

Винильные MQ-смолы (обзор) Vinyl-functional MQ-resins (review)

С.В. ВИНОГРАДОВ, А.Н. ПОЛИВАНОВ, Е.А. ЧУПРОВА

S.V. VINOGRADOV, A.N. POLIVANOV, E.A. CHUPROVA

ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»

info@eos.su

Приведен обзор литературных и патентных источников, а также рекламных материалов зарубежных компаний, имеющих в открытом доступе, по получению, применению и фирмам – производителям винильных MQ-смол. Показан вклад винильных MQ-смол в создание кремнийорганических материалов, нашедших широкое применение в различных областях современной техники, медицины и в быту.

The review of literature and patent sources, as well as advertising materials of foreign companies, available in the public domain, on the synthesis, application and manufacturers of vinyl-functional MQ-resins. The contribution of vinyl MQ resins in the creation of organosilicon materials, widely used in various fields of modern technology, medicine and in everyday life, is shown.

Ключевые слова: винильные MQ-смолы, получение винильных MQ-смол, производство винильных MQ-смол, применение винильных MQ-смол, производители винильных MQ-смол

Keywords: vinyl-functional MQ-resins, vinyl-functional MQ-resins synthesis, vinyl-functional MQ-resins application, vinyl-functional MQ-resins manufacturers

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-59-65

Под традиционным названием «MQ-смолы» обычно понимают кремнийорганические (КО) олигомеры, молекулы которых состоят в основном из структурных фрагментов $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ (М) и $\text{SiO}_{4/2}$ (Q). Благодаря специфическому строению и свойствам они находят широкое применение в производстве современных высокотехнологичных полимерных композиционных материалов (КМ). В настоящее время MQ-смолы производятся в промышленных масштабах во многих странах мира [1].

Ассортимент выпускаемых MQ-смол включает винильные, гидридные, гидроксильные и прочие смолы, различающиеся по содержащимся в них функциональным группам или органическим радикалам. Наибольшее распространение получили гидроксилсодержащие (или метильные) смолы. MQ-смолы с винильными функциональными группами менее известны в нашей стране. Однако в последнее время интерес к винильным MQ-смолам растет за счет использования их в современных КО-композициях, вулканизующихся по реакции гидросилилирования, под действием облучения, а также в композициях перекисного отверждения.

В связи с этим в настоящем обзоре предпринята попытка обобщить имеющиеся на сегодня в открытом доступе данные по MQ-смолам с винильными функциональными группами, а именно, по способам их получения, применению и основным фирмам-производителям.

Получение винильных MQ-смол

Для получения винильных MQ-смол используются те же методы, что и для получения «обычных» метильных MQ-смол – это гидролитическая поликонденсация (ГПК) разнофункциональных силановых мономеров (М – моно, D – ди, Т – три и Q – тетра) и триметилсилилирование (ТМС) кремниевых кислот и силикатов, которые подробно описаны в обзорных работах [2–4].

Получение винильных MQ-смол методом ГПК описано во многих патентах [5–10].

Смолы типа $\text{MDV}^{\text{vin}}\text{TQ}$ синтезировали методом ГПК в лабораторных условиях [11].

Компания Bayer Silicones патентует жидкую смолу, содержащую звенья $\text{Vin}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$, $\text{EtO}_{1/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$, которую получали ГПК [12].

Экеланд (Ekeland) рекомендует проводить синтез винильных MQ-смол в непрерывном режиме, что, по мнению автора, должно обеспечить стабильность готового продукта [13, 14].

Получение MQ-смол ТМС кремниевых кислот и силикатов привлекательно доступностью и дешевизной исходных материалов [15]. Пример получения винильных MQ-смол можно найти в японском патенте [16].

В работе Лин Шао (Lin Shaow) [11] описан лабораторный синтез смол типа $\text{MDV}^{\text{vin}}\text{Q}$ и $\text{MMV}^{\text{vin}}\text{Q}$ ТМС жидкого стекла по классической методике, изложенной в патентах [17, 18].

Этот же метод синтеза винильных MQ-смол использован компаниями Dow Corning [19] и Blue Star Silicones, France [20]. В обоих патентах отдельные стадии процесса получения винильных MQ-смол проводятся в непрерывном режиме.

