

УДК 541.64:547.1'128

## СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ

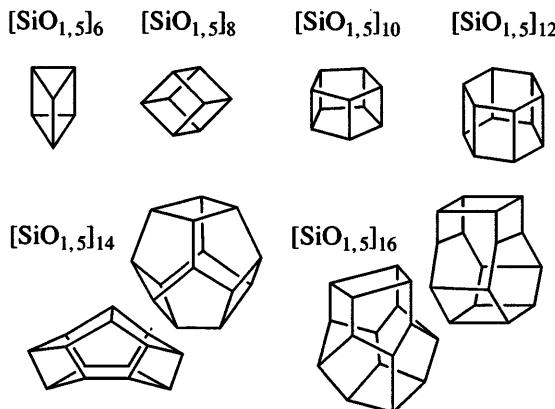
© 2008 г. Т. А. Терещенко

*Государственный дорожный научно-исследовательский институт им. М.П. Шульгина  
03113 Киев, пр. Победы, 57*

Систематизированы данные по методам синтеза реакционноспособных полиэдральных олигомерных силесквиоксанов и сферосиликатов и рассмотрено их влияние на свойства полимерных систем. Показана перспективность применения этих соединений в электронике, оптике, авиакосмической технике, медицине.

Развитие методов контролируемого синтеза наноструктурированных материалов и расширение базы соответствующих исходных соединений, характеризующихся четко определенным химическим составом, структурой, топологией молекул, является основой интенсивных научных разработок и прикладных исследований в высокотехнологичных отраслях. К указанным исходным соединениям относятся фуллерены, карбоновые нанотрубки, дендримеры и их менее регулярные аналоги – гиперразветвленные полимеры, а также полиэдральные олигомерные силесквиоксаны (ПОСС). Последние выделяются уникальным химическим составом и способностью к полимеризации с образованием эластомеров, термопластов, термоотверждаемых систем с упорядоченной структурой и улучшенными свойствами [1–18]. На основе ПОСС можно получать органо-неорганические гибридные материалы с ковалентно связанными фазами без существенного изменения известных методик синтеза полимеров. Полиэдральные олигомерные силесквиоксаны и родственные им полиэдральные олигомерные силикаты (ПОС), называемые также сферосиликатами, являются представителями класса силесквиоксанов – соединений, характеризующихся соотношением между атомами кислорода и кремния  $\text{SiO}_{1,5}$  (“sesqui” = 1,5). В отличие от силесквиоксанов разветвленной и лестничной структуры ПОСС и ПОС – полициклические олигомеры, молекулы которых

содержат полиэдральное силесквиоксановое ядро<sup>1</sup>  $[\text{SiO}_{1,5}]_n$ , где  $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$ . Возможные конфигурации силесквиоксанового ядра при различных значениях  $n$  приведены ниже.

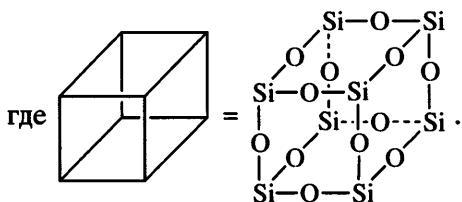
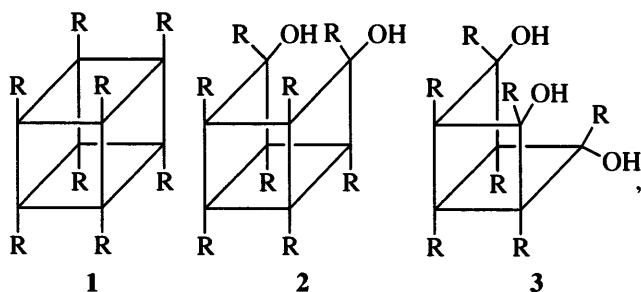


Наиболее доступными и широко используемыми являются октаэдральные соединения ( $n = 8$ ), для которых сферический размер кубического силесквиоксанового ядра составляет 0,54 нм.

Молекула ПОСС эмпирической формулы  $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$  состоит из силесквиоксанового ядра, несущего  $n$  периферических групп R, где R – алкил, алкилен, арил, арилен либо органический радикал, содержащий реакционноспособную группу [7, 19–21]. Характерная особенность ПОСС – существование полностью конденсированных (1) либо частично конденсированных

<sup>1</sup> Структура единичных кристаллов, изученная для ПОСС  $\text{H}_n\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}$  и ПОС  $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_n\text{Si}_n\text{O}_{1,5n}$  методом рентгеновской кристаллографии, идентична [7]. Идентичная интернальная структура показана также для  $n$ -организованных ПОСС [8].

структур (2) и (3), представленных на примере октаэдральных ПОСС:



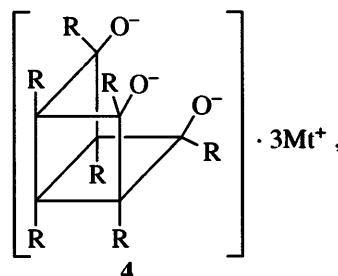
ПОС имеют эмпирическую формулу  $[\text{RSiAlk}_2\text{OSiO}_{1,5}]_n$  и отличаются от ПОСС тем, что периферические группы – это органосилоксигруппы, т.е. указанные выше R присоединены к силесквиоксановому ядру посредством связей Si–O–Si. В соответствии с этим ПОСС и ПОС могут быть представлены как  $T_n$  и  $Q_n$  [20].

ПОСС/ПОС, содержащие одну либо несколько реакционноспособных групп R, обеспечивают возможность формирования полимеров и сополимеров линейной, привитой либо сшитой структуры. ПОСС/ПОС, не образующие ковалентные связи с полимерами, используют для получения самоорганизующихся наносистем и в качестве наполнителей полимерных матриц [2, 22–27].

### СИНТЕЗ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ ЧАСТИЧНО КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Исходными веществами для синтеза указанных соединений являются 1,3,5,7,9,11,14-гептаорганилтрицикло[7.3.3.1<sup>5,11</sup>]гептасилоксан-эндо-3,7,14-триолы (3), реже – 1,3,5,7,9,11-октаорганилтетрацикло[7.3.3.1<sup>5,11</sup>]октасилоксан-эндо-3,14-диолы (2), где R (органил) = цикло- $C_6H_{11}$ , цикло- $C_5H_9$ , изо- $C_4H_9$ . Используют также 1,3,5,7,9,11,14-

гептаорганилтрицикло[7.3.3.1<sup>5,11</sup>]гептасилоксан-эндо-3,7,14-триметалсиланоляты (4) – продукты реакций гидролиза-конденсации триалкоксисилнов:



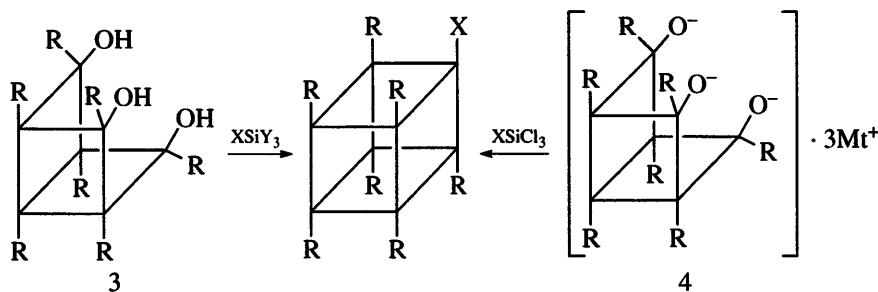
(R = Ph,  $(\text{CH}_2)_3\text{F}$ , цикло- $C_5H_9$ , изо- $C_4H_9$ ; Mt = Na).

Синтез ПОСС 2 и 3 осуществляют гидролитической конденсацией  $\text{RSiCl}_3$  (R = цикло- $C_6H_{11}$ ) в ацетоне при комнатной температуре, выход продукта зависит от продолжительности процесса и достигает ~70%. Продуктом является легко разделяемая смесь, содержащая ~45% соединения 3 и ~15% соединения 2 [28, 29]. ПОСС 4 синтезированы гидролитической конденсацией  $\text{RSiOAlk}_3$ ; для R = Ph, Mt = Na выход составляет ~60% [30]; для R =  $(\text{CH}_2)_3\text{F}$  и Mt = Na достигается количественный выход [31].

ПОСС 3 и 4 являются интермедиатами при получении монофункциональных ПОСС конденсированной структуры.

