

Научная статья

УДК 678.744.33

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-6-74-85

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СБОРКИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ 1,1,3,3-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3-ДИЭТОКСИДИСИЛОКСАНА

А.В. Бутузов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Рассмотрены результаты исследований поликонденсации «in situ» в процессе частичного гидролиза соединения $C_2H_5O(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OC_2H_5$. Представлены влияние мольного соотношения реагентов на олигомерный состав продуктов частичного гидролиза и зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп. Проведено сравнение закономерностей формирования макромолекул в процессах частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана и гомофункциональной конденсации 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола.

Ключевые слова: частичный гидролиз, гомофункциональная конденсация, гетерофункциональная конденсация, химическая сборка, органоалкоксисиланы, органосиланолы, органоциклоксиланы

Для цитирования: Бутузов А.В. Изучение химической сборки макромолекул в процессе гидролитической поликонденсации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана // Труды ВИАМ. 2026. № 6 (160). С. 74–85. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-6-74-85.

Scientific article

THE STUDY OF CHEMICAL ASSEMBLY OF MACROMOLECULES IN HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF 1,1,3,3-TETRAMETHYL-1,3-DIETHOXYDISILOXANE

A. V. Butuzov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article describes the results of a research on polycondensation «in situ» in the processes of partial hydrolysis of $C_2H_5O(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OC_2H_5$. The influence of the molar ratio of reagents on the oligomeric composition of the partial hydrolysis products and the dependence of the monomer conversion degree on conversion of functional groups are presented. A comparison of the patterns of macromolecules formation in the processes of partial hydrolysis of 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane and homofunctional condensation of 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane-1,3-diol is carried out.

Keywords: partial hydrolysis, homofunctional condensation, heterofunctional condensation, chemical assembly, organoalkoxysilanes, organosilanols, organocyclosiloxanes

For citation: Butuzov A.V. The study of chemical assembly of macromolecules in hydrolytic polycondensation of 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-diethoxydisiloxane. *Trudy VIAM*, 2026, no. 6 (160), pp. 74–85. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-6-74-85.

Введение

В современном мире растет заинтересованность во все более перспективных образцах авиационной и ракетно-космической техники, которая активизирует работы по созданию новых перспективных керамических материалов и совершенствованию методов их производства [1–4]. В последние годы особое внимание уделяется таким направлениям изготовления керамических материалов, которые объединяли бы технологии аддитивного производства с получением керамики из кремнийорганических полимеров-прекурсоров [5–7]. Такой синергетический подход открывает возможности для изготовления керамических изделий со сложной геометрической формой и высокой точностью воспроизведения деталей. Более того, это позволяет, варьируя химический состав и молекулярную структуру полимеров-прекурсоров, регулировать в широких пределах микроструктуру, а также элементный состав керамики. В связи с этим проведение научно-исследовательских работ, нацеленных на синтез кремнийорганических полимеров-прекурсоров для керамики, является первоочередной задачей.

Наиболее многообещающий метод получения полимеров-прекурсоров для керамических материалов – золь-гель технология [8, 9]. Специфической особенностью алкоксидов кремния является их ограниченная взаимная растворимость с водой, что характеризует процесс гидролитической поликонденсации как гетерофазный реакционно-массообменный [10]. В качестве основных объектов исследования в золь-гель процессах часто используют тетрафункциональные мономеры, такие как тетраметоксисилан (ТМОС) [11, 12] и тетраэтоксисилан (ТЭОС) [12–14], а также трифункциональные мономеры, например метилтриэтоксисилан (МТЭОС) [14, 15], метилтриметоксисилан (МТМС) [11, 16], этилтриэтоксисилан (ЭТЭОС) [17], винилтриэтоксисилан (ВТЭОС) [18], фенилтриметоксисилан (ФТМС) [19] и др. Но из-за высокой функциональности данных мономеров возникают трудности в расшифровке промежуточных и конечных составов, а также путей формирования молекулярной цепи в процессе гидролитической поликонденсации. Поэтому многие авторы (с целью изучения влияния различных факторов на химическую сборку макромолекул и конечный состав продуктов в золь-гель процессах) использовали в качестве мономера диметилдиэтоксисилан (ДМДЭОС) [11, 14, 17], который имеет функциональность, равную двум. Однако даже при переходе к более простой системе реакций, сам процесс исследования происходящих превращений и взаимодействий остается достаточно сложным.

В связи с тем, что на первых этапах гидролитической поликонденсации диметилдиэтоксисилана основным продуктом реакции является 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксан, которого при определенных условиях проведения процесса образуется до 55 % (мольн.) [20] и который во многом определяет дальнейшую сборку цепи, представляли интерес изучение реакции частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана и сравнение полученных результатов с известными закономерностями гомофункциональной конденсации (ГМФК) для 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола [21].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Материалы и методы

Синтез 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана проводили в три стадии. На первой стадии в четырехгорлую колбу, оборудованную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и водяной баней, заливали диметилдихлорсилан. Процесс этерификации диметилдихлорсилана проводили путем медленного

добавления двукратного избытка этилового спирта. Скорость прикапывания контролировали так, чтобы температура смеси не превышала 30 °С. После добавления всего количества этилового спирта смесь перемешивали при скорости вращения мешалки 1000 об/мин в течение 1 ч. Затем проводили перегонку при атмосферном давлении непрореагировавшего этилового спирта с выделившимся в ходе реакции этерификации хлористым водородом.