Известны методы получения винильных MQ-смол, основанные на «функционализации» товарных метильных MQ-смол с остаточными гидроксильными группами. Так, Лентц (Lentz) заявил метод прививки диметилвинилсилокси- групп на MQ-смолы, заключающийся в кипячении 65%-го раствора смолы с диметилвинилхлорсиланом в течение 10 часов [21].

Льюис (Lewis) и др. описали синтез смолы с молекулярной формулой $\text{M}_{0,74}\text{V}^{\text{vin}}_{0,07}\text{Q}$ силилированием гидроксилсодержащей MQ-смолы дивинилтетраметилдисилованом $([\text{Me}_2\text{VinSi}]_2\text{NH})$ [22].

Риверс-Феррелл и др. (компания Dow Corning) патентуют сополимерную силиконовую смолу с алкенилдиметилсилокси-звеньями, которую получали обработкой MQ-смолы с содержанием гидроксильных групп 6,3% 5-гексенилдиметилхлорсиланом [23].

Компания General Electric предложила способ «функционализации» товарных MQ-смол нагреванием их с дисилоксаном или хлорсиланом в присутствии катализаторов – линейного фосфонитрихлорида, короткоцепочечного фосфазена или сильной кислоты типа трифторметансульфокислоты [24].

В более позднем патенте компании Dow Corning модификацию силанольных MQ-смол проводят обработкой последних диметилвинилхлоридом в полярном органическом растворителе [25].

В патенте РФ [26] винилсодержащую смолу с MV^{vin} и/или DV^{vin} звеньями получали каталитической перегруппировкой силанольной MQ-смолы с дивинилтетраметилдисилованом и/или метилвинилциклотетрасилоксаном в присутствии кислого катализатора (сульфокатионит КУ-23). Процесс проводили при перемешивании в течение 6–8 часов при 60–90°C.

Винильные MQ-смолы можно также получать методом ацидолиза, который известен по работе Н.С. Лезнова [27]. Полу-

чение силиконовых смол методом ацидолиза практикуется в ГНИИХТЭОС уже на протяжении почти полувека. Процесс получения винильных MQ-смол заключается в обработке ледяной уксусной кислотой смеси тетраэтоксисилана или этилсиликата с винилсодержащими органотоксисиланами или дивинилтетраметилдисулфоксидом в присутствии сильной кислоты [28, 29].

Применение винильных MQ-смол

Эластомеры. Применение винильных MQ-смол для усиления кремнийорганических эластомеров было впервые заявлено в патентах Нельсона (Nelson, компания Dow Corning) [5] и Модика (Modic, компания General Electric) [30] в 60-х гг. прошлого столетия. Начиная с этого времени и по сегодняшний день, винильные MQ-смолы широко используют для улучшения эксплуатационных свойств кремнийорганических эластомерных изделий и материалов. Это подтверждается тем, что каждый из вышеупомянутых патентов согласно базе данных патентного Бюро США (USPTO) процитирован более 100 раз.

Наиболее часто винильные MQ-смолы используют в эластомерных композициях, отверждающихся по реакции полиприсоединения (*addition-curing* – аддитивное отверждение). Композиции представляют собой, как правило, смесь полидиметилсилоксанового каучука с концевыми винильными группами, метилгидридполисилоксана в качестве сшивающего агента и катализатора. В составе композиций могут присутствовать также дисперсные наполнители и ингибиторы вулканизации. Вулканизация композиции происходит под действием катализатора гидросилилирования (комплексные соединения платины или рутения) и значительно ускоряется при нагревании. Ниже приводятся некоторые примеры использования винильных MQ-смол в эластомерных композициях аддитивного отверждения.

Жидкие органополисилоксановые композиции [5], содержащие в своем составе силиконовый каучук с концевыми винильными группами, полиметилгидридсилоксан и до 25% смолы типа $MM^{Vin}Q$, после отверждения имели твердость 50 по Дурометру, прочность на разрыв – до 6 МПа, удлинение – 100% и предназначались для изготовления формованных изделий и электрической изоляции.

Отверждаемые платиновым катализатором заливочные композиции [30] содержат от 20 до 50 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) смолы типа $MD^{Vin}Q$. Отвержденный материал характеризуется прочностью на раздир более 10,5 Н/мм.