### СИНТЕЗ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

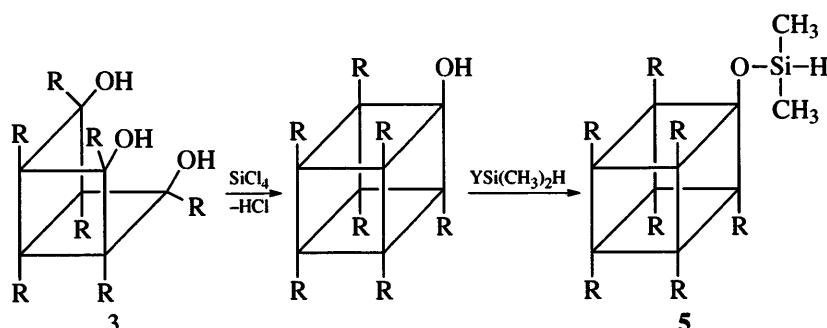
Единственным способом селективного введения одной функциональной группы X являются реакции ПОСС 3 и 4 с силанами  $\text{XSiY}_3$ , где Y – гидролизуемая группа [32–34]. Таким образом, введение функциональной группы X сопровождается формированием полностью конденсированного полиэдрального каркаса:



Здесь R, Mt указаны для соединений 3 и 4, X = H, CH=CH<sub>2</sub>, либо группа, содержащая галоген, (цикло)алкенил, циано-, алкокси-, фенокси-, акрилоилокси-, метакрилоилоксигруппа, либо глицидилоксигруппа; Y = OAlk [32–34].

В процессах функционализации ПОСС важную роль играют реакции гидросилилирования ненасыщенных органических мономеров моно-

функциональными силанами, содержащими одну реакционноспособную группу X = H или OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H. Предпочтительно использование 1-(гидродиметилсилокси)-3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана (5) (X = OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H), схема получения которого приведена ниже [34, 35].

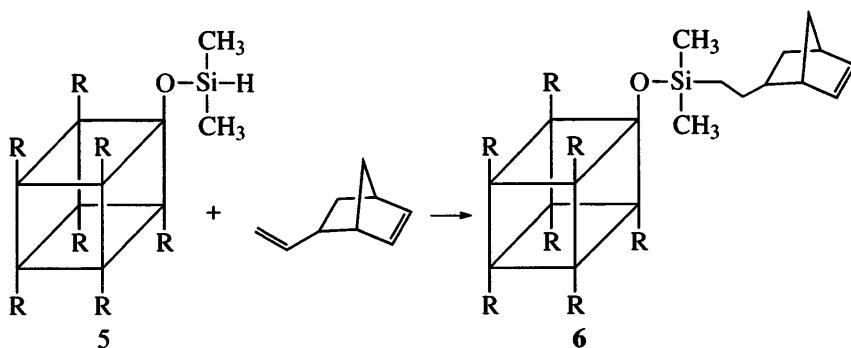


где R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>; Y = Hal, NAlk<sub>2</sub>.

В выбранных условиях реакции промежуточные продукты не склонны к гидролитической конденсации [34, 35].

Реакции гидросилилирования ненасыщенных органических мономеров ПОСС 5 в присутствии 0,01–5 мас. % катализатора Карстедта

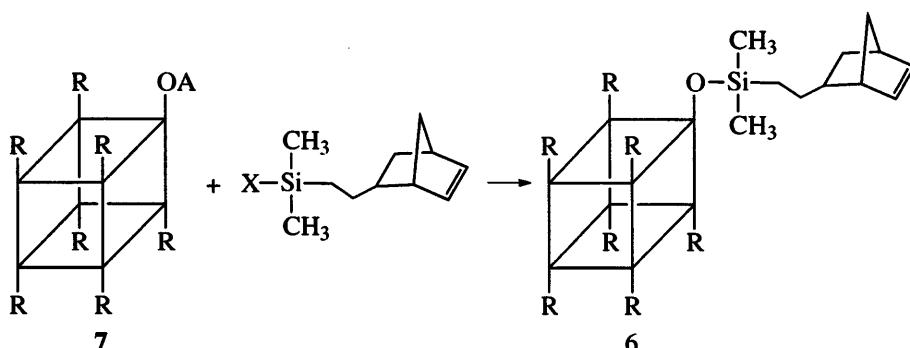
либо катализатора Спейера применяют для получения с количественным выходом 1-[диметил[2-(5-норборнен-2-ил)этил]силилокси]-3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксанов (6) либо иных ПОСС, содержащих циклоолефиновую группу [35, 36].



(R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>).

Альтернативный метод получения ПОСС 6, где R = цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, основан на реакции силили-

рования моносилоксидов 7 с выходом, приближающимся к 90%:

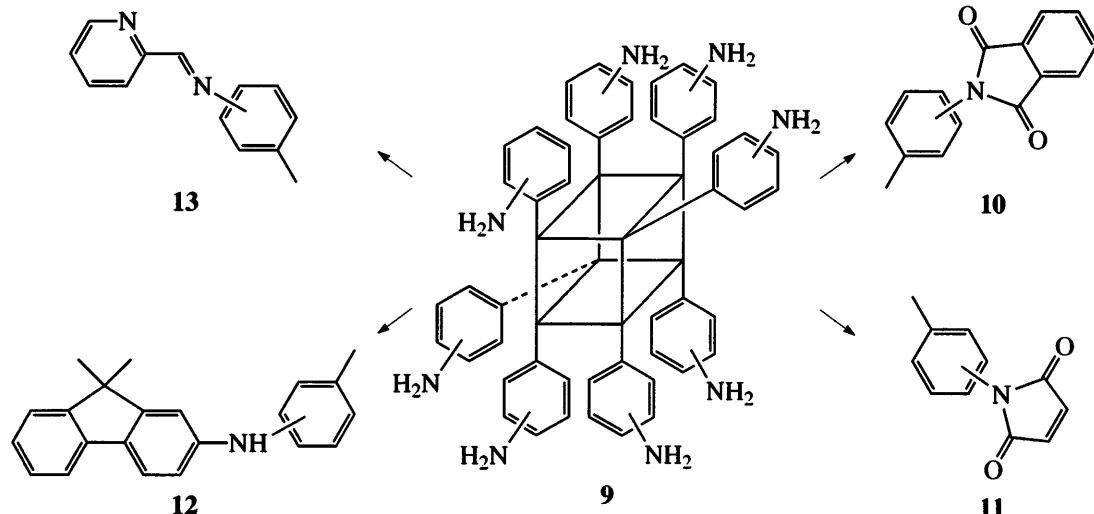


Здесь A = Mt (щелочной либо щелочноземельный металл) или H; X = OH, Cl, Br, I, OR, OOCR, OOR (пероксид), NR<sub>2</sub>, NCO [35, 37].

ПОСС, содержащие циклоолеиновые группы, используют в реакциях сополимеризации с этиленом, так как винил- либо аллилсодержащие ПОСС в данных реакциях неэффективны [10].

### СИНТЕЗ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ КОНДЕНСИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ

Синтез приведенных ПОСС формулы [RSiO<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> реакциями гидролиза-конденсации трихлор- и триалкоксисиланов описан для R = H, CH=CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SH и других R [36, 38–44].



Методики выделения и очистки продуктов определяются их свойствами и могут включать препаративную хроматографию, вакуумное сублимирование либо простые методы высаждения. В некоторых реакциях выход продукта не превышает 20% [39–41].

Отдельную группу полифункциональных ПОСС представляют 1,3,5,7,9,11,13,15-октафенилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан (8, далее фенил-T<sub>8</sub>) и его производные [1, 13, 45]. ПОСС 8 получают гидролизом фенилтриалкокси- или фенилтрихлорсилана в присутствии гидроокиси бензилtrimетиламмония с выходом более 90% [1]. Известны два способа функционализации ПОСС 8.

Первый способ связан с нитрованием фенил-T<sub>8</sub> дымящей азотной кислотой с последующим мягким восстановлением нитропроизводного фенил-T<sub>8</sub> с образованием соединения 9 (продукт представляет собой смесь *мета*- (48%) и *пара*- (52%) изомеров) [1, 45].

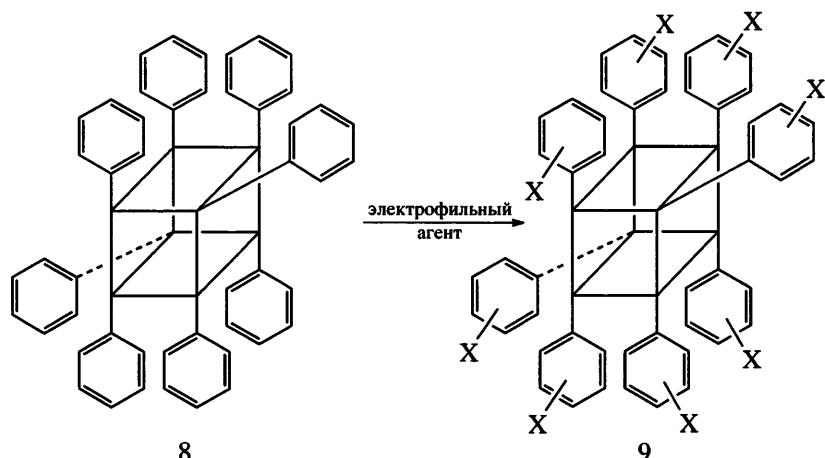
Продукт 9 является исходным для получения целого ряда полифункциональных производных:

1,3,5,7,9,11,13,15-Октафталимидафенилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан (10) получают реакцией соединения 9 с избытком фталевого ангидрида в расплаве [45] или в N-метилпирролидоне [13, 45]; продукт растворим в большинстве полярных органических растворителей. Малеимидное производное 11 синтезируют из продукта 9 и малеинового ангидрида (1 : 8) в ДМФА и токе N<sub>2</sub>, при 60°C, в уксусном ангидриде и N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, выход 79% [45].

