev V.D., Papkov V.S., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2018. V.67. №12. P. 2282.
39. *Dyuzhikova Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Y.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* // Polymers. 2022. V. 14. №2. P. 285.
40. *Zlatanovic A., Radojicic D., Wan X., Messman J.M., Dvornic P.R.* // Macromolecules. 2018. V.51. №3. P.895.
41. *Babu G.N., Christopher S.S., Newmarkt R.A.* // Macromolecules. 1987. V.20. №11. P.2654.
42. *Li C., Zhang D., Wu L., Fan H., Wang D., Li B.G.* // Industr. Eng. Chem. Res. 2017. V.56. № 25. P. 7120.
43. *Gorodov V.V., Tikhonov P.A., Buzin M.I., Vasil'ev V.G., Milenin S.A., Shragin D.I., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // Polymer Science B. 2018. V. 60. № 3. P.290.

44. *Stefan Siffrin*. PnD Thesis. Enschede University of Twente, 1993.
45. *Соболевский М. В., Скороходов И. И., Гриневич К. П.*
Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
46. *Milenin S.A., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Vasilenko N.G., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* //Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 2498.
47. *Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M.* //Dokl. Chem. 2009. V. 424. P. 15.
48. *Bychkova A.A., Soskov F.V., Demchenko A.I., Storozhenko P.A., Muzafarov A.M.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. P. 2384.
49. *Zhang G., Sun Y., Qian B., Gao H., Zuo D.* //Polym. Testing. 2020. V.90. P. 106670.
50. *Klonos P. A.* //Polymer. 2018. V. 159. P. 169.
51. *Andrianov K.A., Slonimskii G.L., Zhdanov A.A., Levin V.Yu., Godovskii Ya.K., Moskalenko V.A.* // J. Polym. Sci. A-1. 1972. V. 10. №. 1. P. 1.
52. *Polmanteer K.E., Hunter M.J.* //J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. №. 1. P. 3.
53. *Camino G., Lomakin S.M., Lazzari M.* // Polymer. 2001. V. 42. №. 6. P. 2395.
54. *Jovanovic J.D., Govedarica M.N., Dvornic P.R., Popovic I.G.* // Polym. Degrad. Stab. 1998. V. 61. №. 1. P. 87.

¹H NMR (300 MHz) | Solvent: CDCl₃, rt.

