

(51) MIIK CO8J 11/10 (2006.01)

#### ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

#### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK

C08J 11/04 (2024.08); C08J 11/10 (2024.08); C08J 11/14 (2024.08)

(21)(22) Заявка: 2023135917, 28.12.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 28.12.2023

Дата регистрации: 06.11.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.12.2023

(45) Опубликовано: 06.11.2024 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

119334, Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1, ИНЭОС РАН, отдел интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Анисимов Антон Александрович (RU), Темников Максим Николаевич (RU), Миняйло Екатерина Олеговна (RU), Кудрявцева Анастасия Ивановна (RU), Музафаров Азиз Мансурович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС PAH) (RU), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого" (RU)

N

 $\infty$ 

N

ဖ

 $\infty$ 

0

ത

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Huang W. et al. Recovery of monomers and fillers from high-temperaturevulcanized silicon rubbers - combine effects of solvent, base and fillers. Polymer, 2002, vol.43, no.26, pp.7295-7300. RU 2412219 C1, 20.02.2011. RU 2110534 C1, 10.05.1998. RU 2572786 C2, 20.01.2016. David J. Krug et al. Facile Approach to Recycling Highly Cross-Linked (см. прод.)

(54) Способ переработки полиорганосилоксанов

(57) Реферат:

6

0

 $\infty$ 

ത 2

 $\infty$ 

2

Изобретение относится К химической технологии высокомолекулярных кремнийорганических соединений. Предложен способ переработки линейных, разветвленных, сшитых высокомолекулярных полиорганосилоксанов и сшитых наполненных силиконов на их основе до диорганосилоксанов циклического и линейного строения, который включает взаимодействие полиорганосилоксанов общей формулы (I), где  $R^1$  и  $R^2$  независимо обозначают Н, СН<sub>3</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>3</sub>,  $C_3H_5$ ,  $C_6H_5$ ;  $R^3$  обозначает H,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_9$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_6H_5$ , OH, с водой в среде жидкого аммиака в автоклаве при 100-200°C. Способ позволяет регулировать композиционный состав получаемой смеси диорганосилоксанов в зависимости от условий и повторно использовать отработанный аммиак без проведения дополнительных процедур очистки. Технический результат универсальный

$$R_{3} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

$$(I)$$

2829806

# (56) (продолжение):

2829806

2

Thermoset Silicone Resins under Ambient Conditions. ACS Omega, 2019, vol.4, no.2, pp.3782-3789.

(19) **RU** (11)

2 829 806<sup>(13)</sup> C1

(51) Int. Cl. *C08J 11/10* (2006.01)

# FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY

# (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C08J 11/04 (2024.08); C08J 11/10 (2024.08); C08J 11/14 (2024.08)

(21)(22) Application: 2023135917, 28.12.2023

(24) Effective date for property rights:

28.12.2023

Registration date: 06.11.2024

Priority:

(22) Date of filing: 28.12.2023

(45) Date of publication: **06.11.2024** Bull. № **31** 

Mail address:

119334, Moskva, ul. Vavilova, 28, str. 1, INEOS RAN, otdel intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Anisimov Anton Aleksandrovich (RU), Temnikov Maksim Nikolaevich (RU), Minyajlo Ekaterina Olegovna (RU), Kudryavtseva Anastasiya Ivanovna (RU), Muzafarov Aziz Mansurovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut elementoorganicheskikh soedinenij im. A.N. Nesmeyanova Rossijskoj akademii nauk (INEOS RAN) (RU),

 $\infty$ 

N

ဖ

 $\infty$ 

0

တ

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Tulskij gosudarstvennyj pedagogicheskij universitet im. L.N. Tolstogo" (RU)

#### (54) METHOD OF PROCESSING POLYORGANOSILOXANES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemical engineering of high-molecular organosilicon compounds. Disclosed is a method of processing linear, branched, cross-linked high-molecular polyorganosiloxanes and cross-linked filled silicones based thereon to cyclic and linear structure diorganosiloxanes, which involves reaction of polyorganosiloxanes of general formula (I), where R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently denote H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>3</sup> denotes H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH, with water in liquid ammonia medium in autoclave at 100-200 °C. Method makes it possible to control composition of obtained mixture of diorganosiloxanes depending on conditions and reuse spent ammonia without additional purification procedures.

EFFECT: universal technological method which provides processing of filled silicone wastes of various types to diorganosiloxanes of cyclic and linear structure and does not require use of organic solvents and catalysts.