При получении флуоренсодержащего ПОСС 12 взаимодействием соединения 9 с 2-бром-9,9-диметилфлуореноном (1.0 : 8.8) в присутствии *tris*-(дибензилиденакетон)дипалладия (100°C, N<sub>2</sub>, 5.5 ч) вследствие стерических затруднений полное замещение функциональных групп невозможно; соотношение флуореновая группа : N = 0.66 [13].

Полифункциональное шиффово основание 13 синтезировано из соединения 9 и 2-пиридинийкарбоксиальдегида (мольное соотношение 1 : 8), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ТГФ, N<sub>2</sub>, 22 ч [13, 45].

Второй способ функционализации ПОСС 8 связан с реакциями электрофильного замещения фенильных групп. Полифенилсилесквиоксаны участвуют в реакциях электрофильного замещения (ацилирования по Фриделю–Крафтсу, сульфонирования), их галоген-производные участвуют в реакциях Джилча, несмотря на определенную способность арилсилановых соединений к протодесилилированию по связям Si–C. Степень замещения (функционализации) ароматических групп в указанных реакциях при избытке электрофильного агента не превышает единицу.

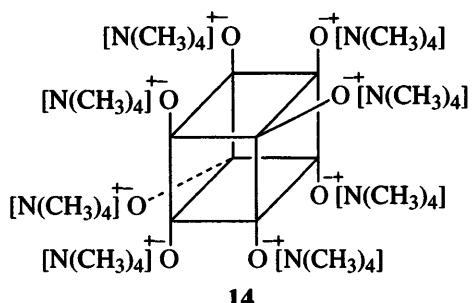


Продукт с X = CH<sub>3</sub>CO получают при следующих условиях: мольное соотношение соединение 8 : CH<sub>3</sub>COCl = 12, CS<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C, 5 ч, выход 87% при 100%-ной конверсии, *мета* : *пара* = 86 : 14; X = H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)C; мольное соотношение соединение 8 : H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(O)CCl = 12, CS<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 ч, выход 68% при 75%-ной конверсии [44] (состав продукта можно эффективно регулировать условиями реакции); X = Br: Br<sub>2</sub>/Fe, CCl<sub>4</sub>, дефлегмация, выход 67%; X = SO<sub>3</sub>Cl: мольное соотношение соединение 8 : ClSO<sub>3</sub>H = 12, 0°C, 2 ч, выход 45% при конверсии 62%.

## СИНТЕЗ СФЕРОСИЛИКАТОВ

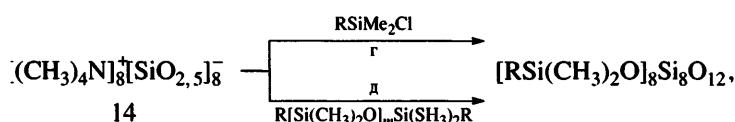
В основе синтеза ПОС лежат химические реакции полиеидральных анионов. Полианионы эмпирической формулы [Si<sub>n</sub>O<sub>5n/2</sub>]<sup>n-</sup> в форме кристаллогидратов получают гидролизом тетраэтоксисилана (ТЭОС) или иных органосиликатов в присутствии четвертичных аммониевых соединений [46–50]. ТЭОС можно заменить поликремниевой кислотой либо дешевыми и доступными продуктами пиролиза обогащенных кремнием природных материалов [51, 52].

Гидролизом ТЭОС в смеси метанола и деионизированной воды в присутствии гидроокиси тетраметиламмония получают раствор *октакис*-(тетраметиламмоний)пентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана (14); выход конечного продукта, являющегося кристаллогидратом, составляет 52–60%.



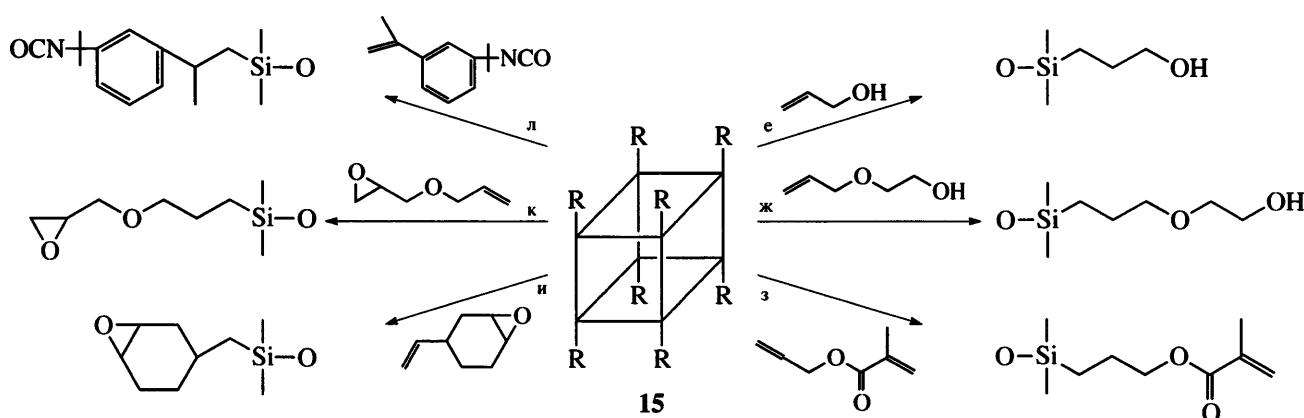
Полученные полианионы могут быть функционализированы взаимодействием с органохлорсиланами (реакция (г)), а также взаимо-

действием с олиго- либо дисилоксанами (реакция (д)) с выходом продукта соответственно 70 и 20% [51, 52]:



где  $m = 1–5$ ;  $R = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_2)_3\text{CH}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ .

1,3,5,7,9,11,13,15-октакис-(диметилсилилокси)пентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан (15) используют в качестве гидросилилирующего агента для получения ряда полифункциональных производных ПОС:



( $\text{R} = \text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ).

Реакции (е), (ж) проводят при мольном соотношении соединение 15 : спирт = 10 : 1 в присутствии катализатора; при определенных услови-

ях образующиеся вещества являются продуктами реакции С-силирования [14]. Целевой продукт реакции (е) – 1,3,5,7,9,11,13,15-ок-

*такис-[<sup>3</sup>-гидроксипропил]диметилсиликси]пентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилюксан – белое твердое вещество, нестабильное в протонных средах;  $T_{\text{пл}} \sim 84^\circ\text{C}$ ; растворим в метаноле, ацетоне, ТГФ и т.д.; выход 86%.*

Продукт реакции (з) является смесью конформационных изомеров (~60%  $\alpha$ -изомера и ~40%  $\beta$ -транс-изомера), содержащей ди- и тримеры, образующиеся в результате интра- и интермолекулярного гидросилилирования [15].

Выход продуктов реакций (и) (гидросилилирование аллилглицидилового эфира) и (к) (гидросилилирование 4-винил-1,2-циклогексенэпоксида) составляет 90% [5, 6].

Реакцию (л) проводят в ТГФ при мольном соотношении ПОС 15 : *m*-изоопропенил- $\alpha,\alpha'$ -диметилбензилизоцианат = 10.5 : 1.0 в присутствии катализатора Карстедта; образующееся вещество – это продукт  $\beta$ -присоединения, что является особенностью гидросилилирования применяемого изоцианата; выход 94% [53].

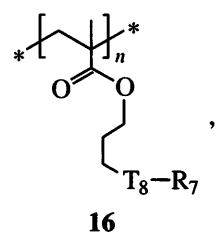
ПОС 15 применяют также для гидросилирирования 1,1'-дивинилферроцена (продукт представляет собой смесь изомеров –  $\alpha$  :  $\beta$  = 1 : 9) и 4'- $\omega$ -алкенил-4-цианобифенолов с различной длиной алкенильных звеньев [54, 55].

## ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Молекулы ПОСС/ПОС могут быть диспергированы в полимерной матрице как в виде кристаллических или аморфных агрегатов различных размеров, так и на молекулярном уровне (1–3 нм) [5, 6, 16, 55–57]. Молекулы ПОСС/ПОС обладают размерами, сопоставимыми с размерами фрагментов полимерных цепей, и способны ограничивать их подвижность на молекулярном уровне. Ограничение подвижности полимерных цепей приводит к повышению температур стеклования и деформационных характеристик. Наряду с этим молекулы ПОСС/ПОС имеют приближенную к сферической оболочке и способны эффективно понижать вязкость полимерных систем, т.е. их

действие аналогично действию пластикаторов. ПОСС/ПОС являются эффективными наполнителями, удельная поверхность которых обычно превышает 400 м<sup>2</sup>/г [58, 59].

На основе олефинов, акрилатов, стиролов, силоксанов, полиуретанов, полиэфириров с использованием моно- и дифункциональных ПОСС были получены полимеры, содержащие монодисперсные наноразмерные неорганические фрагменты в боковых звеньях [56, 59–71]. Введение ПОСС в боковые звенья полимерных цепей может подавлять способность молекул ПОСС к агрегации и формированию нанокристаллов [11, 63, 64]. Агрегации ПОСС препятствуют длинные органические фрагменты, связывающие молекулы ПОСС с полимерной цепью, а также размеры ПОСС, затрудняющие процессы формирования кристаллических областей [9]. Например, 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептаорганилпентацикло[9.5.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилюксан-1-ил)пропилметакрилаты кристалличны, а гомополимеры 16 на их основе, полученные методом свободнорадикальной полимеризации, аморфны:

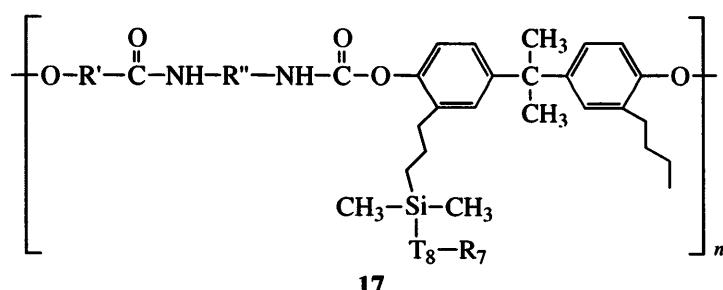


16

где R = *цикло*-С<sub>5</sub>Н<sub>9</sub>, *цикло*-С<sub>6</sub>Н<sub>11</sub>, *изо*-С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>.

Формированию кристаллических агрегатов ПОСС препятствует также размещение молекул ПОСС на концах линейных цепей, как было показано на примере поли- $\varepsilon$ -капроамида ( $M = (5.8-8.8) \times 10^3$ ) телехелевой структуры [65].

Иная картина наблюдается при введении ПОСС в сегментированные ПУ (17) [11, 66, 67]. При содержании ПОСС более 10 мас. % молекулы ПОСС агрегируются в доменах жестких блоков с формированием нанокристаллов:



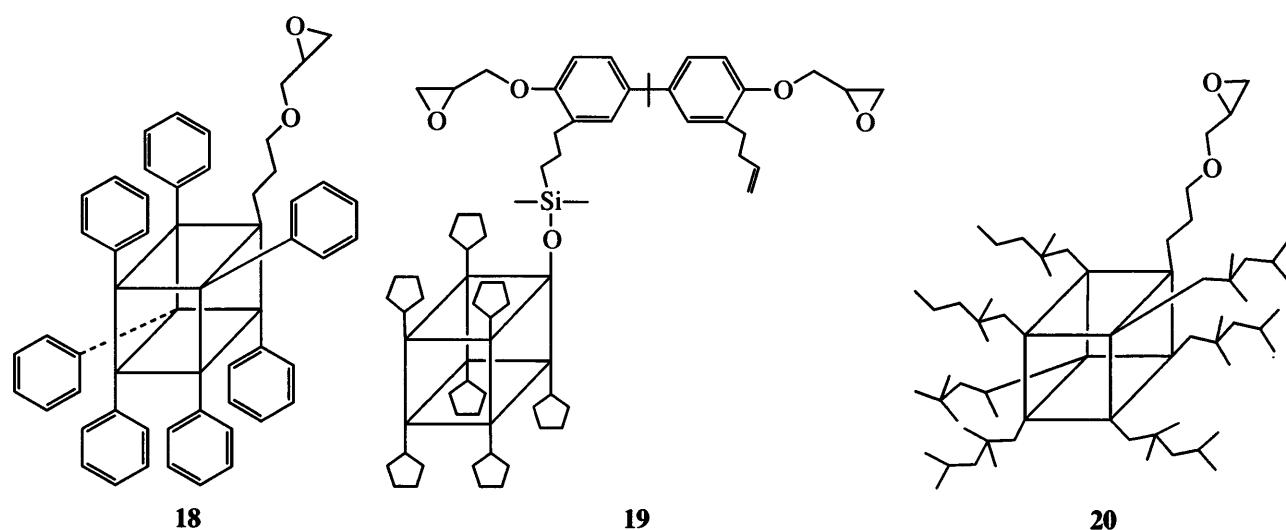
Здесь  $\text{R}$  = цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ ;  $\text{R}' = [(\text{CH}_2)_4\text{O}]$ ,  $\text{R}'' = 4,4'$ - $\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $M_n = 2000$ .

Аналогичным образом самоорганизация и формирование нанокристаллов при содержании ПОСС 5.8 и 9.4 мас. % наблюдаются в иономерных полиуретанах на основе полиокситетраметиленгликоля, диметилолпропионовой кислоты, изофурондиизоцианата и этилендиамина [68].

Агрегация и формирование нанокристаллов ПОСС могут происходить не только в линей-

ных полимерах, но и в сшитой полимерной матрице.

Полимеры сшитой структуры, содержащие кристаллические агрегаты ПОСС, получены на основе диглицидилового эфира бисфенола А, полиоксипропилендиамина ( $M_n = 1 \times 10^3$ ), ~25 мас. % 1-(3-глицидил)пропокси-3,5,7,9,11,13,15-фенилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана (18) и 27 мас. % 1-(органилдиметилсилокси)-3,5,7,9,11,13,15-гептациклогептапентилпентацикло[9.5.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана (19) [69, 70].

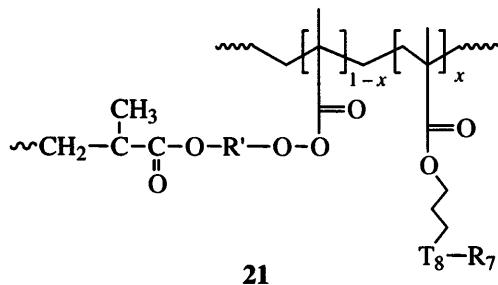


В полимерах, содержащих 1-(3-глицидил)пропокси-3,5,7,9,11,13,15-гептациклогептапентилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан (20), кристалличность не проявляется из-за отсутствия такой исходного ПОСС, однако в полимерной матрице образуются аморфные агрегаты.

В случае различной реакционной способности функциональных групп ПОСС и органиче-

ского мономера формирующиеся в полимерной матрице агрегаты могут содержать значительное количество непрореагировавших молекул ПОСС [71].

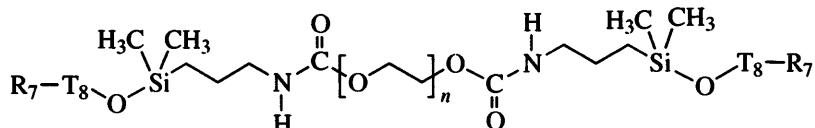
Мономер 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептакарбонилпентацикло[9.5.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан-1-ил)пропилметакрилат, использованный при синтезе полимеров типа



( $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ,  $\text{изо-}C_4H_9$ ;  $x = 0\text{--}0.5\%$ ; к агрегации в матрице более склонны ПОСС, содержащие  $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ), менее реакционноспособен по сравнению с большинством метакриловых мономеров. Вследствие этого большая часть молекул ПОСС, агрегирующих в указанном полимере в нанокристаллы, не связана с полимерной матрицей, и введение ПОСС не оказывает значи-

мого влияния на термомеханические характеристики образцов [71].

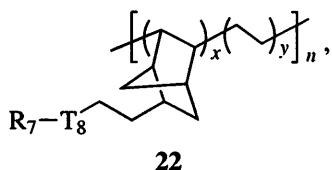
Введение молекул ПОСС влияет на структурную организацию полимерных цепей. Изменение относительного содержания ПОСС-звеньев в поли- $\epsilon$ -капроамиде приводит к модификации структуры полимерных кристаллов с преобладанием  $\alpha$ - или  $\gamma$ -форм [67]. При содержании ПОСС 0.6–1.8 мас. % степень кристалличности поли- $\epsilon$ -капроамида уменьшается на 3–6%. Подавление кристаллизации полимерных цепей наблюдается также при введении 1-(изоцианатопропилдиметилсилика)-3,5,7,9,11,13,15-гептациклогексилпентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана в качестве концевых звеньев в молекулы полиоксиэтиленгликоля [72].