На второй стадии проводили частичный гидролиз полученного диметилдиэтоксисилана при мольном соотношении $H_2O/(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$, равном 0,25. В четырехгорлую колбу, оборудованную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и водяной баней, заливали полученный на первой стадии диметилдиэтоксисилан. Затем при помощи капельной воронки проводили постепенное прикапывание дистиллированной воды в течение 1 ч. После добавления всего количества дистиллированной воды смесь перемешивали при скорости вращения мешалки 500 об/мин в течение 6 ч.

На третьей стадии проводили вакуумную перегонку продуктов частичного гидролиза диметилдиэтоксисилана. В результате отобрана фракция с содержанием 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксисилана 96 % (по массе).

Частичный гидролиз 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана проводили водным 0,1 нормальным раствором HCl при концентрации ацетона в смеси [D] = 50 % (мольн.) в микрореакторе идеального смешения периодического действия с плоским дном (объем 10 мл), снабженном мешалкой (2500 об/мин) и отражательными ребрами. Процесс осуществляли путем мгновенного ввода реагентов в реактор при мольном соотношении $H_2O/C_2H_5O(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2OC_2H_5$ в интервале от 0 до 1. Во время прохождения гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана отбирали пробы реакционной массы и определяли состав продуктов методом газовой-жидкостной хроматографии.

Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе, снабженном детектором по теплопроводности, насадочной колонкой длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполненной неподвижной фазой SE-30 на носителе Хроматон N-AW-DMCS (в качестве газа-носителя применяли гелий). Соединения идентифицировали с помощью эталонных образцов диметилциклоксиланов $[(CH_3)_2SiO]_p$ (где $p = 3-4$) и диметилдиэтоксисилана $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$. Идентификацию продуктов гидролиза $C_2H_5O-[Si(CH_3)_2O]_{n-1}-Si(CH_3)_2-OC_2H_5$ (где $n = 2-9$) и $[(CH_3)_2SiO]_p$ (где $p = 5-6$) проводили с помощью графика зависимости времени удерживания от номера члена гомологического ряда. Содержание компонентов реакционной системы рассчитывали методом внутренней нормировки на основании площадей пиков с учетом поправочных коэффициентов на чувствительность детектора.

Конверсию мономера (X_m) и конверсию функциональных групп (X_f) рассчитывали по формулам

$$X_m = \frac{C_0 - C_t}{C_0}; \quad X_f = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL})}{2C_0}; \quad n = \frac{C_0}{\sum C_n}; \quad X_{fpr} = \frac{2(C_0 - C_t - \sum C_{nL} - \sum C_{nD})}{2C_0},$$

где n – степень полимеризации; X_{fpr} – «приведенная» конверсия функциональных групп, которая не учитывает затраты функциональных групп при внутримолекулярных реакциях линейных молекул олигомеров; C_0 и C_t – первоначальная и текущая концентрации молекул мономера; C_{nL} и C_{nD} – текущие концентрации образованных молекул олигомеров линейного и циклического строения.

Текущие концентрации молекул мономера, а также продуктов частичного гидролиза (C_i , моль/л) рассчитывали на основе данных о первоначальной концентрации молекул мономера C_0 , соотношения материального баланса и условий нормировки:

$$C_0 - C_t = 2C_2 + 3C_3 + \dots + nC_n$$

при $\sum(C_n/\sum C_n) = 1$, где $C_n/\sum C_n = A_n$, определяемое из данных газовой-жидкостной хроматографии:

$$A_n = \frac{B_n/M_n}{\sum_1^n (B_n/M_n)},$$

где B – данные, полученные на хроматографе (площадь пика, уточненная при помощи поправочного коэффициента); M – молекулярная масса.

Результаты и обсуждение

Гидролитическая поликонденсация 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана (как и любых других алкоксидов кремния) принадлежит к такому типу поликонденсационных процессов, где образование реакционных центров проходит *in situ*. Отличительной особенностью их гидролитической поликонденсации от большинства поликонденсационных процессов органических соединений является то, что алкоксиды кремния и, соответственно, 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксан представляют собой мономеры и олигомеры со скрытой функциональностью. Таким образом, в результате гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана происходит образование молекул интермедиатов (рис. 1), имеющих два вида реакционных центров, таких как –ОН и –OC₂H₅ (реакции (1) и (2)). Вследствие чего уже дальнейший рост цепи с образованием силоксановой связи может проходить по двум механизмам, таким как гомофункциональная конденсация (ГМФК) диметилсиланолов (реакции (5), (8) и (9)) и гетерофункциональная конденсация (ГТФК) продуктов гидролиза соединения C₂H₅O(CH₃)₂Si–O–Si(CH₃)₂OC₂H₅ (реакции (3), (4), (6) и (7)). В результате взаимодействия реакционных центров одной молекулы за счет проходящих реакций внутримолекулярных гомо- и гетерофункциональной поликонденсаций (реакции (10) и (11)) образуются циклические продукты.