1 cl, 1 tbl, 8 ex

$$R_{3} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

$$(I)$$

7

2829806

2

Изобретение относится к химической технологии высокомолекулярных кремнийорганических соединений, конкретно к способу переработки полиорганосилоксанов и наполненных силиконов на их основе в диорганосилоксаны циклического и линейного строения, а именно к способу деполимеризации высокомолекулярных полиорганосилоксанов и наполненных силиконов в среде жидкого аммиака.

Изобретение может быть использовано в химической промышленности для переработки отходов силиконовой промышленности и получения из них линейных и циклических продуктов для изготовления пластификаторов и модификаторов для силоксановых каучуков, а также исходных мономеров для получения полиорганосилоксанов.

Способ по изобретению позволяет перерабатывать наполненные силиконовые отходы, линейные, разветвленные, сшитые высокомолекулярные полиорганосилоксаны до диорганосилоксанов циклического и линейного строения без использования органических растворителей и катализаторов.

Известен способ деполимеризации силоксановых каучуков расщеплением линейного полидиметилсилоксана в присутствии литийальомогидрида в эфире среде при нагревании [Von Kautsky, H.; Bartocha, B. Umwandlung Anorganischer Siloxane in Organosiloxane Mittels Grignard-Verbindungenl. Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. B J. Chem. Sci. 1955, 10 (7), 422-423. https://doi.org/10.1515/znb-1955-0716.]. В ходе реакции наблюдается превращение силоксановой связи в алюмосилоксановую и выделение газообразного диметилсилана. Недостатками способа являются выделение легковоспламеняющихся газов, а также использование пожароопасных реагентов и растворителей.

Известен способ переработки линейного полидиметилсилоксана (ПДМС) с использованием кислотного катализатора, реакцией с 50-85%-ным водным раствором  $H_2SO_4$  при 130-150°C в течение 1,5 - 6 ч [Burkhardt, J.; Louis, E. Process for Preparing Cyclic Dimethylpolysiloxanes. US 4276425 A, 1981.]. В результате получают циклические силоксаны с выходом 89%. Недостатком способа является использование агрессивного реагента - серной кислоты.

30

Известен способ деполимеризации ПДМС при комнатной температуре в растворе тетрагидрофурана с использованием фторида тетрабутиламмония (ТВАF) [Facile Approach to Recycling Highly Cross-Linked Thermoset Silicone Resins under Ambient Conditions David J. Krug, Michael Z. Asuncion, and Richard M. Laine ACS Omega 2019 4 (2), 3782-3789 DOI: 10.1021/acsomega.8b02927]. Способ позволяет перерабатывать различные полимеры на основе силиконовой резины в органических растворителях с высокой степенью набухания и преимущественным образованием циклических силоксанов. Недостатком способа является необходимость использования фторсо держащих соединений, поскольку сшитые ПДМС не растворяются в органических растворителях.

Известен способ переработки ПДМС аминолизом при комнатной температуре в присутствии оснований [Chang, C.-L.; Lee, H. S.-J.; Chen, C.-K. Nucleophilic Cleavage of Crosslinked Polysiloxanes to Cyclic Siloxane Monomers: Mild Catalysis by a Designed Polar Solvent System. J. Polym. Res. 2005, 12, 433-438.]. Смесь КОН и диметиламина добавляют к силиконовой резине, предварительно набухшей в ТГФ, диэтиламине или толуоле. В результате в течение 24 ч образуется смесь циклических и олигомерных линейных силоксановых продуктов (10-77%). Недостатком способа является использование больших объемов органических растворителей, трудоемкое выделение целевых продуктов, включающее смешивание реакционной массы с пожароопасным диэтиловым эфиром, промывание раствора деионизированной водой, нейтрализацию раствора

продукта уксусной кислотой и промывание водного остатка насыщенным раствором NaCl.

Известен способ переработки отходов силоксановых резин, который включает предварительное измельчение резины до размера не более 2 см, химическое разложение раствором щелочи в кремнийорганическом растворителе с температурой кипения не выше 80°С и разделение продуктов на жидкую олигомерную смесь (деструктат) и твердый остаток [Войлошников В.М., Шмелев И.Г., Каримова Д.Р. Способ переработки полисилоксановых резиносодержащих отходов. Пат. РФ 2412219, 2011].