( $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ).

Исследования методом ДСК показали уменьшение кристалличности ПЭО при увеличении содержания звеньев ПОСС. При значениях  $M_n$  ПЭГ 1000 и 2000 эндотермический пик, характеризующий плавление ПЭО, отсутствует [72].

Для сополимеров типа 22 было показано, что наличие ПОСС способствует также значительному понижению температуры плавления кристаллической фазы органической составляющей [10].

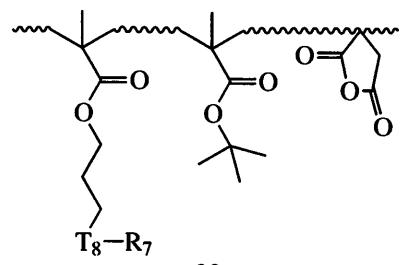


где  $R = \text{цикло-}C_5H_9$ ,  $M_n = (315\text{--}516) \times 10^3$ , содержание ПОСС 18–37 мас. %.

Введение молекул ПОСС в боковые звенья полимерных цепей сопровождается изменением значений  $T_c$  полимеров, что обусловлено формированием сетки, содержащей индивидуальные молекулы ПОСС, действие которых аналогично действию узлов физической сшивки [2, 10].

Наличие звеньев ПОСС приводит к увеличению значений  $T_c$  аморфной фазы. В случае ПОСС с объемными периферическими группами может происходить полное подавление сегментальной подвижности органических фрагментов. Полимер 16, содержащий  $R = \text{цикло-}C_5H_9$ ,  $\text{цикло-}C_6H_{11}$ , характеризуется отсутствием  $T_c$ , тогда как в случае  $R = \text{изо-}C_4H_9$   $T_c = 40^\circ\text{C}$  [9].

Сополимеры 23 на основе ПОСС и *трет*-бутилметакрилата (*трет*-БМА), также в сочетании с иными мономерами, характеризуются повышенными по сравнению с поли-*трет*-бутилметакрилатом значениями  $T_c$  [73].



( $R = C_2H_5$ ,  $\text{цикло-}C_5H_9$ ).

Сополимер 23 на основе ПОСС (30 мас. %), *трет*-БМА (20 мас. %), малеинового ангидрида

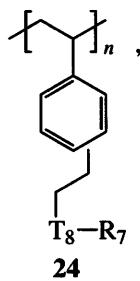
## Характеристики сополимеров 25

R	Содержание звеньев ПОСС в сополимере, мас. %	T <sub>c</sub> , °C
цикло-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	1.4	113
	7.8	127
	79	272
	—	116
цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1.1	112
	7.8	132
	80	202
Полиметилстирол	—	116

(20 мас. %) и итаконового ангидрида (10 мас. %) имеет T<sub>c</sub> = 142°C, в то время как для поли-*трет*-БМА T<sub>c</sub> = 100°C.

Введение 10.4 мас. % ПОСС (R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) в сегментированные ПУ 17 повышает T<sub>c</sub> гибких блоков на 7°C (при отсутствии ПОСС T<sub>c</sub> = -66°C). Наряду с этим увеличение содержания ПОСС затрудняет кристаллизацию гибких блоков, что свидетельствует об увеличении совместимости мягких и жестких сегментов и об ухудшении микрофазового разделения [11, 66, 67].

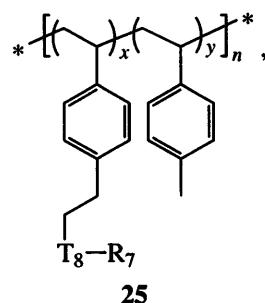
Изменяя содержание ПОСС и периферические группы R, можно в широких пределах варьировать температурные характеристики полимеров. Полимер 24, содержащий R = цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub> либо цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, характеризуется значениями T<sub>c</sub> = 343 и 396°C соответственно [4]:



(n > 100).

Несмотря на закономерное повышение значений T<sub>c</sub> полимерных систем с увеличением содержания ПОСС введение незначительного количества ПОСС аналогично эффекту разбавления может ослаблять физические взаимодействия полимерных цепей и несколько понижать значение T<sub>c</sub>, о чем свидетельствует сравнение приве-

денных в таблице характеристик полиметилстирола и полимера 25



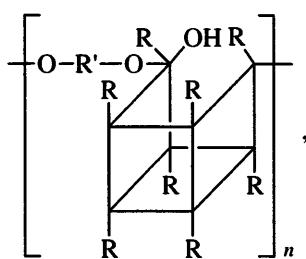
где R = цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; y/x = 0.25–0.99 [4].

Наряду с температурами стеклования при введении ПОСС повышается и температура начала деструкции полимеров. Температура потери 10% массы (T<sub>d</sub><sup>10%</sup>) при нагревании в атмосфере азота полимеров 16 составляет 388°C, в то время как для ПММА температура начала деструкции равна 200°C с количественным выходом мономера при 350–450°C [9]. T<sub>d</sub><sup>10%</sup> полимеров 24 либо сополимеров 25, в зависимости от содержания ПОСС и типа групп R, может быть повышена на 55°C. Так, для полимера 24 (R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>) T<sub>d</sub><sup>10%</sup> составляет 423–445°C, в то время как для поли(4-метилстирола) она равна 388°C [4]. Введение молекул ПОСС существенно повышает термоокислительную стабильность полиолефинов, что обусловлено формированием на поверхности расплава полимера слоя наночастиц ПОСС, предотвращающего деструкцию нижележащих слоев полимера. Для сополимеров 22 температура потери 5% массы повышена на 90–100°C по сравнению с ПЭ. Аналогичные сополимеры ПП содержат чувствительный к процессу деструкции третичный атом углерода, вследствие чего при введении ПОСС термоокислительная стабильность по сравнению с чистым ПП повышается не более чем на 52°C [10].

ПОСС влияют на динамические механические свойства полимеров. Уменьшение степени кристалличности органической фазы при введении 0.6–1.8 мас. % ПОСС в поли-ε-капроамид приводит к некоторому уменьшению модуля упругости последнего [65]. В случае сополимеров типа 22 значительное снижение степени кристалличности органической фазы при содержании ПОСС

до 19 мас. % компенсируется усиливающим действием наночастиц ПОСС, и модули упругости неориентированных образцов в определенных температурных интервалах соответствуют таковым ненаполненного ПЭ [10].

Использование моно- и дифункциональных ПОСС позволяет получать термопластичные органо-неорганические материалы с ковалентно связанными фазами. Например, из сегментированного ПУ 17, содержащего 34 мас. % ПОСС, методом горячего прессования в форме при 200°C изготавливают пленочный материал [11]. Сополимеры 22 легко прессуются при 180°C с образованием прозрачной тонкой прочной пленки [10]. Прозрачные пластики получают методом горячего прессования силлесквиоксан-силоксановых полимеров [17]:



где R = цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; R' = SiMe<sub>2</sub>; SiMe(CH<sub>2</sub>=CH); SiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>; SiMe<sub>2</sub>O(SiMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>; SiMe<sub>2</sub>O(SiMe<sub>2</sub>O)<sub>3,4</sub>SiMe<sub>2</sub>.

При использовании полифункциональных ПОСС и ПОС в качестве узлов сшивки структура и свойства полимерных систем также в значительной мере определяются их количественным составом и природой органических групп R силлесквиоксановых структур [1, 5, 6, 72–81].

### ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭДРАЛЬНЫХ ОЛИГОСИЛСЕСКВИОКСАНОВ И СФЕРОСИЛИКАТОВ

Способность ПОСС/ПОС повышать термическую стабильность, гидролитическую стойкость полимерных материалов, абсорбировать излучение в области УФ-спектра (~250 нм) и формировать пассивирующие слои на поверхности различных полимеров делает эти соединения объектом многочисленных разработок в области микроэлектроники, авиакосмической техники, оптики и т.д.

### Материалы для диэлектрических покрытий

Развитие микроэлектроники, связанное с уменьшением размеров элементов интегральных схем, требует применения покрытий, обладающих малыми диэлектрическими константами ( $k \ll 2.5$ ), малым коэффициентом термического расширения, достаточной термической и механической стабильностью и позволяющих использовать определенные технологии нанесения [82, 83]. В настоящее время применяют диэлектрические покрытия на основе SiO<sub>2</sub> ( $k = 4.2$ ), фторированных силликатных стекол ( $k = 3.6$ ), допированных оксидов ( $k = 2.9$ ) и полисиллесквиоксанов (для полиметилсиллесквиоксана  $k = 2.7$ ) [84]. Преимущество ПОСС/ПОС для указанной области применения – регулируемый химический состав и наличие закрытых internalных пор, обеспечивающих желаемые характеристики, в том числе высокую степень чистоты продукта.