Компания Dow Corning в 1969 г. получила патент на ингибирование платинового катализатора в системах аддитивного отверждения за счет применения соединений ацетилена [31]. В качестве композиций использовали товарный заливочный компаунд, содержащий полидиметилсилоксан с концевыми винильными группами, метилгидридполисилоксан, силиконовую смолу типа $MM^{Vin}Q$ и платиновый катализатор.

Латентный платиновый катализатор компании Dow Corning, содержащий диметилсульфоксид [32], позволял продлить срок жизни композиции аддитивного отверждения с участием смолы $MM^{Vin}Q$ при комнатной температуре до двух месяцев. При нагревании до 150°C эти композиции отверждались за несколько минут.

Вулканизуемая при комнатной температуре композиция компании Shin-Etsu содержит смолу типа $MM^{Vin}Q$ и используется для капсулирования, для изготовления форм, а также в качестве покрытия [33].

Винильные смолы типа $MD^{Vin}Q$ входят в состав отверждаемой платиной эластомерной композиции, которая используется для изготовления прецизионных силиконовых форм для копирования кожаных изделий, в том числе, выполненных из «бланшированной» (*buffed crust*) кожи [34].

Силиконовая эластомерная композиция компании Shin-Etsu, отверждаемая платиновым катализатором, содержит $MM^{Vin}Q$ -смолу и кремнеземный наполнитель (кварцевую муку) и обладает в отвержденном состоянии низкой влагонепроницаемостью [35]. Рекомендуется для капсулирования электронных компонентов – керамических резисторов, конденсаторов и диодов.

Компании Shin-Etsu и DC Toray Silicone патентуют отверждаемые полиорганосилоксановые композиции, содержащие винильные MQ-смолы типа $MM^{Vin}Q$. Композиции используют для получения электроизоляционного эластомерного материала, который

предназначен для изоляции и герметизации высоковольтных цепей, электронно-лучевых трубок телевизоров (*Braun tubes*), проводов и кабелей пониженной горючести, а также в качестве адгезива для гибких печатных плат [36, 37].

Винильные MQ-смолы, рассматриваемые иногда как растворимые усиливающие наполнители, особенно востребованы в оптически прозрачных композициях, где они могут являться альтернативой пирогенному кремнезему, модифицированному гексаметилдисулфидом [22, 117]. Так, например, компания General Electric патентует адгезивную эластомерную композицию для склеивания листового оргстекла и ремонта силиконовых форм, которая содержит смолы типа $MD^{Vin}Q$ [38]. Прозрачные эластомерные адгезивные композиции, отверждаемые платиновым катализатором, содержат полидиорганосилоксан с концевыми винильными группами, смолу типа $MD^{Vin}Q$, гидридсилоксановый сшивающий агент с SiO_2 -звеньями и промотор адгезии – продукт частичного гидролиза винилтриэтоксисилана [39].

Эластомерные адгезивные композиции, содержащие винильные MQ-смолы и использующие различные промоторы адгезии, описаны также в патентах [40–42]. Композиции отверждаются при относительно низких температурах и используются с такими материалами, как пластик, металлы, стекло.

Эластомерные композиции с участием винильных MQ-смол используют в качестве покрытий с повышенным грязеотталкивающим эффектом и высоким светопропусканием для мембранных конструкций, выполненных из негорючих пластиков и стеклоткани, – прозрачных крыш и стен крупных спортивных сооружений, школ, выставок [43–47].

Жидкие полиорганосилоксановые композиции, отверждающиеся с образованием легко деформируемых оптически прозрачных эластомерных гелей, включают MQ-смолы с винильными группами типа $MM^{Vin}Q$, которые рассматриваются как замена усиливающих кремнекислотных наполнителей. Получаемые эластомерные гели используют для изготовления световодов [48, 49] или позиционно-чувствительных оптических волноводов (*optical waveguides*) [50]. Такое же применение смол типа $MM^{Vin}Q$ описано в патентах компании Dow Corning [51, 52].

В отверждаемой полиорганосилоксановой композиции компании General Electric [53, 54], применяемой в качестве защитного покрытия оптического волокна, содержится более 50% винильной MQ-смолы типа $MD^{Vin}Q$. После отверждения материал покрытия имеет прочность на разрыв 6–7 МПа, удлинение 100%, твердость по Шору 60–80 усл. ед.

Компания Toray Silicone представила композицию для покрытия оптического кварцевого волокна, в состав которой входит жидкая MQ-смола, содержащая звенья M^{Vin} , D и Q [55].