Известен способ переработки сшитых и линейных силиконов в присутствии солей цинка (Zn(OTf)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, Zn(OAc)<sub>2</sub>, Zn(acac)<sub>2</sub>), катализируемый бензоилфторидом, при 100-150°C длительностью 5 ч [Enthaler, S. Zinc-Catalyzed Depolymerization of End-of-Life Polysiloxanes. Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 2716-2721.]. Образуется смесь дифтордиметилсилана и дифтортетраметилдисилоксана с общим выходом 7-99% с различным их соотношением (в зависимости от условий проведения реакции).

<sup>5</sup> Недостатками способа являются образование побочного продукта - бензойного ангидрида, необходимость использования дополнительных реагентов, например бензофенона, в случае переработки силиконов, содержащих гидридные концевые группы.

Известен способ деполимеризации сшитого наполненного силикона до низкомолекулярных диорганосилоксанов в присутствии щелочи, который по ряду существенных признаков наиболее близок к заявляемому [W. Huang, Y. Dceda, A. Oku. Recovery of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubbers- combined effects of solvent, base and fillers. Polymer, 43, 26, 2002, P. 7295-7300, https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00713-9]. Вышеуказанный способ был выбран в качестве прототипа.

Согласно прототипу, измельченную силиконовую резину смешивают с КОН в смеси растворителей диэтиламин (ДЭА)/гексан/метанол. Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре или при температуре кипения растворителя в зависимости от соотношения растворителей в смеси в течение 30-90 минут. Далее реакционную смесь фильтруют для отделения наполнителя от растворителя, затем к фильтрату добавляют небольшое количество КОН, нагревают смесь для удаления растворителей и перегоняют при 170°С/40 мбар для получения продуктов деполимеризации. Дистиллят собирают в ловушку, охлаждаемую до -78°С.Композиционный состав деполимеризатов анализируют методом газовой хроматографии. Получают смеси диметилциклосилокеанов D<sub>3</sub>/ D<sub>4</sub>/ D<sub>5</sub>/ с общим выходом 55-80% в зависимости от соотношения растворителей в исходной

 $D_5$ / с общим выходом 55-80% в зависимости от соотношения растворителей в исходной смеси, октаметилциклотетрасилокеан  $D_4$  образуется с преимущественным выходом.

В данном случае в качестве исходного силиконового материала был использован сополимер, содержащий диметилсилильные и метилвинилсилильные звенья, отвержденный 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексаном при 170°С, наполненный смесью диоксида кремния (9 мас. %) и оксида алюминия (51 мас. %). Выбор ДЭА в качестве растворителя обусловлен тем, что амины являются хорошими растворителями для деполимеризации силиконовых каучуков, катализируемой гидроксидами щелочных металлов. Однако в чистом ДЭА не происходит растворение силиконовой резины, поэтому используют смесь ДЭА с метанолом. Добавление третьего растворителя гексана - необходимо для лучшего отделения продуктов деполимеризации от наполнителя. Необходимость вводить дополнительное количество КОН после отделения наполнителя и жидкой фазы обусловлена тем, что по мере набухания силикона КОН расходуется на взаимодействие с силанольными группами на поверхности диоксида

кремния и таким образом большая часть КОН остается в наполнителе после фильтрации. Выделенный таким образом наполнитель не может быть повторно использован для получения силиконовых материалов, так как наличие КОН может приводить к снижению термостабильности целевого продукта.

К недостаткам прототипа можно отнести: использование большого количества растворителей и щелочи, многостадийность процесса. Наполнитель, выделяемый описанным способом, не может быть повторно использован для получения силиконовых материалов, т.к. наличие КОН может приводить к снижению термостабильности целевого продукта. Существенным недостатком также является то, что условия проведения деполимеризации в данном способе подобраны под строго определенный силикон, а именно сополимер, содержащий диметилсилильные и метилвинилсилильные звенья, отвержденный 2,5-бис(трет-бутилперокси)-2,5-диметилгексаном при 170°С, наполненный смесью диоксида кремния (9 мас. %) и оксида алюминия (51 мас. %), и вряд ли способ-прототип применим для переработки силиконовых отходов других типов.

Общими недостатками известных способов переработки силиконов являются использование агрессивных реагентов, растворителей, в том числе пожароопасных, катализаторов, энергетические затраты. В большинстве случаев известные способы являются узконаправленными, то есть подходят для переработки определенного конкретного типа силиконовых отходов.

Задачей заявляемого изобретения является создание эффективного, универсального и технологичного способа переработки силиконовых отходов различного типа и структуры, который не требует использования органических растворителей и катализаторов.