При исследовании “безводных” процессов полимеризации [RSiO<sub>1,5</sub>]<sub>8</sub>, где R = H, CH=CH<sub>2</sub>, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, были показаны возможности образования нанопористых материалов с контролируемой пористостью [84, 85]. Указанные ПОСС/ПОС позволяют применять технологии осаждения покрытий из паровой фазы либо методом spin-on нанесения. Тонкослойные диэлектрические покрытия со значениями  $k \leq 2.6$  [86] получены из смеси ПОСС [RSiO<sub>1,5</sub>]<sub>8</sub> и [RSiO<sub>1,5</sub>]<sub>12</sub> (R = H, Ph, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, OH, норборненил, акрил), [(CH<sub>2</sub>=CH)SiO<sub>1,5</sub>]<sub>10</sub> и низкомолекулярных связывающих агентов, содержащих силановые группы, радикальной полимеризацией при осаждении из паровой фазы. Полимеры для диэлектрических покрытий получают соконденсацией ПОСС [(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>5</sub>(R(OH)SiO)<sub>3</sub>]<sub>8</sub> или [(RSiO<sub>1,5</sub>)<sub>7</sub>(R(X)SiO)]<sub>8</sub> (R = H, Ph, цикло-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, цикло-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; X = OH, OAlk, либо радикалы, содержащие замещенную фторалкильную, эфирную, акрилатную, эпоксидную или иную группу) с прегидролизованными аллоксисиланами. Покрытия формируют методом spin-on нанесения с последующим отжигом [87].

Фоточувствительные полимерные материалы для микросхем, характеризующиеся значениями  $k = 2.06$ – $2.97$ , получают УФ-отверждением смесей 1,3,5,7,9,11,13,15-окта(пропилметакрил)пентацикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана и силика-

лита диаметром 300–400 Å, нанесенных методом spin-on в виде коллоидного раствора [88].

Малыми значениями  $k$  характеризуются некоторые органические полимеры (ЖК-полимеры, полиолефины, фторированные полимеры), однако ряд недостатков ограничивает их применение в микроэлектронике. Модификация указанных полимеров с помощью ПОСС с акрилатными, эфирными, эпоксидными либо иными группами при смешении с готовыми полимерами (например, с термотропными ЖК-полимерами при формировании их из расплава), либо сополимеризацией с мономерами позволяет получать диэлектрики-ламинаты для микросхем ( $k \sim 3.6$ ), отличающиеся повышенной механической стабильностью при  $\sim 150^\circ\text{C}$  [59]. Введение ПОСС  $[\text{RSiO}_{1.5}]_8$  с объемными периферическими группами



приводит к уменьшению значений  $k$  ароматических ПИ, а также позволяет понижать коэффициент термического расширения полииамида вблизи  $T_c$  [74].

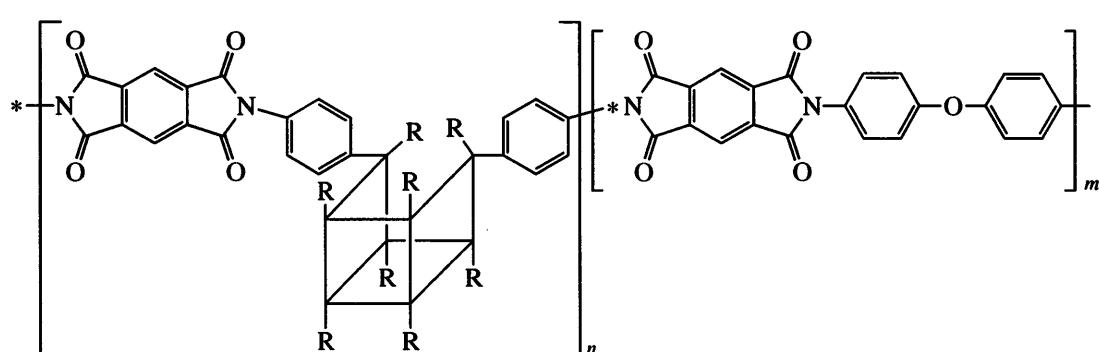
#### *Материалы с повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции*

Высокая устойчивость к термоокислительной деструкции – необходимое свойство материалов,

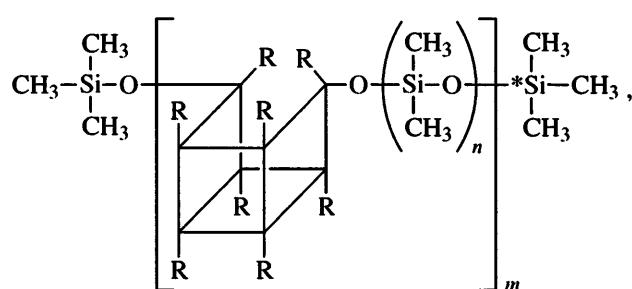
работающих в условиях воздействия кислородной плазмы либо подвергающихся плазменному травлению. Преимуществом ПОСС является способность формировать в данных условиях пассивирующие слои на поверхности полимеров; при этом происходит деструкция периферических органических групп ПОСС и окисление силсесквиокснового каркаса, приводящее к формированию пассивирующего слоя  $\text{SiO}_x$  [89].

Воздействие атомарного кислорода и радиационного излучения в вакууме является основным фактором, способствующим деградации полимерных материалов, применяемых в авиакосмической технике. На малых земных орбитах кинетическая энергия частиц атомарного кислорода ( $\sim 5$  эВ) превышает энергию разрушения связей в органических соединениях ( $\sim 4$  эВ) и значительно ниже энергии, деструктирующей связь  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $\sim 8$  эВ), однако полиорганосилоксаны в указанных условиях деструктируют с выделением циклических продуктов, конденсирующихся на рабочих поверхностях [90].

Введение 10 мас. % ПОСС в полииамиды позволяет на порядок уменьшать глубину травления по сравнению с сертифицированными полииамидами (Kapton H) [89]:



При введении 20 мас. % ПОСС при определенных условиях выдержки скорость травления поверхности пленки полииамида сводится к нулю. Аналогично формирование пассивирующего слоя наблюдается при воздействии атомарного кислорода на покрытие на основе сополимера 1,3,5,7,9,11-октациклогексилтетрацикло[7.3.3.1<sup>5,11</sup>]октасилоксан-эндо-3,14-диола и  $\alpha,\omega$ -бис-(диметиламино)олигодиметилсилоксана [90]:



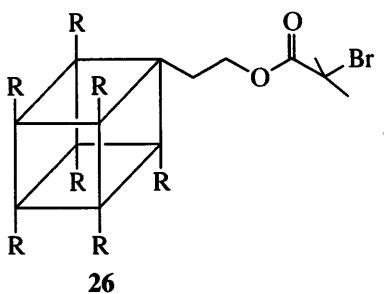
где  $R = \text{цикло-}C_6H_{11}$ ,  $n \sim 5$ ,  $m \sim 40$ .

Звенья ПОСС в указанной структуре распределены в среде линейного полисилоксана, благодаря чему в условиях эксплуатации происходит "самозалечивание" поврежденных участков, обеспечивающее длительную работу материалов.

Высокая устойчивость к травлению определяет использование ПОСС в качестве компонентов резистов для микролитографии. Введение ~30 мас. % 3-(3,5,7,9,11,13,15-гептагэтилпентакикло[9.5.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксан-1-ил)пропилметакрилата в сополимеры 23, используемые в литографии, повышает  $T_c$  полимеров, гидрофобность и устойчивость к травлению кислородной плазмой [72].

Использование ПОСС в качестве компонентов трехслойных резистов для микроэлектроники определяет селективную устойчивость слоев к травлению в токе кислородной и фторсодержащей плазмы. С этой целью для формирования среднего слоя методом нанесения spin-on могут быть использованы пленкообразующие составы на основе гидроксипропилметакрилата, содержащие ПОСС [ $\text{RR}'_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ], где  $\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OC(O)C(CH}_3\text{)=CH}_2$ ,  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , изо- $\text{C}_4\text{H}_9$  [91].

Обогащение поверхности полимерной пленки ПОСС-звеньями позволяет достичь высокой устойчивости к травлению при малом содержании ПОСС. Для этой цели авторами работы [31] были использованы фторсодержащие ПОСС. Поверхность пленки, полученной на основе смеси ПММА с 2 мас. % 1-(2-бромизобутирилокси-этил)-3,5,7,9,11,13,15-гепта(3,3,3-трифторметил)пентакикло[9.5.1.1<sup>3,9</sup>.1<sup>5,15</sup>.1<sup>7,13</sup>]октасилоксана 26, обогащена ПОСС-звеньями:

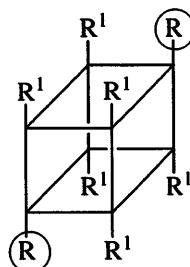


где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ .

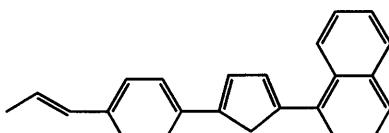
Благодаря введению ПОСС в 5 раз уменьшается истончение слоя полимерной пленки при травлении ионами  $\text{Ar}^+$  [31].

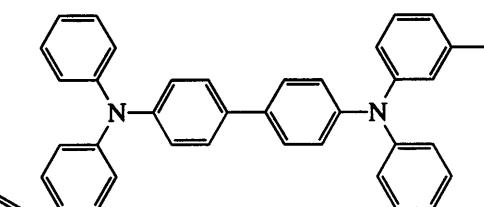
### Полимерные полупроводники

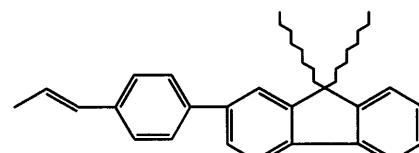
Полимерные полупроводники обладают такими важными свойствами, как оптическая прозрачность, пленкообразование, гибкость, что обеспечивает высокую технологичность изготовления слоев при низкой стоимости. ПОСС могут быть эффективно использованы в указанной области для повышения разрешающей способности полупроводников и селективного улучшения свойств полимерных материалов [92–95]. Молекулярная архитектура полифункциональных ПОСС делает возможной высокую плотность активных групп с различными типами проводимости [94]:



$\text{R} = \text{---CH=CH---}$ ;

$\text{R}' =$   (электронная проводимость),

 (дырочная проводимость) и

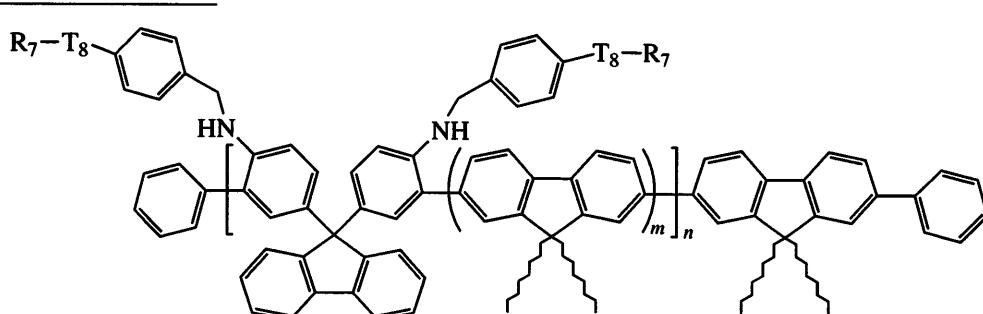
 (хромофорные группы).

Указанные производные ПОСС содержат не менее двух полимеризационноспособных групп  $\text{R}$ ;  $\text{R}'$  могут быть одинаковые либо различные из приведенных выше. Значения ММ позволяют наносить полученные ПОСС на электроды методами распыления или окунания в противополож-

ность дорогостоящим технологиям вакуумного сублимирования.

Введение ПОСС обеспечивает ряд необходимых свойств полимеров: устойчивость к термической, окислительной деструкции, люминесцентную эффективность и другие. Например, введение стерически объемных ПОСС в полифлуорены предотвращает межмолекуляр-

ную агрегацию последних и возникновение кето-дефектов вследствие термо- либо электроокислительной деструкции боковых цепей; это позволяет устранить свечение полифлуоренов в нежелательной области спектра. Светодиоды на основе полифлуоренов, содержащие 10 мас. % ПОСС, характеризуются значительно повышенным квантовым выходом [95]:



(R = *цикло*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>).

#### *Полимерные материалы медицинского назначения*

Основные направления применения ПОСС/ПОС в указанной области – получение полимерных материалов для изготовления протезов и имплантантов [96–100]. Благодаря способности изменять свободную энергию поверхности ПОСС и органические композиты на их основе были представлены как новое поколение материалов биомедицинского назначения [22]. Полимеры для имплантантов могут содержать ПОСС/ПОС, обеспечивающие физическую (ионную) сшивку полимеров. Экстремально малый размер молекул ПОСС/ПОС и большое количество функциональных групп приводят к усилинию межцепочных ассоциативных взаимодействий, повышающих модули сжатия и устойчивость полимерных гидрогелей. Такие гидрогели могут быть использованы для создания имплантантов, несущих нагрузку, оптических линз, а также для трансэпителиального введения лекарственных препаратов [98].

Введение ПОСС с реакционноспособными группами в коммерческие полимеры позволяет получать прозрачные биосовместимые материалы с высокими коэффициентами рефракции и улучшенными физико-механическими характе-

ристиками для контактных линз и искусственных хрусталиков [99]. Использование ПОСС типа 16 (R = *цикло*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, *изо*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) в качестве наполнителей композиционных материалов на основе акрилатов и метакрилатов для ортодонтии и стоматологии существенно понижает водорастворимость и водопоглощение композитов по сравнению с иными коммерческими наполнителями, позволяет уменьшать объемную полимеризационную усадку материалов до 2% [58, 100].

Как следует из представленного материала, полимерные системы, содержащие наноразмерные молекулы ПОСС/ПОС, существенно отличаются характером взаимодействия нанонаполнителей с полимерной матрицей, а также характером зависимости структуры и свойств систем от состава. Следует ожидать, что приоритетным направлением исследований будет разработка фундаментальных принципов селективного моделирования структуры и свойств содержащих ПОСС/ПОС полимерных систем [89]. Актуальным является также расширение ассортимента и развитие методов синтеза исходных ПОСС/ПОС, в том числе из природных материалов, так как несмотря на коммерциализацию стоимость ПОСС/ПОС и полупродуктов на их основе относительно высока.

Автор выражает благодарность В.В. Шевченко за помощь в подготовке статьи.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang J.-C., He C.-B., Xiao Y., Mya K.Y., Dai J., Siow Y.P. // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4491.
2. Fu B.X., Gelfer M.Y., Hsiao B.S. // Polymer. 2003. V. 44. № 5. P. 1499.
3. Wahab M., Kim I., Ha C.S. // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4705.
4. Haddad T.S., Lichtenhan J.D. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7302.
5. Choi J., Yee A.F., Laine R.M. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 15. P. 5666.
6. Choi J., Harcup J., Yee A.F., Zhu Q., Laine R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 46. P. 11420.
7. Agaskar P.A., Day V.W., Klemperer W.G. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 18. P. 5554.
8. Clegg W., Sheldrick G.M., Vater N. // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 3162.
9. Lichtenhan J.D., Otonari J.A., Carr M.J. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8435.
10. Zheng L., Farris R.J., Couchlin E.B. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 23. P. 8034.
11. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // Polymer. 2001. V. 42. № 2. P. 599.
12. Dvornic P.R., Hartmann-Thompson C., Keinath S.E., Hill E.J. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 20. P. 7818.
13. Tamaki R., Tanaka J., Asuncion M.Z., Choi J., Laine R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2001. V. 123. № 49. P. 12416.
14. Zhang C., Laine R.M. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. № 29. P. 6979.
15. Sellinger A., Laine R.M. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 6. P. 2327.
16. Pyun J., Matyjaszewski K., Wu J., Kim G.-M., Chun S.B., Mather P.T. // Polymer. 2003. V. 44. № 9. P. 2739.
17. Lichtenhan J.D., Vu N.Q., Carter J.A., Gillman J.W., Fehrer F.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 8. P. 2141.
18. Baney H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 5. P. 1409.
19. Mori H., Lanzendorfer M.G., Müller A.H.E. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 14. P. 5228.
20. Abe Y., Gunji T. // Progr. Polym. Sci. 2004. V. 29. № 3. P. 149.
21. Hong B., Thoms T.P.S., Murfee H.J., Lebrun M.J. // Inorg. Chem. 1997. V. 36. № 27. P. 6146.
22. Capaldi F.M., Rutledge G.C., Boyce M.C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 15. P. 6700.
23. Carroll J.B., Frankamp B.L., Rotello V. M. // Chem. Commun. 2002. V. 24. № 17. P. 1892.
24. Jeoung E., Carroll J. B., Rotello V.M. // Chem. Commun. 2002. V. 24. № 14. P. 1510.
25. Naka K., Itoh H., Chujo Y. // Nano Lett. 2002. V. 2. № 11. P. 1183.
26. Soong S.Y., Cohen R.E., Boyce M.C. // Polymer. 2007. V. 48. № 5. P. 1410.
27. Hottle J.R., Kim H.J., Deng J., Farmer-Creely C.E., Vieters B.D., Esker A.R. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 13. P. 4900.
28. Brown J.F., Vogt L.H. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 19. P. 4313.
29. Feher F.J., Newman D.A., Walzer J.F. // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. № 5. P. 1741.
30. Morimoto Y., Ito K., Oikawa H., Yamahiro M., Watanabe K., Ootake N. USA Pat. Appl. Publ. No 2005/0215807. 2005.
31. Koh K., Sugiyama S., Moringa T., Ohno K., Tsujii Y., Fucuda T., Yamahiro M., Iijima T., Oikawa H., Watanabe K., Miyashita T. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 4. P. 1264.
32. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Liu Q., Haddad T.S. USA Pat. Appl. Publ. No 2003/0055193. 2003.
33. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Liu Q., Haddad T.S. Pat. 6927270 USA. 2005.
34. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 5939576 USA. 1989.
35. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 5942638 USA. 1999.
36. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., An Y.-Z., Reinerth W., Feher F.J. Pat. 6911518 USA. 2005.
37. Feher F.J., Budzichowski T.A., Rahimian K., Ziller J.W. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3859.
38. Lichtenhan J.D., Feher F.J., Soulivong D. Pat. 6100417 USA. 2000.
39. Frye C.L., Collins W.T. // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 5586.