На рис. 2 представлены зависимости состава продуктов частичного гидролиза соединения C₂H₅O(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂OC₂H₅ от продолжительности проведения процесса при разном мольном соотношении вода/мономер. Как видно из представленных зависимостей, основными продуктами реакций являются линейные олигомеры формулы $L_n \equiv C_2H_5O-[Si(CH_3)_2O]_{n-1}-Si(CH_3)_2-OC_2H_5$ с $n = 1-8$ и циклические диметилсилоксаны общей формулы $D_p \equiv [(CH_3)_2SiO]_p$ с $p = 3-6$. При большом недостатке воды, когда мольное соотношение составляет 0,25 (рис. 2, а), происходит медленное расходование молекул 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана (L_2), а также наблюдается постепенное образование 1,1,3,3,5,5,7,7-октаметил-1,7-диэтокситетрасилоксана (L_4) и в меньшей степени – октаметилтетрациклосилоксана (D_4). К 70-й минуте проведения процесса частичного гидролиза мольная доля D_4 стала превалировать над долей L_4 и уже к 120-й минуте они стали составлять 0,18 и 0,14 соответственно. При увеличении мольного соотношения до 0,5 (рис. 2, б) процесс гидролитической поликонденсации L_2 проходит значительно быстрее. Зависимость количества L_4 от продолжительности эксперимента имела экстремальный характер и не превышала >0,095 мольных долей, при этом количество образующегося циклического тетрамера стало превышать количество линейного уже на 25-й минуте и к 120-й минуте проведения эксперимента составляло 0,45. Дальнейшее увеличение мольного соотношения (рис. 2, в) показало, что уже на 10-й минуте образование молекул D_4 значительно превышает долю L_4 и к 120-й минуте процесса приближалось к 0,74 мольных долей. При стехиометрическом соотношении воды к алкоксисилану (рис. 2, г) наблюдалось самое быстрое расходование 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана и время его полупревращения составляло 300 с. С первых минут и до окончания эксперимента основным продуктом частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана является октаметилциклотетрасилоксан D_4 . При этом также образуются небольшие количества циклических (D_5 и D_6) и линейных (от L_1 до L_9) продуктов.

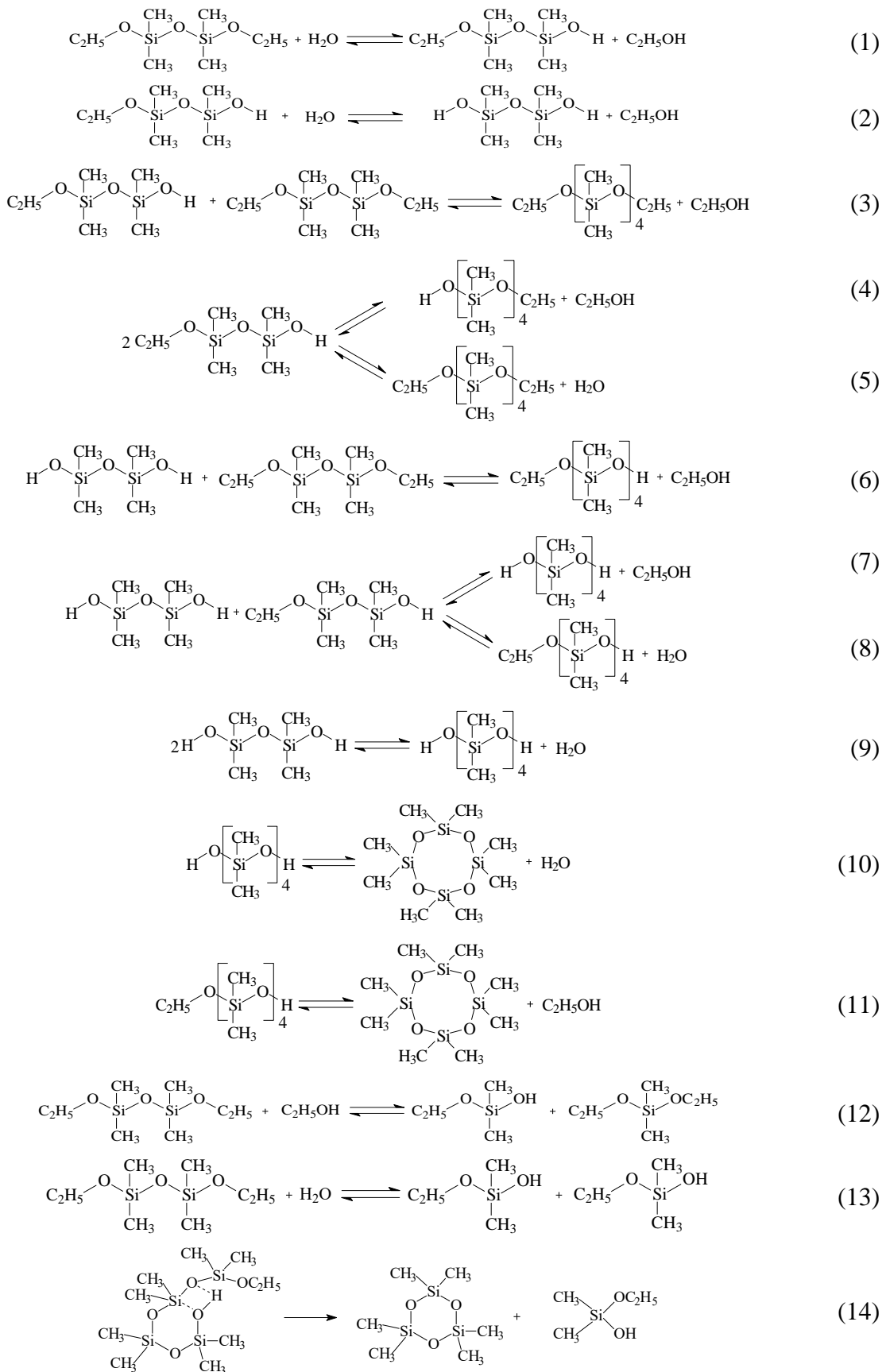


Рис. 1. Схема реакций гидролитической поликонденсации 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана

Образование нечетных линейных ($n = 1, 3, 5, 7, 9$) и циклических ($p = 3, 5$) продуктов можно объяснить прохождением реакций гидролиза и/или алкоголиза силоксановых связей 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана (реакции (12) и (13)) и реакций внутримолекулярной циклизации, проходящей за счет взаимодействия гидроксильной группы одного конца олигомера L_4 с силоксановой связью другого конца цепи (реакция (14)). В первом случае происходит образование молекул интермедиатов L_1 , которые в дальнейшем взаимодействуют с продуктами частичного гидролиза L_2 , в результате чего образуются нечетные продукты реакции. Во втором же случае образуются как интермедиат L_1 , который будет вступать в те же реакции, что и в первом случае, так и гексаметилциклотрисилоксан (D_3). Поскольку гексаметилциклотрисилоксан является напряженным циклическим продуктом [22], при данных условиях синтеза возможно раскрытие кольца с дальнейшим его взаимодействием с линейными продуктами частичного гидролиза. В результате чего также образуются нечетные линейные и циклические продукты реакций.

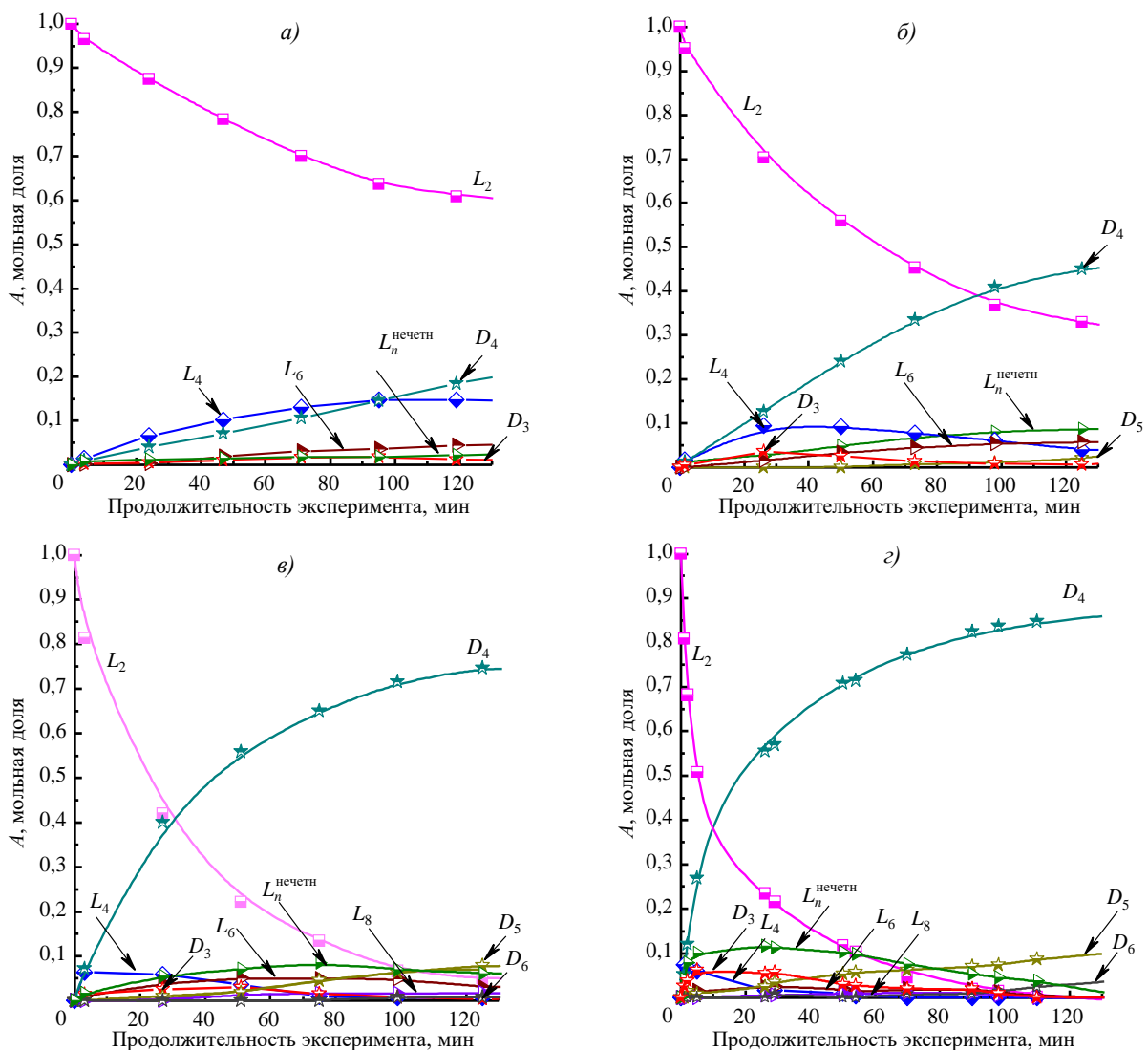


Рис. 2. Зависимости состава продуктов (A) частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана от продолжительности эксперимента при концентрации ацетона 50 % (мольн.) и мольном соотношении вода/мономер 0,25 (а); 0,5 (б); 0,75 (в) и 1 (з)