Задача решается заявляемым способом переработки линейных, разветвленных, сшитых высокомолекулярных полиорганосилоксанов и сшитых наполненных силиконов на их основе до диорганосилоксанов циклического и линейного строения, способ включает взаимодействие полиорганосилоксанов и воды в среде жидкого аммиака в автоклаве при 100°C-200°C, а в качестве исходного полиорганосилоксана используют соединение, выбранное из полиорганосилоксанов общей формулы (I):

$$R_{3} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

$$R_{3} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

5

25

35

40

где  $R^1$  и  $R^2$  независимо обозначают H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  $R^3$  обозначает H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C,H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH n > 3.

В общем виде взаимодействие полидиорганосилоксанов с водой в среде аммиака может быть представлено следующей суммарной схемой:

где  $n \ge 3$ ; m = 3-6.

Имеет место деполимеризация наполненных силиконовых отходов, линейных, разветвленных, сшитых высокомолекулярных полиорганосилоксанов в присутствии воды. Условия проведения процесса и результаты исследования полученных диорганосилоксанов представлены в таблице.

Взаимодействие полидиорганосилоксана и воды в среде аммиака проводят в течение 12-24 ч. Температура проведения реакции зависит от структуры перерабатываемого силиконового соединения, в случае деполимеризации функциональных линейных каучуков проведение процесса возможно при температуре 100°С. Температура 150°С является универсальной и подходит для переработки силиконов любой структуры. Увеличение температуры до 200°С позволяет уменьшить время проведения реакции.

Аммиак выступает как в качестве растворителя, так и в роли агента, разрушающего адсорбционные взаимодействия между силоксаном и наполнителем в случае деполимеризации наполненных силиконовых резин. Комплекс аммиака и воды выступает в качестве основного катализатора деполимеризации силиконов. Аммиак и остатки воды удаляются из реактора при проведении декомпрессии, они перекачиваются в другой реактор или бункер для хранения, и в реакторе остаются только целевые диорганосилоксаны циклического и линейного строения. Состав образовавшихся силоксановых продуктов анализируют методами гель-проникающей хроматографии (ГПХ) и газовой хроматографии (ГЖХ).

Преимуществом заявляемого способа является отсутствие необходимости проведения стадии отгонки растворителя и очистки продуктов от катализатора. Выделение целевых продуктов является менее трудоемким, чем в известных способах. Кроме того, заявляемый способ позволяет повторно использовать отработанный аммиак без проведения дополнительных процедур его очистки. В качестве исходных полидиорганосилоксанов могут использоваться силиконовые жидкости, силиконовые каучуки, сшитые силиконы, наполненные силиконы. Условия проведения реакций и состав образующихся продуктов приведены в таблице.

Технический результат - универсальный технологичный способ, обеспечивающий переработку наполненных силиконовых отходов различных типов до диорганосилоксанов циклического и линейного строения и не требующий использования органических растворителей и катализаторов. Способ позволяет повторно использовать отработанный аммиак без проведения дополнительных процедур его очистки. Технический результат достигается совокупностью всех существенных признаков изобретения. Условия проведения процесса и результаты исследования полученных диорганосилоксанов представлены в таблице. Изобретение иллюстрируется приведенными ниже примерами его осуществления.

Пример 1

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают  $10.0 \, \Gamma$  измельченной наполненной силиконовой резины (отработанный катетерный шланг (продукт «SilicaWorld»), наполнитель - аэросил (25 мас. %)) и  $0.25 \, \text{мл}$  воды. В автоклав подают  $50 \, \Gamma$  аммиака. Реакционную массу перемешивают в течение  $24 \, \text{часов}$  при температуре  $150 \, ^{\circ}$ С. Затем аммиак удаляют из реактора, перекачивая в бункер для хранения. Получают смесь низкомолекулярных силоксановых продуктов (83% диметилциклосилоксанов ( $D_3, D_4, D_5, D_6$ ) и 17% линейных диметилсилоксанов (n=3-6)) и наполнителя (аэросила). Результаты исследования представлены в таблице.

Пример 2

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г

измельченной наполненной силиконовой резины (техническая силиконовая резина (продукт «SmoothOn»), наполненная смесью мела и гидроксида алюминия ( $CaCO_3+Al$  (OH) $_3$  40 мас. %)), 0,25 мл воды. Затем в автоклав подают 50 г аммиака. Реакционную массу перемешивают в течение 24 часов при температуре 150°С. Затем аммиак удаляют из реактора, перекачивая в бункер для хранения. Получена смесь низкомолекулярных силоксановых продуктов (77% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ) и 23% линейных диметилсилоксанов (n=3-6)) и наполнителя ( $CaCO_3+Al(OH)_3$ ).