40. Agaskar P.A. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. № 13. P. 2707.
41. Bassindale A.R., Gentle T.E. // J. Mater. Chem. 1993. V. 3. № 12. P. 1319.
42. Воронков М.Г., Мартынова Т.Н., Мирков Р.Г., Бельй В.И. // Журн. общ. химии. 1979. Т. 49. № 7. С. 1522.
43. Мартынова Т.Н., Корчков В.П. // Журн. общ. химии. 1981. Т. 52. № 7. С. 1585.
44. Duchateau R., Cremer U., Harmsen R.J., Mohammad S.I., Abbenhuis H.C.L. // Organometallics. 1999. V. 18. № 26. P. 5447.
45. Laine R.M., Tamaki R., Choi J. Pat. 6927301 USA. 2005.
46. Hoebbel D., Pitsch I., Reiher T., Hiller W., Jancke H., Muller D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1989. B. 576. S. 160.
47. Hasegawa I., Sakka S., Sugahara Y., Kuroda K., Kato C. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. № 4. P. 208.
48. Hoebbel D., Garzo G., Engelhardt G., Vargha A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. B. 494. S. 31.
49. Hasegawa I., Kuroda K., Kato C. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. № 7. P. 2279.
50. Hoebbel D., Wieker W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1971. B. 384. S. 43.
51. Hasegawa I., Laine R.M., Asuncion M.Z., Takamura N. USA Pat. Appl. Publ. No 2005/0142054. 2005.
52. Weidner R., Zeller N., Deubzer B., Frey V. Pat. 5047492 USA. 1991.
53. Neumann D., Fisher M., Tran L., Matisons J.G. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 47. P. 13998.
54. Morán M., Casado C.M., Cuadrado I., Losada J. // Organometallics. 1993. V. 12. № 11. P. 4327.
55. Mehl G.H., Goodby J.W. // Angew. Chem. 1996. V. 35. № 22. P. 2641.
56. Dittmar U., Hendon B.J., Florke U., Maarsmann H.S. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 489. № 1–2. P. 185.
57. Li G.Z., Wang L.C., Toghiani H., Daulton T.L., Pittman C.U. // Polymer. 2002. V. 43. № 15. P. 4167.
58. Jia W. Pat. 6653365 USA. 2003.
59. Sethumadhavan M., Kennedy S.D., Barton C.L. Pat. 2004/114732 WO. 2004.
60. Chattopadhyay D.K., Raju K.V.S.N. // Progr. Polym. Sci. 2007. V. 32. № 3. P. 352.
61. Liu Y.R., Huang Y.D., Liu L. // Comp. Sci. Technol. 2007 (in press).
62. Chen K.-B., Chang Y.-P., Yang S.-H., Hsu C.-S. // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91. № 11. P. 2731.
63. Kim G.M., Qin H., Fang X., Sun F.C., Mather P.T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 24. P. 3299.
64. Li G.Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T.L., Koyama K., Pittman C.U. // Macromolecules. 2001. V. 34. № 25. P. 8686.
65. Baldi F., Bignotti F., Ricco L., Monticelli O., Riccò T. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. № 4. P. 3409.
66. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // Polym. Int. 2000. V. 49. № 5. P. 437.
67. Fu B.X., Hsiao B.S., Pagola S., Stephens P., White H., Rafailovich M., Sokolov J., Mather P.T., Jeon H.G., Phillips S., Lichtenhan J., Schwab J. // High Perform. Polym. 2000. V. 12. № 4. P. 565.
68. Turri S., Levi M. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 13. P. 5569.
69. Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Steinhart M., Slouf M. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 25. P. 9449.
70. Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 25. P. 9457.
71. Bizet S., Galy J., Gerard J.-F. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 7. P. 2574.
72. Kim B.-S., Mather P.T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 22. P. 8378.
73. Tegou E., Bellas V., Gogolides E., Agritis P. // Microelectronic Eng. 2004. V. 73–74. № 6. P. 238.
74. Xu H., Yang B., Wang J., Guang S., Li C. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 25. P. 10455.
75. Lee Y.-J., Huang J.-M., Kuo S.-W., Lu J.-S., Chang F.-C. // Polymer. 2005. V. 46. № 1. P. 173.
76. Pellice S.A., Fasce D.P., Williams R.J.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2003. V. 41. № 13. P. 1451.
77. Xu H.Y., Kuo S.W., Lee J.S., Chang F.C. // J. Polym. Res. 2002. V. 9. № 4. P. 239.
78. Mu J., Zheng S. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 307. № 2. P. 377.
79. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 12. С. 2111.

80. Tereshchenko T.A., Shevchuk A.V., Shevchenko V.V. // Eur. Polym. Congr. 2005. Moscow, 2005. P. 128 (P1.4–46). Ref. 5815.
81. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // Тез. докл. IX Междунар. конф. по физике и физикохимии олигомеров. Одесса, 2005. С. 216.
82. Connor E.F., Sundberg L.K., Kim H.-C., Cornelissen J.J., Magbitan T., Rice P.M., Lee V.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 32. P. 3703.
83. Pai R.A., Humayun R., Schulberg M.T., Sengupta A., Sun J.-A., Watkins J.J. // Science. 2004. V. 303. № 5657. P. 507.
84. Zhang C., Babonneau F., Bonhomme C., Laine R.M., Soles C.L., Hristov H.A., Yee A.F. // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. № 33. P. 8380.
85. Jeng S.-P. Pat. 5548159 USA. 1996.
86. Hogle R.A., Helly P.J., Ma C., Miller L.J. Pat. 6936537 USA. 2005.
87. Kuhnle A., Jost C., Rauleder H., Rentrop C., Van Dam R., Timmer K., Fisher H. Pat. 2005/004220 WO. 2005.
88. Brunemeier P.E., Sengupta A., Gaynor J.F., Havemann R.H. Pat. 6873026 USA. 2005.
89. Phillips S.H., Haddad T.S., Tomczak S.J. // Curr. Opinion Solid State Mater. Sci. 2004. V. 8. № 1. P. 21.
90. Gonzalez R.I., Phillips S.H., Hoflund G.B. // J. Spacecraft Rockets. 2000. V. 37. № 4. P. 463.
91. Meador J.D., Nagatkina M., Holmes D. Pat. 2004/076465 WO. 2004.
92. Zhang X., Chen Z., Yang Ch., Li Z., Zhang K., Yao H., Qin J., Chen J., Cao Y. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 422. № 4–6. P. 386.
93. Chen K.-B., Chang Y.-P., Yang S.-H., Hsu C.-S. // Thin Solid Films. 2006. V. 514. № 1–2. P. 103.
94. Sellinger A., Laine R.M. Pat. 6517958 USA. 2003.
95. Chou C.-H., Hsu S.-L., Dinakaran K., Chiu M.-Y., Wei K.-H. // Macromolecules. 2005. V. 38. № 3. P. 745.
96. Mather P.J., Ge Q., Liu C. Pat. 2004/033515 WO. 2004.
97. Kannan R.Y., Salacinski H.J., Groot J.D., Clathworthy I., Bozec L., Horton M., Butler P.E., Seifalian A.M. // Biomacromolecules. 2006. V. 7. № 1. P. 215.
98. Ruberti J., Braithwaite G. Pat. 2005/017000 WO. 2005.
99. Lai Y.-C., Bonafini J.A. Pat. 2004/024042 WO. 2004.
100. Gao F., Tong Y., Schricker S.R., Culbertson B.M. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. № 6. P. 355.

## Synthesis and Application of Polyhedral Oligosilsesquioxanes and Spherosilicates

**T. A. Tereshchenko**

*Shul'gin State Institute for Road Research,  
pr. Pobedy 57, Kiev, 03113, Ukraine  
e-mail: exprcor@ukr.net*

**Abstract**—Data on methods for the synthesis of reactive polyhedral oligomeric silsesquioxanes and spherosilicates are summarized and their influence on the properties of polymer systems is considered. It has been shown that these compounds hold promise for electronics, optics, aerospace technology, and medicine.