На рис. 3 представлены зависимости состава продуктов ГМФК соединения $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ от продолжительности эксперимента [21]. Анализ представленных зависимостей позволяет сделать вывод о том, что в результате реакций гидролитической поликонденсации преимущественно образуются линейные олигомеры формулы $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_{n-1}\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ с $n = 1-4$. Необходимо отметить, что в составе продуктов ГМФК (как $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ [10], так и $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2\text{H}$) отсутствуют циклические продукты. Именно этим обстоятельством процесс ГМФК для 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола принципиально отличается от процесса частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана. Следует обратить особое внимание на то, что в ходе процесса образуются диметилсиландиол и линейные продукты с нечетным числом силоксановых звеньев в цепи. Данный факт свидетельствует об обратном характере процесса. Таким образом, можно заключить, что, возможно, общей характеристикой сравниваемых процессов ГМФК для 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола и частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана является их обратимый характер. При этом количество происходящих обратимых реакций в процессе ГМФК значительно больше, что характеризуется большим количеством продуктов реакции с нечетным числом силоксановых звеньев.

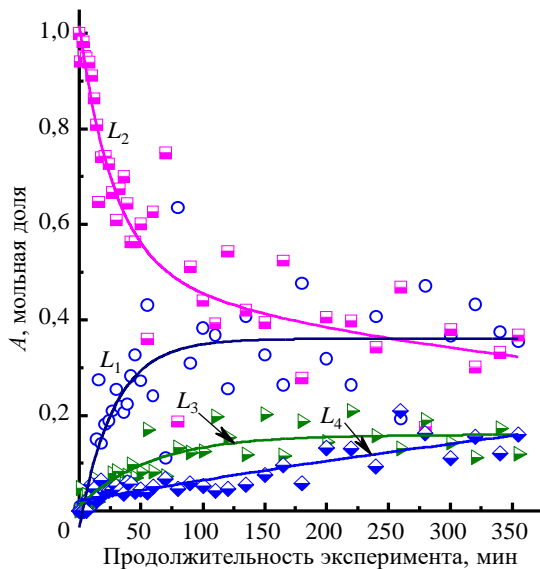


Рис. 3. Зависимости состава продуктов (A) гомофункциональной конденсации 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола ($\text{pH} = 0,95$; концентрация мономера 0,4 моль/л) при концентрации ацетона 50 % (мольн.) [21]

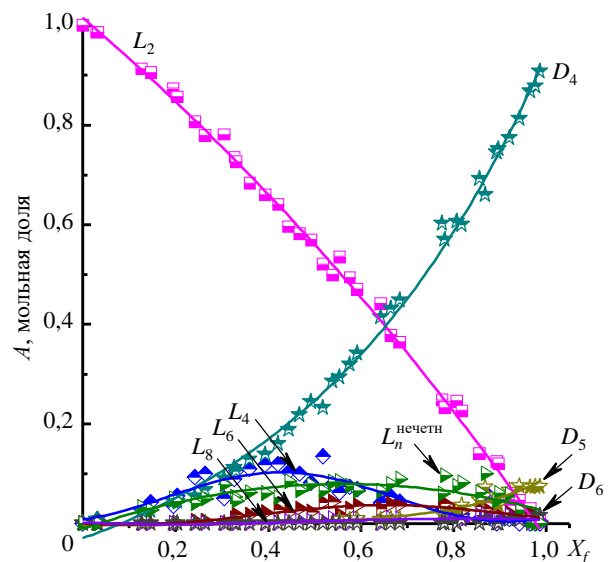


Рис. 4. Зависимости состава продуктов (A) частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана от степени превращения функциональных групп при концентрации ацетона 50 % (мольн.)

На рис. 4 представлены зависимости состава продуктов частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана от конверсии функциональных групп. Анализ представленных зависимостей $A = f(X_f)$ позволяет сделать вывод о том, что кривые, отображающие содержание линейных олигомеров L_n в смеси продуктов частичного гидролиза, характеризуются наличием экстремумов. Данный факт свидетельствует о том, что процесс формирования олигомеров протекает посредством механизма ГТФК. Повышение значения мольного соотношения воды к 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксану способствует возникновению в смеси продуктов реакций олигодиметилсилоксанов циклического строения, концентрация которых достигает практически стопроцентного уровня (≥ 99 % (мольн.)) при конверсии функциональных групп, приближающейся к 1. Данный экспериментальный результат не может быть интерпретирован

на основании механизма реакций внутримолекулярной ГМФК линейных молекул олигодиметилсилоксандиолов, поскольку для их синтеза необходимо избыточное количество воды (при мольном соотношении >2). Логично предположить, что формирование циклических олигодиметилсилоксанов осуществляется путем внутримолекулярной ГТФК олигомеров типа $C_2H_5O-[Si(CH_3)_2O]_mSi(CH_3)_2-OH$ (где $m = 2-5$). При невысокой степени конверсии функциональных групп наблюдаются конкурирующие процессы образования линейного и циклического тетрамеров. По-видимому, в условиях большого недостатка воды главным интермедиатом частичного гидролиза является 1,1,3,3-тетраметил-1-этокси-3-гидроксидисилоксан ($L_2^{(OH)(OC_2H_5)}$). В результате взаимодействия двух молекул ($L_2^{(OH)(OC_2H_5)}$) по реакции (4) образуется 1,1,3,3,5,5,7,7-тетраметил-1-этокси-7-гидроксидисилоксан ($L_4^{(OH)(OC_2H_5)}$), который с легкостью подвергается реакции внутримолекулярной гетерофункциональной циклизации с образованием октаметилциклотетрасилоксана D_4 . При этом взаимодействие молекул ($L_2^{(OH)(OC_2H_5)}$) с молекулами 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана по реакции (3) приводит к накоплению молекул L_4 , которые в отсутствие молекул воды не способны к дальнейшему процессу поликонденсации. Соответственно при возрастании мольного соотношения возрастает количество молекул интермедиата ($L_2^{(OH)(OC_2H_5)}$), что обуславливает увеличение доли реакций (4) и (11) с образованием циклического тетрамера D_4 .