# Пример 3

10

25

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают  $10.0~\rm r$  силиконовой жидкости ПМС- $200~\rm (продукт~OOO~\rm «СИЛАН», Mn = <math>8.5~\rm kDa$ ; Mw =  $19.3~\rm kDa$ ; PDI = 2.25),  $0.25~\rm mл$  воды. Затем в автоклав подают  $50~\rm r$  аммиака. Реакцию проводят аналогично примерам  $1~\rm u~2$ . Получена смесь низкомолекулярных продуктов, состоящая из 80% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ), 15% линейных диметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами (n = 3-6) и 5% других продуктов. Результаты исследования представлены в таблице.

# Пример 4

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г силоксанового каучука СКТН (продукт ООО «СИЛАН»,  $Mn = 56.2 \, \mathrm{kDa}$ ;  $Mw = 76.4 \, \mathrm{kDa}$ ; PDI = 1.36), 0,25 мл воды. Реакцию проводят аналогично примерам 1 и 2. Получена смесь низкомолекулярных продуктов, состоящая из 76% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ), 23% линейных диметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами (n=3-6) и ~ 1% других продуктов. Результаты исследования представлены в таблице.

# Пример 5

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г сшитого силикона, полученного отверждением силоксанового каучука СКТН (продукт ООО «СИЛАН», Mn = 56.2 kDa; Mw = 76.4 kDa; PDI = 1.36) катализатором K-18 (раствор диэтилдикаприлата олова в этилсиликате-32), 2,5 мл воды. Реакцию проводят аналогично примерам 1 и 2. Получена смесь низкомолекулярных продуктов, состоящая из 93% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ) и 7% линейных диметилсилоксанов (n=3-6). Результаты исследования представлены в таблице.

## Пример 6

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г сшитого силикона, полученного взаимодействием силиконовой жидкости Пента-804 (продукт ООО «СибПласт Торг», Mn = 5,3 kDa; Mw = 11,2 kDa; PDI = 2,13) с отверждающим агентом DMS-V25 (продукт Gelest) в присутствии катализатора Карстеда (продукт Acros), 2,5 мл воды. Реакцию проводят аналогично примерам 1 и 2. Получена смесь низкомолекулярных продуктов, состоящая из 84% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,

 $D_5, D_6$ ), 3% линейных диметилсилоксанов (n = 3-6), 13% продуктов разложения сшивающего агента. Результаты исследования представлены в таблице.

#### Пример 7

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г силоксанового каучука СКТН (продукт ООО «СИЛАН», Mn = 56.2 kDa; Mw = 76.4 kDa; PDI = 1.36), 0,25 мл воды. В автоклав подают 50 г аммиака. Реакционную массу перемешивают в течение 24 часов при температуре 100°С. Затем аммиак удаляют из реактора, перекачивая в бункер для хранения. Состав продуктов анализировали методом ГПХ. Получена смесь высокомолекулярного продукта (30%) и низкомолекулярных

продуктов (70%). Анализ ГЖХ не проводился, поскольку в смеси присутствует высокомолекулярная фракция. Результаты исследования представлены в таблице.

## Пример 8

В стальной автоклав, снабженный механической мешалкой, помещают 10,0 г силоксанового каучука СКТН (продукт ООО «СИЛАН»,  $Mn = 56.2 \, \mathrm{kDa}$ ;  $Mw = 76.4 \, \mathrm{kDa}$ ; PDI = 1.36), 0,25 мл воды. В автоклав подают 50 г аммиака. Реакционную массу перемешивают в течение 12 часов при температуре 200°С. Затем аммиак удаляют из реактора, перекачивая в бункер для хранения. Получена смесь низкомолекулярных продуктов, состоящая из 80% диметилциклосилоксанов ( $D_3$ ,  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$ ), 18% линейных диметилсилоксанов с концевыми гидроксильными группами (n = 3-6) и ~ 2% других продуктов. Результаты исследования представлены в таблице.

Таблица.