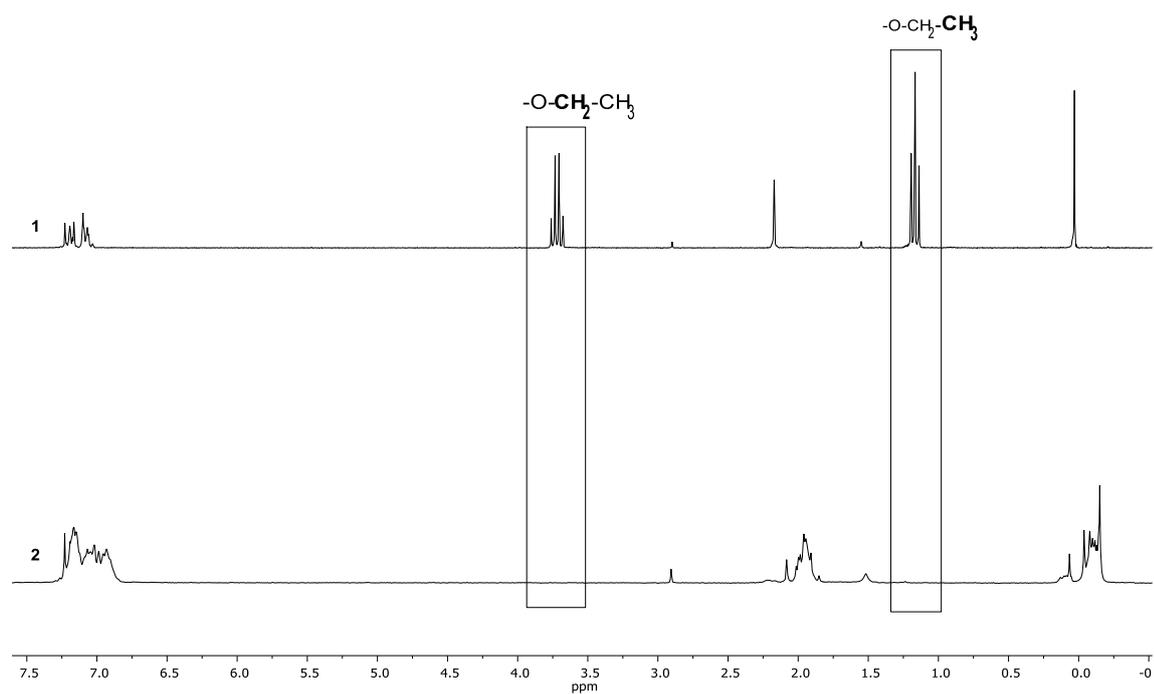


Рисунок 1

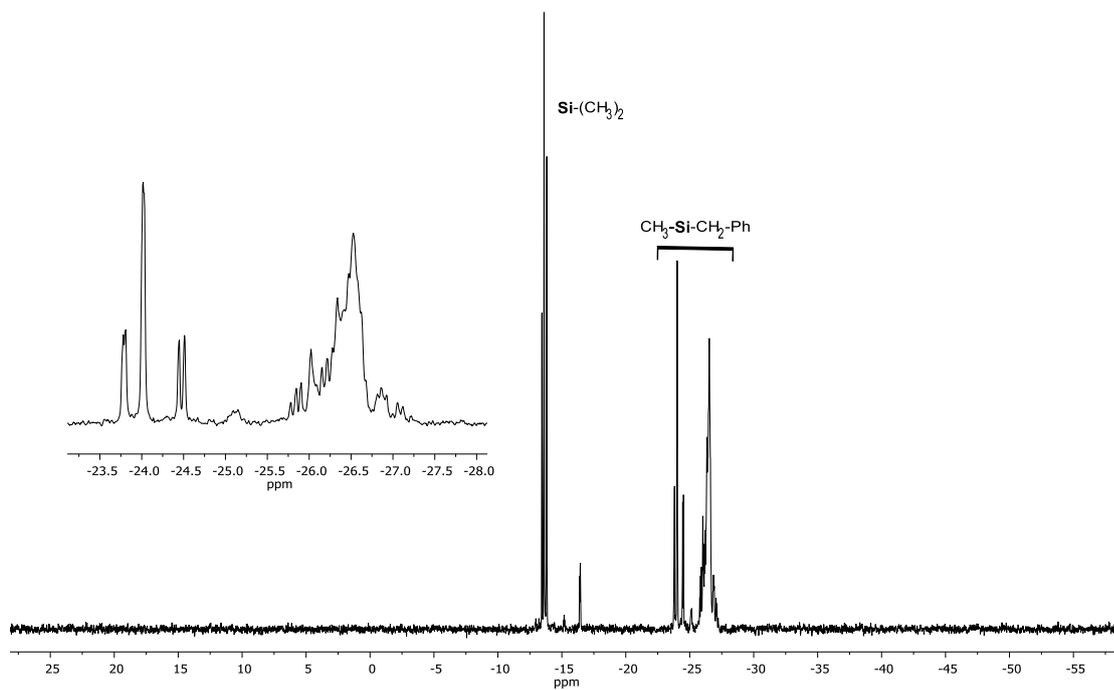


Рисунок 2

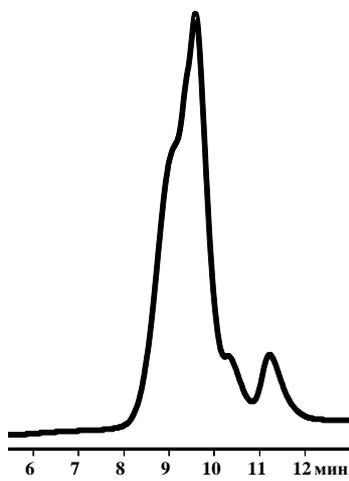