Оптически прозрачные полиорганосилоксановые композиции, содержащие смолы с M, M^{Vin} и Q звеньями, предложено использовать в оптике для изготовления окон, экранов и линз [56].

Компания Shin-Etsu для получения контактных линз с высокой проницаемостью кислорода, прозрачностью и гидрофильной природой использует силиконовую композицию с винильной MQ-смолой. После отверждения линзу обрабатывают электрическим разрядом при низкой температуре [57].

Фирма Bayer (Германия) патентует оптически прозрачную силиконовую композицию с участием жидкой винильной MQ-смолы с формулой $[SiO_{4/2}][CH_3)_2CH_2=CHSiO_{1/2}]_{1,0}[EtO_{1/2}]_{0,4-0,5}$, применяющуюся для изготовления контактных линз, склеральных контактных линз и интраокулярных линз [58].

В [59] патентуются эластомерные композиции с винильными MQ-смолами, которые используются для изготовления складных интраокулярных линз с показателем преломления не менее 1,48.

Винильная MQ-смола, содержащая алкокси-группы, используется фирмой Bayer для создания оптически прозрачного материала на базе полисилоксанов аддитивного отверждения для получения окклюзионных отпечатков зубного ряда при протезировании и в ортодонтии [60]. Для стоматологии предназначены также двухкомпонентные полиорганосилоксановые композиции (слепочные массы) с винильными MQ-смолами, отверждаемые по механизму полиприсоединения и образующие эластомеры с высокими значениями твердости и модуля эластичности [61, 62].

Для крепления кристалла в светодиодах (LED) фирма Shin-Etsu использует силиконовую эластомерную композицию аддитивного отверждения, в составе которой присутствует винильная MQ-смола. При отверждении композиция образует продукт с высокой твердостью, хорошей термостойкостью, прозрачностью и светопропусканием в диапазоне малых длин волн [63].

Состав для капсулирования светодиодов (LED) получают с использованием винильных MQ-смола типа $MM^{Vin}Q$ и $M^{Vin}DQ$ [64].

Отверждаемая композиция [65], содержащая в качестве компонента смолу типа $MM^{Vin}Q$, образует силиконовый эластомер с высокой оптической прозрачностью и эластичностью.

Силиконовая композиция аддитивного отверждения, содержащая смолу $MD^{Vin}Q$ (с 0,5–3,5% (мас.) винильных групп), образует высокопрозрачный эластичный материал, который не меняет светопропускания при действии повышенных температур [66].

Описано использование винильных MQ-смола в составах на основе жидких силиконовых каучуков (Liquid Silicone Rubber, LSR), перерабатываемых методом литьевого инъекционного формования (Liquid Injection Molding, LIM) [67–69]. Этот метод позволяет массово производить долговечные эластичные силиконовые изделия различного назначения. Представленные композиции имеют низкую вязкость в неотвержденном состоянии при комнатной температуре и отверждаются при нагревании до 150°C с образованием эластомера с высокими физико-механическими свойствами.

Экструдруемые резиновые смеси на основе жидкого винилполисилоксана, отверждаемые в присутствии платинового катализатора, содержат в своем составе до 30 мас. ч. смолы типа $MM^{Vin}Q$, а также высокодисперсный кремнеземный наполнитель, модифицированный винилсилоксаном. Получаемые вулканизаты имеют прочность на разрыв 7,0–8,5 МПа, прочность на раздир 50 Н/мм при удлинении 500–700%. Высокие физико-механические свойства вулканизатов сохраняются при длительном нагревании при 150°C [70].

Многослойные ламинаты (из металла, пластика и стекла) для изготовления гибких печатных плат компании GE содержат силиконовые адгезивные композиции, вулканизуемые по реакции полиприсоединения. В состав композиции входят $MD^{Vin}Q$ -смолы с содержанием винильных групп 0,6–0,7% (мас.) [71].

В особую группу можно выделить кремнийорганические композиции с винильными MQ-смолами, которые при отверждении образуют эластомеры, стойкие к действию жидких углеводородов (топлив и масел). Такие материалы получают на основе фторсодержащих полиорганосилоксанов. Так, компания General Electric патентует стойкую к растворителям силиконовую резину [72], которую получают при комнатной температуре из жидкой смеси винилсодержащего полиорганосилоксана, MQ-смолы, содержащей звенья $CH_2=CH(CH_3)_2SiO_{1/2}$, сшивающего гидридсодержащего полисилоксана, наполнителя и платинового катализатора. Свойства вулканизата: прочность на разрыв – 3,2 МПа; сопротивление раздиру – 7,0 Н/мм; твердость по Шору – 50–60 усл. ед.