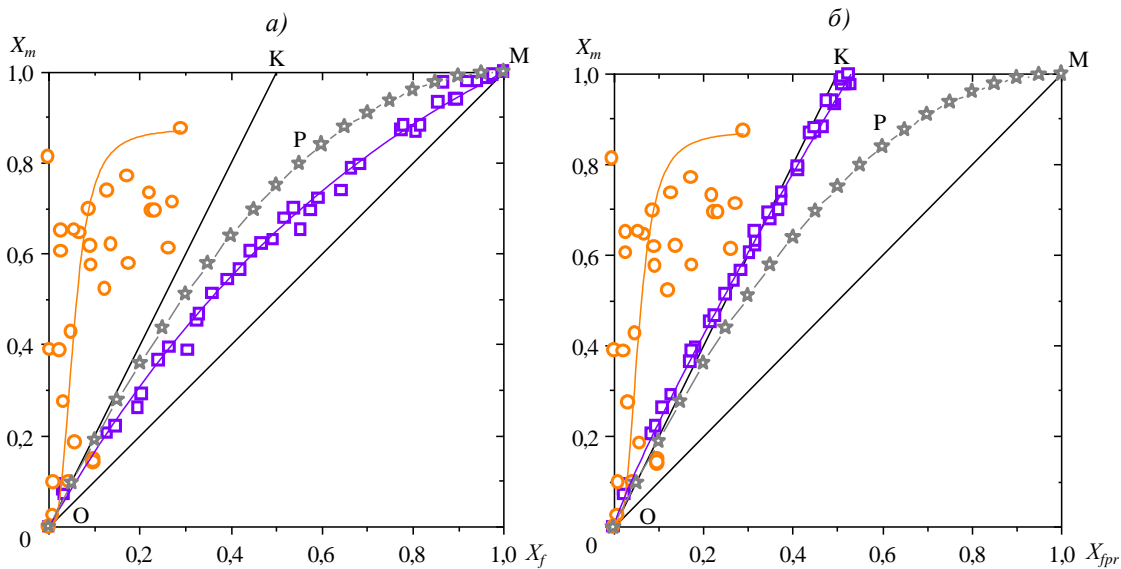


Рис. 5. Зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп (а) и «приведенной» конверсии функциональных групп (б) для статистической сборки по Флори (☆), частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисилоксана (□) и гомофункциональной конденсации 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан-1,3-диола (○)

Расхождения между механизмами образования молекул олигомеров в процессах частичного гидролиза и ГМФК определенно точно отражаются при сопоставлении зависимостей в координатах $X_m = f(X_f)$ и $X_m = f(X_{fpr})$ (рис. 5). Интерпретацию зависимостей конверсии мономера от конверсии функциональных групп проводят следующим образом. Прямая линия ОК соответствует случаю абсолютной блочной сборки макромолекул в процессах поликонденсации. В аспекте кинетики проходящих реакций это свидетельствует о том, что скорость реакции, происходящей между молекулами мономера (в данном случае $L_2 + L_2$), существенно превышает скорость реакции между мономером

и олигомером ($L_2 + L_n$), вследствие этого все молекулы мономера исчезают практически моментально. По мере того как реакционная способность олигомеров возрастает, линии зависимостей $X_m = f(X_f)$ понемногу смещаются в сторону прямой линии ОМ. Для сравнения на рис. 5 приведена линия ОРМ, которая отражает ситуацию, описанную Флори, когда все молекулы в процессе обладают равной реакционной способностью. Прямая линия ОМ описывает альтернативный крайний случай – позвенную сборку. К тому же прямая линия ОМ отвечает процессу абсолютной внутримолекулярной циклизации молекул олигомеров в гидролитической поликонденсации органо(алкокси-, ацетокси-, хлор-)силанов [10]. Зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп и «приведенной» конверсии функциональных групп для процесса ГМФК для 1,1,3,3-тетраметилдисулфоксана-1,3-диола располагаются на графиках левее линии ОК, что указывает на распад димера и, следовательно, на увеличение функциональных групп. Такая зависимость характеризует обратимость процесса и межцепной обмен. В частичном же гидролизе 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана, как видно из зависимости конверсии мономера от конверсии функциональных групп без учета циклообразования (рис. 5, б), образование олигомеров характеризуется блочной сборкой цепи с небольшой долей обратимости процесса. При этом, как можно видеть при сравнении рис. 5, а и б, высокая степень позвенной сборки макромолекул в координатах X_m-X_f в частичном гидролизе 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана вызвана вкладом реакций циклизации, что свидетельствует о значительном их преобладании над реакциями роста цепи. Данные факты свидетельствуют о том, что характер сборки олигомерных молекул в сравниваемых процессах ГМФК и частичного гидролиза различен, т. е. в процессе частичного гидролиза формирование олигомеров проходит преимущественно не по ГМФК молекул α, ω -дигидроксидиметилсиланов, а по межмолекулярной ГТФК молекул 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана с продуктами его частичного гидролиза и реакциям внутримолекулярной ГТФК молекул $\text{HO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (где $m = 2-5$).