№ Высокомолекулярная	циклические: линейные продукты, % в					Другие продукты		
фракция, % <sup>а</sup>	$\mathbf{D}_3$	D <sub>4</sub>	$D_5$	$D_6$	L <sub>3-6</sub>	ГМДС	L-TMC	D <sub>7-9</sub>
-	0.91	62.99	15.64	2.35	17.43	-	-	0.68
-	6.27	50.31	15.51	2.10	22.98	-	-	2.84
-	0.76	61.78	15.00	2.18	14.77	1.32	4.19	
-	1.36	54.80	16.81	3.18	23.31	-	-	0.54
-	1.64	70.27	18.25	2.60	7.23	-	-	-
-	1.70	58.98	20.40	3.33	2.82	-	-	-
30	Анализ ГЖХ не проводился							
-	1.36	54.80	16.81	3.18	17.89	-	-	1.83
	фракция, %а	фракция, % <sup>a</sup> - 0.91 - 6.27 - 0.76 - 1.36 - 1.64 - 1.70	фракция, %а         D <sub>3</sub> D <sub>4</sub> -         0.91         62.99           -         6.27         50.31           -         0.76         61.78           -         1.36         54.80           -         1.64         70.27           -         1.70         58.98           30	фракция, %а         D <sub>3</sub> D <sub>4</sub> D <sub>5</sub> -         0.91         62.99         15.64           -         6.27         50.31         15.51           -         0.76         61.78         15.00           -         1.36         54.80         16.81           -         1.64         70.27         18.25           -         1.70         58.98         20.40           30         A	фракция, %а         D3         D4         D5         D6           -         0.91         62.99         15.64         2.35           -         6.27         50.31         15.51         2.10           -         0.76         61.78         15.00         2.18           -         1.36         54.80         16.81         3.18           -         1.64         70.27         18.25         2.60           -         1.70         58.98         20.40         3.33           30         Анализ ГЖХ	фракция, %а         D <sub>3</sub> D <sub>4</sub> D <sub>5</sub> D <sub>6</sub> L <sub>3-6</sub> -         0.91         62.99         15.64         2.35         17.43           -         6.27         50.31         15.51         2.10         22.98           -         0.76         61.78         15.00         2.18         14.77           -         1.36         54.80         16.81         3.18         23.31           -         1.64         70.27         18.25         2.60         7.23           -         1.70         58.98         20.40         3.33         2.82           30         Анализ ГЖХ не проводилента	фракция, %а         D3         D4         D5         D6         L3-6         ГМДС           -         0.91         62.99         15.64         2.35         17.43         -           -         6.27         50.31         15.51         2.10         22.98         -           -         0.76         61.78         15.00         2.18         14.77         1.32           -         1.36         54.80         16.81         3.18         23.31         -           -         1.64         70.27         18.25         2.60         7.23         -           -         1.70         58.98         20.40         3.33         2.82         -           30         Анализ ГЖХ не проводился	фракция, %а         D3         D4         D5         D6         L3-6         ГМДС         L-ТМС           -         0.91         62.99         15.64         2.35         17.43         -         -           -         6.27         50.31         15.51         2.10         22.98         -         -           -         0.76         61.78         15.00         2.18         14.77         1.32         4.           -         1.36         54.80         16.81         3.18         23.31         -         -           -         1.64         70.27         18.25         2.60         7.23         -         -           -         1.70         58.98         20.40         3.33         2.82         -         -           30         Анализ ГЖХ не проводился

Примечания:

15

20

25

30

35

40

 $\mathbf{D_4}$  обозначает октаметилциклотетрасилоксан;  $\mathbf{D_5}$  обозначает декаметилциклопентасилоксан;

 ${f D}_6$  обозначает додекаметилциклогексасилоксан;  ${f L}_{3\cdot 6}$  обозначает линейные силоксаны, содержащие концевые

силанольные группы с n = 3-6; L-TMC обозначает линейные силоксаны, содержащие концевые триметилсилильные группы с n = 3-6;

**ГМДС** обозначает гексаметилдисилоксан;  $\mathbf{D}_{7.9}$  обозначает циклические диорганосилоксаны с размерностью цикла  $\mathbf{n} = 7-9$ ;

\*В смеси присутствуют фрагменты разложения сшивающего агента.

#### (57) Формула изобретения

Способ переработки линейных, разветвленных и сшитых полиорганосилоксанов общей формулы (I)

$$R_{3} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2} \xrightarrow{R_{1}} R_{2}$$

$$(I)$$

где  $R^1$  и  $R^2$  независимо обозначают H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>;  $R^3$  обозначает H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH; n > 3.

и сшитых наполненных силиконов на их основе, включающий взаимодействие полиорганосилоксанов с водой в среде жидкого аммиака в автоклаве при 100-200°С.

<sup>&</sup>lt;sup>а</sup>В соответствии с методом ГПХ; <sup>b</sup> рассчитано методом ГЖХ; **D**<sub>3</sub> обозначает гексаметилциклотрисилоксан;