Винильная MQ-смола содержится в композиции [73], которая отверждается катализатором гидросилилирования с образованием высокопрочных маслбензостойких покрытий и эластомеров. Композиция компании General Electric, отверждаемая с образованием маслбензостойкой резины, содержит в своем составе MQ-смолу, которую получают согидролизом триметилхлорсилана, диметилвинилхлорсилана и трифторпропилтрихлорсилана в присутствии бутадиолата [74].

Описан силиконовый эластомер, применяющийся для герметизации контейнеров с жидкими углеводородами. В составе исходной композиции присутствует MQ-смола типа $MDTQ$, содержащая не менее двух алкенильных групп на молекулу смолы [75].

Компания GE Bayer Silicones предлагает новые жидкие винилсодержащие MQ-смолы и способ их получения, а также жидкие полидиорганосилоксановые композиции и их применение [76]. Смолы, состоящие из звеньев $Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $EtO_{1/2}$ и $SiO_{4/2}$, получали гидролитической поликонденсацией и вводили в жидкие композиции, отверждающиеся платиновым катализатором. В составе композиций присутствовал также дисперсный наполнитель – молотый кварц с размером частиц до 3 мкм. Приведены физико-механические показатели по-

лучаемых вулканизатов: твердость по Шору А – 50–60 усл. ед.; удлинение при разрыве – 200–300%; прочность при разрыве – 5–6 МПа; прочность на раздир – ≈ 10 Н/мм. Предлагаемые композиции, содержащие новые жидкие MQ-смолы, рекомендуется использовать как заливочный компаунд для герметизации электронных и электрических компонентов, в качестве формовочных и слепочных материалов, покрытий для тканей и др.

Теплопроводная композиция на базе силиконов компании Henkel Corporation, отверждаемая по механизму полиприсоединения, включает полиорганосилоксаны, набор дисперсных наполнителей и винилсодержащую MQ-смолу марки VMQ 800 – продукт компании Hanse Chemie (Германия) [77].

Винильные MQ-смолы входят в состав эластомерной жидкой силиконовой композиции, которая используется в качестве покрытия при изготовлении воздушных надувных мешков – подушек безопасности для автомобилей. Так, компания Dow Corning Toray Silicone (Япония) патентует композицию для подобных целей, в состав которой наряду с дисперсным кремнеземным наполнителем входит жидкая смола типа $M^{Vin}Q$, содержащая 5,6% (мас.) винильных групп [78]. Компания Bluestar Silicones (Франция) использует для вышеуказанных композиций смолу типа $MM^{Vin}DD^{Vin}Q$ с содержанием винильных групп 0,8% (мас.). За счет применения силиконовых композиций удается повысить физико-механические свойства тканевой основы надувных мешков: прочность на раздир и истираемость [79]. Повышению качества синтетических тканей, используемых для воздушных мешков, посвящен совместный патент компаний Bluestar Silicones France и Bluestar Silicones USA [80]. В этом случае в состав силиконовой композиции отверждаемого покрытия вводят смолы типа $MM^{Vin}Q$, $MDD^{Vin}Q$, $M^{Vin}Q$ или $M^{Vin}T^{Vin}Q$.

Далее приводятся примеры использования функциональных винильных MQ-смола в композициях, отверждаемых по радикальному механизму при нагревании и в присутствии соответствующих инициаторов или катализаторов.

Винильные MQ-смолы входят в состав силиконовых композиций перекисного отверждения, так называемых HTV-композиций (композиции высокотемпературной вулканизации), которые характеризуются прежде всего высокими прочностными свойствами. Так, в патенте [81] компании General Electric представлены полиорганосилоксановые композиции перекисного отверждения, содержащие винильные MQ-смолы, которые образуют вулканизаты с прочностью на разрыв 7,7 МПа, относительным удлинением 400%, прочностью на раздир свыше 17,5 Н/мм. MQ-смолы содержат винильную группу в М-звене в количестве 1,8–2,4% моль.