Заключения

Изучены закономерности частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана в среде ацетона при различном мольном соотношении воды к мономеру. Показано, что с увеличением конверсии функциональных групп в составе продуктов увеличивается доля диметилциклосиланов и при функции X_f , стремящейся к 1, достигает значения $>99\%$ (мольн.). Установлено, что основным продуктом частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана является октаметилтетрациклосилан, содержание которого в смеси олигомеров достигает 90% (мольн.) при соотношении воды к мономеру, равном 1.

Анализ химической сборки олигодиметилсиланов проведен на основе сравнения зависимостей конверсии мономера от конверсии функциональных групп в процессах ГМФК 1,1,3,3-тетраметилдисулфоксана-1,3-диола и частичного гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана. Установлено, что в ряду мономеров $\text{HO}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ возрастает доля позвенной сборки олигомерных молекул путем ГМФК 1,1,3,3-тетраметилдисулфоксана-1,3-диола и путем ГТФК продуктов гидролиза 1,1,3,3-тетраметил-1,3-диэтоксидисулфоксана. Позвенность химической сборки в рассматриваемом ряду мономеров объясняется увеличением доли реакций внутри- и межмолекулярной ГТФК.

Список источников

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Каблов Е.Н. Настоящее и будущее аддитивных технологий // *Металлы Евразии*. 2017. № 1. С. 2–6.
3. Каблов Е.Н. Аддитивные технологии – доминанта национальной технологической инициативы // *Интеллект и технологии*. 2015. № 2 (11). С. 52–55.
4. Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Беляченков И.О., Прокофьев В.А. Получение керамических материалов методом стереолитографии // *Труды ВИАМ*. 2023. № 9 (127). С. 79–89. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
5. Бутузов А.В., Семина А.В. Предкерамические полимеры для производства керамических изделий путем фотополимеризации в ванне. Часть 1. Способы получения и свойства // *Труды ВИАМ*. 2025. № 3 (145). С. 70–88. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
6. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications // *APL Materials*. 2023. Vol. 11. P. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
7. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review // *Journal of advanced ceramics*. 2021. Vol. 10. No. 3. P. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
8. Шестаков А.М. Керамика на основе кремнийорганических полимеров-прекурсоров: способы получения и свойства (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 11 (93). С. 76–92. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 28.08.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
9. Паращенко Н.М., Тупиков А.С., Лыженков З.А., Головкин Д.С. Обзор керамических материалов, получаемых из полимеров (PDC). Часть 1. Предкерамические полимеры и производство PDC-материалов // *Труды ВИАМ*. 2025. № 8 (150). С. 134–151. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 23.09.2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-134-151.
10. Тарасова Е.М., Бутузов А.В., Черкасова А.А., Иванов П.В. Изучение химической сборки макромолекул в поликонденсации дифункциональных диметилсиланов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11. № 1. С. 59–66.
11. Zhang Z., Sakka S. Hydrolysis and polymerization of dimetildiethoxysilane, methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane in presence of aluminum acetylacetonate. A complex catalyst for the formation of siloxanes // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 1999. Vol. 16. P. 209–220.
12. Рахимов В.И., Рахимова О.В., Семов М.П. Кинетика начальных стадий золь-гель процесса. III. Эволюция ассоциатов кремнезема // *Физика и химия стекла*. 2009. Т. 35. № 2. С. 163–169.
13. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С., Гращенков Д.В. Исследование реологических свойств растворов при золь-гель синтезе материалов в системе $Y_2O_3-SiO_2$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S6. С. 67–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-67-72.
14. Zhai Q., Zhou C., Zhao S. et al. Kinetic study of alkoxysilane Hydrolysis under acidic conditions by fourier transform near infrared spectroscopy combined with partial least-squares model // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. Vol. 53. P. 13598–13609. DOI: 10.1021/ie5012195.
15. Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. II. Methyltriethoxysilane // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. Vol. 167. P. 21–38. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80802-6.
16. Dong H., Lee M., Zhang Z. et al. Methyltrimethoxysilane sol-gel polymerization in acidic ethanol solutions studied by ^{29}Si NMR spectroscopy // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2003. Vol. 28. P. 5–14. DOI: 10.1023/A:1025690300105.
17. Hook R.J. A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996. Vol. 195. P. 1–15.
18. Parale V.G., Mahadik D.B., Kavale M.S., Mahadik S.A. Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings // *Journal of Porous Materials*. 2012. Vol. 20 (4). P. 733–739. DOI: 10.1007/s10934-012-9648-0.
19. Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. Vol. 139. P. 25–34.

20. Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. The study of dimethylcyclosiloxanes formation regularities in heterophase hydrolysis of a dimethyldialkoxysilane (abstract) // XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering–2016» (Moscow, October 10–15, 2016). Moscow, 2016. P. 26.
21. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосилоанолов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.
22. Aggarwal E.H., Bauer S.H. The structure of hexamethylcyclotrisiloxane as determined by the diffraction of electrons on the vapor // The Journal of Chemical Physics. 1950. Vol. 18. No. 1. P. 42–50. DOI: 10.1063/1/1747454.