Рисунок 3

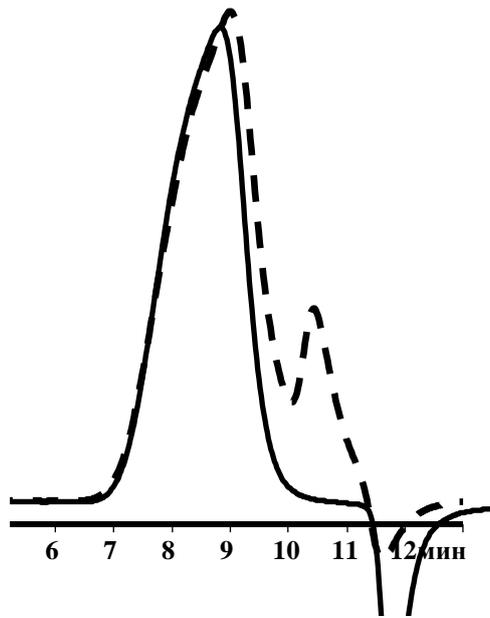
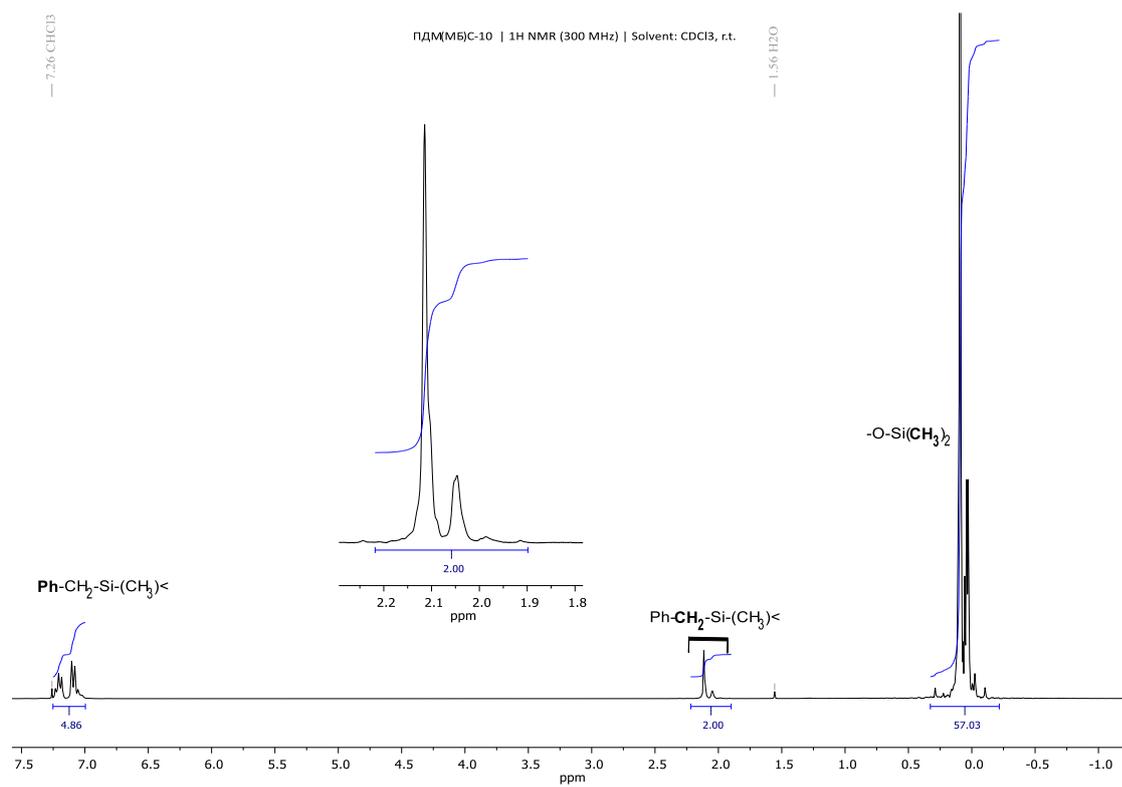


Рисунок 4

(a)



(6)

