

БМЦ

# **БЕСХЛОРНАЯ ХИМИЯ СИЛИКОНОВ – ДОРОГА В БУДУЩЕЕ**

Под редакцией  
академика РАН  
Музафарова А.М.

*При финансовой поддержке Российского Научного Фонда  
(проект № 14-23-00231)*

Москва  
«Перо»  
2018

УДК 541.6

ББК 24.7

Б53

**Авторы:** к.х.н. Анисимов А.А.<sup>1</sup>, к.х.н. Арзуманян А.В.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н. Быстрова А.В.<sup>1,2</sup>, к.х.н. Василенко Н.Г.<sup>2</sup>, д.ф.-м.н. Галлямов М.О.<sup>1,3</sup>, к.х.н. Егорова Е.В.<sup>2</sup>, к.х.н. Зачернюк А.Б.<sup>1</sup>, к.х.н. Калинина А.А.<sup>1,2</sup>, к.фарм.н. Кононевич Ю.Н.<sup>1</sup>, к.х.н. Котов В.М.<sup>1</sup>, Мешков И.Б.<sup>2</sup>, к.х.н. Миленин С.А.<sup>1,2</sup>, к.х.н. Молодцова Ю.А.<sup>1</sup>, д.х.н. Музафаров А.М.<sup>1,2</sup>, к.х.н. Тарасенков А.Н.<sup>1,2</sup>, к.х.н. Темников М.Н.<sup>1</sup>, к.х.н. Шрагин Д.И.<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н. Эльманович И.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 28

<sup>2</sup>ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С. Ениколопова РАН, 117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70

<sup>3</sup>ФГБОУВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

**Научный редактор:** академик РАН, д.х.н. Музафаров А.М.

**Б53    Бесхлорная химия силиконов – дорога в будущее. –**  
Москва: Издательство «Перо», 2018 – 308 с.

ISBN 978-5-00122-811-0

Во втором издании монографии изложена идеология развития химии силиконов в виде представления нового производственного уклада, т.е. качественных изменений в цикле производства основных мономеров, определяющих уровень всего силиконового комплекса в целом. В монографии дан исторический экскурс развития химии силиконов в мире и в России. Проведен анализ современного уровня производства наиболее массовых кремнийорганических продуктов. Рассмотрены реальные предпосылки для создания нового поколения кремнийорганических технологий, свободных от использования хлорсодержащих реагентов. Определены пути дальнейшего совершенствования силиконового комплекса в целом на пути к доминированию в области многотоннажного оборота полимерных материалов с учетом неограниченных источников сырья и возможностей полной и экологически безопасной переработки вторичного сырья.

УДК 541.6

ББК 24.7

ISBN 978-5-00122-811-0

© Авторы, 2018

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Предисловие ко второму изданию .....  | 5  |
| 1. Введение .....   | 7  |
| 1.1. Развитие производства силиконов .....  | 7  |
| 1.2. Происхождение и распространение кремния .....  | 14 |
| 2. От кремнезема до полиорганосилоксанов через хлорсодержащие соединения .....                            | 18 |
| 2.1. Получение хлорсиланов из соединений кремния .....  | 18 |
| 2.2. Прямой синтез хлорсиланов .....  | 20 |
| 2.2.1. История открытия прямого синтеза .....   | 20 |
| 2.2.2. Химизм процесса .....  | 24 |
| 2.2.3. Выбор исходных реагентов и их подготовка .....   | 27 |
| 2.2.4. Температура, давление, скорость введения реагентов .....   | 31 |
| 2.2.5. Механизм прямого синтеза органохлорсиланов. ....   | 36 |
| 2.2.6. Получение расширенного ряда органохлорсиланов .....  | 40 |
| 2.3. Металлоорганический синтез .....   | 42 |
| 2.4. Газофазный термический синтез кремнийорганических соединений (высокотемпературная конденсация) ..... | 43 |
| 2.5. Синтез органосилоксановых олигомеров и полимеров .....   | 53 |
| 3. Бесхлорные пути получения кремнийорганических мономеров .....  | 55 |
| 3.1. Прямой синтез алкоксисиланов .....   | 55 |
| 3.1.1. Выбор исходных компонентов .....   | 58 |
| 3.1.2. Температура процесса и содержание катализатора .....   | 61 |
| 3.1.3. Способы проведения прямого синтеза алкоксисиланов .....  | 64 |
| 3.2. Получение алкоксисиланов напрямую из SiO <sub>2</sub> .....  | 73 |
| 3.3. Получение алкоксисиланов из тетрафторсилана - многотоннажного отхода химических производств .....    | 75 |
| 3.4. Получение органозамещенных алкоксисиланов .....  | 78 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.4.1. | Гидросилилирование непредельных соединений .....   | 80  |
| 3.4.2. | Гидротииолирование кремнийорганических соединений .....  | 83  |
| 3.4.3. | Присоединение по Михаэлю .....   | 92  |
| 3.4.4. | Металлоорганический синтез органосиланов. ....   | 100 |
| 4.     | Бесхлорные пути получения силиконов .....  | 104 |
| 4.1.   | Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов .....   | 108 |
| 4.2.   | «Активная среда» - перспективный метод получения<br>полиорганосилоксанов различной структуры .....   | 131 |
| 4.3.   | Химические превращения алкоксисиланов с использованием<br>растворителей под давлением, включая сверхкритические среды и сжатые<br>бифазные системы ..... | 154 |
| 4.4.   | Натрийоксиорганосилоксаны – универсальный элемент<br>управления структурой кремнийорганических полимеров и материалов                                    | 165 |
| 4.4.1. | Синтез мононатрийоксиорганосилоксанов.....   | 165 |
| 4.4.2. | Синтез сверхразветвленных полиорганосилоксанов и<br>наногелей на их основе .....   | 174 |
| 4.4.3. | Синтез сверхразветвленного полиэтоксисилоксана,<br>растворимого кремнезема и полиорганосилоксанов и наногелей<br>на их основе .....                      | 189 |
| 4.4.4. | Молекулярный силиказоль – макромолекула-частица. ....  | 197 |
| 4.4.5. | Синтез функциональных металлосилоксанов и композиций и<br>материалов на их основе .....  | 205 |
| 4.5.   | Аэрогели. Современное состояние.....   | 214 |
| 4.6.   | Реакция Пирса-Рубинштайна.....   | 222 |
| 4.7.   | Биотехнологическое получение кремнеземных наночастиц. ....   | 226 |
| 5.     | Утилизация отходов силиконовых материалов. ....  | 229 |
| 6.     | Силиконы в окружающей среде.....   | 233 |
| 7.     | Заключение.....  | 236 |
| 8.     | Литература .....   | 239 |