References

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N. The Present and Future of Additive Technologies. *Metally Evrazii*, 2017, no. 1, pp. 2–6.
3. Kablov E.N. Additive Technologies – the Dominant Focus of the National Technological Initiative. *Intellekt i tekhnologii*, 2015, no. 2 (11), pp. 52–55.
4. Turchenko M.V., Lebedeva Yu.E., Belyachenkov I.O., Prokofiev V.A. Obtaining of ceramic materials by stereolithography method. *Trudy VIAM*, 2023, no. 9 (127), pp. 79–89. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2023-0-9-79-89.
5. Butuzov A.V., Semina A.V. Preceramic polymers for the production of ceramic products by vat photopolymerization. Part 1. Methods of production and properties. *Trudy VIAM*, 2025, no. 3 (145), pp. 70–88. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-3-70-88.
6. Lacelle T., Sampson K.L., Sarvestani H.Y. et al. Additive manufacturing of polymer derived ceramics: Materials, methods, and applications. *APL Materials*, 2023, vol. 11, pp. 1–29. DOI: 10.1063/5.0151661.
7. Rasaki S.A., Xiong D., Xiong S. et al. Photopolymerization-based additive manufacturing of ceramics: A systematic review. *Journal of advanced ceramics*, 2021, vol. 10, no. 3, pp. 442–471. DOI: 10.1007/s40145-021-0468-z.
8. Shestakov A.M. Ceramics based on organosilicon polymers-precursors: methods of preparation and properties (review). *Trudy VIAM*, 2020, no. 11 (93), pp. 76–92. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: August 28, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-76-92.
9. Parashchenko N.M., Tupikov A.S., Lyzhenkov Z.A., Golovko D.S. Review of Polymer-Derived Ceramics (PDC). Part 1. Preceramic polymers and production of PDC materials. *Trudy VIAM*, 2025, no. 8 (150), pp. 134–151. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed: September 23, 2025). DOI: 10.18577/2307-6046-2025-0-8-134-151.
10. Tarasova E.M., Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. Study of chemical assembly of macromolecules in polycondensation of difunctional dimethylsilanes. *Tonkie khimicheskie tekhnologii*, 2016, vol. 11, no. 1, pp. 59–66.
11. Zhang Z., Sakka S. Hydrolysis and polymerization of dimetildiethoxysilane, methyltrimethoxysilane and tetramethoxysilane in presence of aluminum acetylacetonate. A complex catalyst for the formation of siloxanes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1999, vol. 16, pp. 209–220.
12. Rakhimov V.I., Rakhimova O.V., Semov M.P. Kinetics of the initial stages of the sol-gel process. III. Evolution of silica associates. *Fizika i khimiya stekla*, 2009, vol. 35, no. 2, pp. 163–169.
13. Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A., Chaynikova A.S., Grachshencov D.V. Investigation of rheological properties at sol-gel synthesis of materials in Y₂O₃–SiO₂ system. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2014, no. S6, pp. 67–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-67-72.
14. Zhai Q., Zhou C., Zhao S. et al. Kinetic study of alkoxysilane Hydrolysis under acidic conditions by fourier transform near infrared spectroscopy combined with partial least-squares model. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, vol. 53, pp. 13598–13609. DOI: 10.1021/ie5012195.

15. Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. II. Methyltriethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1994, vol. 167, pp. 21–38. DOI: 10.1016/S0022-3093(05)80802-6.
16. Dong H., Lee M., Zhang Z., Reidy R.F., Mueller D.W. Methyltrimethoxysilane sol-gel polymerization in acidic ethanol solutions studied by ^{29}Si NMR spectroscopy. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2003, vol. 28, pp. 5–14. DOI: 10.1023/A:1025690300105.
17. Hook R.J. A ^{29}Si NMR study of the sol-gel polymerization rates of substituted ethoxysilanes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, vol. 195, pp. 1–15.
18. Parale V.G., Mahadik D.B., Kavale M.S., Mahadik S.A. Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings. *Journal of Porous Materials*, 2012, vol. 20 (4), pp. 733–739. DOI: 10.1007/s10934-012-9648-0.
19. Sugahara Y., Okada S., Kuroda K., Kato C. ^{29}Si NMR study of hydrolysis and initial polycondensation processes of organoalkoxysilanes. I. Dimethyldiethoxysilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, vol. 139, pp. 25–34.
20. Butuzov A.V., Cherkasova A.A., Ivanov P.V. The study of dimethylcyclosiloxanes formation regularities in heterophase hydrolysis of a dimethyldialkoxysilane (abstract). *XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering–2016» (Moscow, October 10–15, 2016)*. Moscow, 2016, p. 26.
21. Ivanov P.V. Features of polycondensation of organosilanols. *Vestnik MITKhT*, 2011, vol. 6, no. 3, pp. 3–22.
22. Aggarwal E.H., Bauer S.H. The structure of hexamethylcyclotrisiloxane as determined by the diffraction of electrons on the vapor. *The Journal of Chemical Physics*, 1950, vol. 18, no. 1, pp. 42–50. DOI: 10.1063/1/1747454.

Информация об авторах

Бутузов Александр Владимирович, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Aleksandr V. Butuzov, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 10.10.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 05.11.2025.
The article was submitted 10.10.2025; approved and accepted for publication after reviewing 05.11.2025.