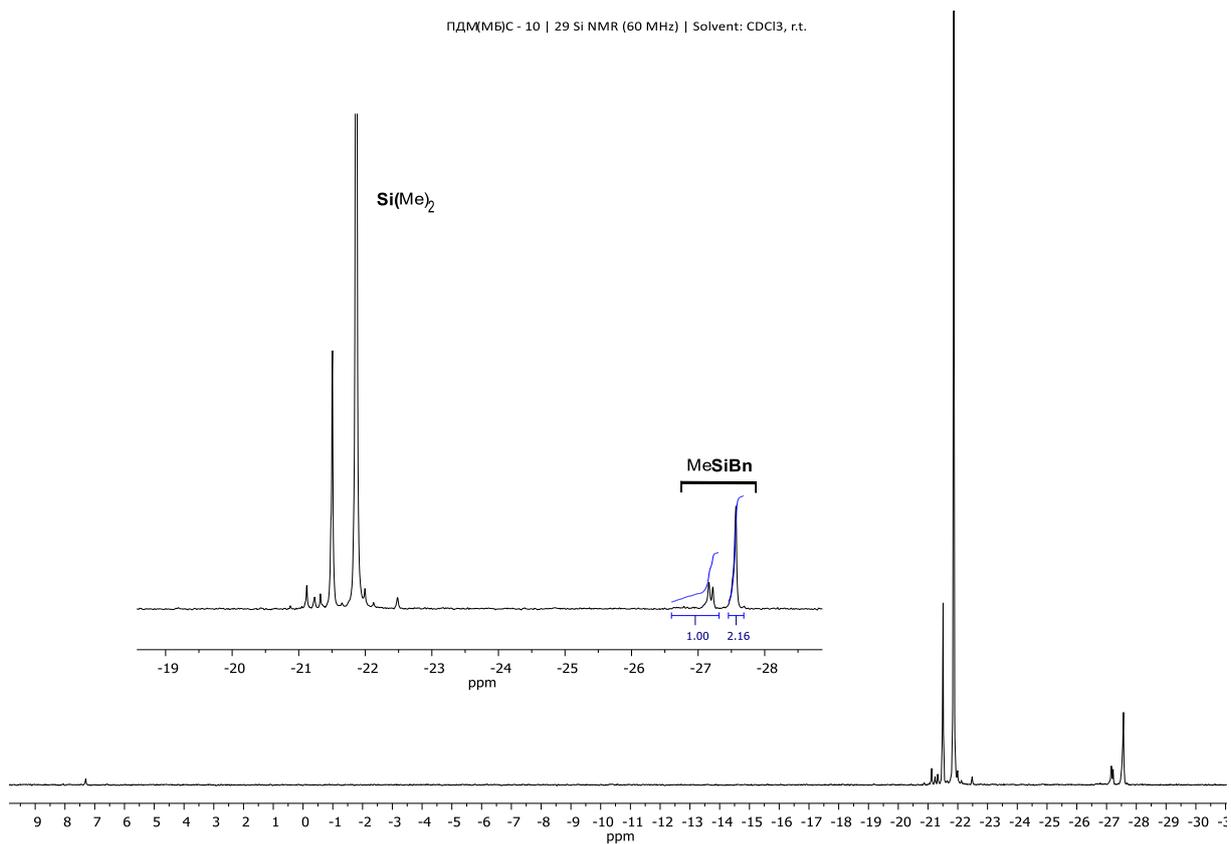


Рисунок 5

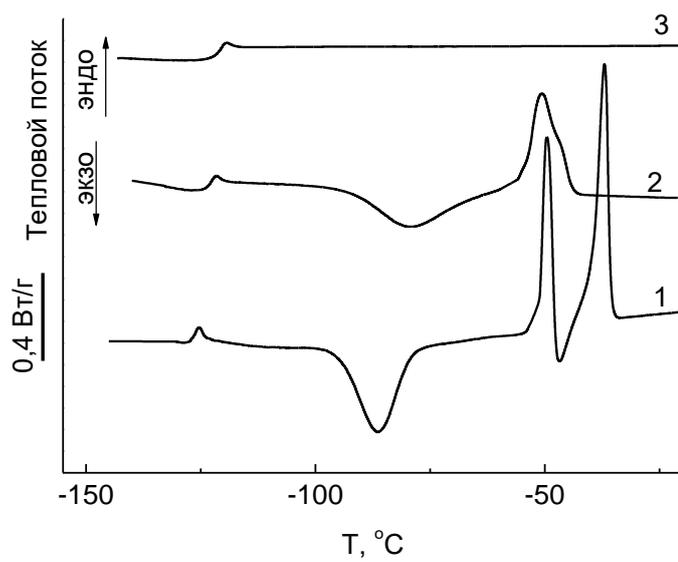


Рисунок 6

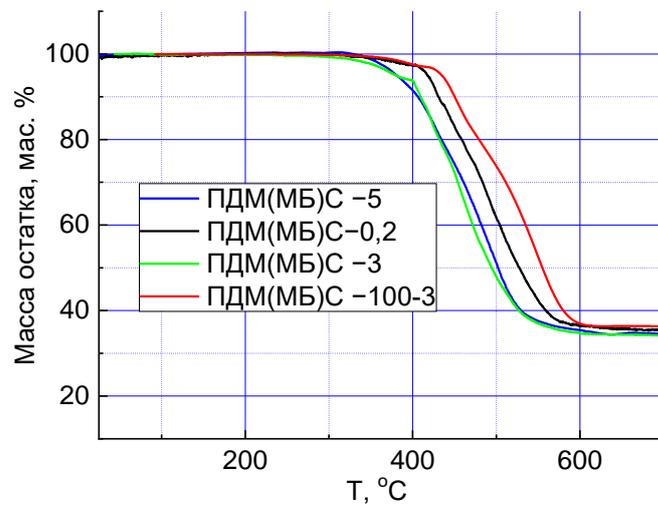


Рисунок 2