Эластомерные силиконовые композиции на основе высокомолекулярного каучука с винильными функциональными группами, вулканизирующиеся при нагревании в присутствии органических пероксидов, содержат в своем составе до 10 мас. ч. (на 100 мас. ч. каучука) винильных смол типа MQ и/или MDQ. Получаемая после вулканизации резина имеет: прочность на раздир 35 Н/мм; остаточную деформацию при сжатии менее 20%; прочность на разрыв 10–12 МПа; относительное удлинение до 800%. Резина обладает стойкостью к тепловому старению и действию жидких углеводородов.

В состав маслостойкой силиконовой резины с повышенной прочностью на раздир, отверждаемой органическим пероксидом, входят полидиметилсилоксаны с винильными группами, винильная MQ-смола и полиорганогидридсилоксан [82].

Резины перекисной вулканизации обычно рекомендуются для изготовления прокладок, уплотнений, а также для демпфирования [83, 84].

Винильные MQ-смолы, состоящие из $(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}$ и $SiO_{4/2}$ звеньев в мольном соотношении $[(CH_3)_3SiO_{1/2} + Vin(CH_3)_2SiO_{1/2}]/SiO_{4/2} = 0,8$ и содержащие 2% (мас.) винильных групп, входят в состав композиции, предназначенной для аддитивного производства моделей, прототипов и готовых изделий (прототипирование или стереолитография). Отверждение композиции с образованием эластомерных изделий происходит за счет облучения ультрафиолетовым лазером или другим схожим источником излучения [85].

Антиадгезивы. Винильные MQ-смолы традиционно используют в отверждаемых силиконовых композициях для образования анти-

адгезионных (а/а) или разделительных покрытий на поверхности различных субстратов, которые не прилипают ко многим адгезивным материалам, в том числе к клеям, чувствительным к давлению. В этих композициях MQ-смолы играют роль модификаторов адгезии, которые регулируют усилие, требуемое для отделения защитной подложки (или снимаемой пленки) от адгезивного материала. Поэтому их называют агентами (или добавками), регулирующими отделение, – *Controlled release agents, CRA*.

Ранее композиции с регулируемым отделением, в которых присутствуют MQ-смолы, в том числе и винильные, отверждались по конденсационному механизму [86]. Заявленная винильная MQ-смола в составе а/а-композиции состояла из звеньев $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ в молярном соотношении, равном 0,7, и содержала не более 0,3% (мас.) гидроксильных групп. В дальнейшем распространение получили а/а-композиции, отверждаемые по механизму полиприсоединения. Кроме MQ-смол в состав таких композиций входят, как правило, полидиметилсилоксаны с концевыми винильными группами, полиметилгидридсилоксаны и катализатор гидросилилирования. А/а-композиции практически не содержат органических растворителей и быстро отверждаются при нагревании. Классические примеры таких композиций приведены в патентах [87–89].

В патенте [87] доля винильной MQ-смолы в композиции составляет не менее 40%. Сама смола характеризуется пониженным содержанием гидроксильных групп (не более 0,7% (мас.)) и отношением групп $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ и $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}$ к $\text{SiO}_{4/2}$ -группам в диапазоне 0,6:1–1,1:1. В качестве катализаторов использованы комплексные соединения платины и рутения. Причем в последнем случае наблюдается повышенная стабильность катализированной композиции.

Для получения а/а-покрытий на гибких субстратах (бумаге, ламинированной бумаге, полимерной пленке, металлической фольге) в [88] используется твердая смола, состоящая из звеньев $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ и $\text{SiO}_{4/2}$ в соотношении 0,39:0,36:1,0. После отверждения гибкие субстраты с нанесенным покрытием отделяются от адгезивных материалов с небольшим усилием и рекомендуются для применения с липкими лентами, наклейками, этикетками, а также для заворачивания асфальта и битума.

Зависимость усилия отделения а/а защитной подложки от содержания MQ-смолы в композиции приведена в патенте [89]. Считается, что оптимальное содержание винильных MQ-смол находится в диапазоне 20–60 мас. ч. на 100 мас. ч. композиции.

Для того чтобы обеспечить стабильность свойств винильных MQ-смол, используемых в отверждаемых а/а силиконовых покрытиях, их предлагается получать в непрерывном процессе [14]. В более позднем обобщающем патенте фирмы Wacker Chemie [90] приводится марка выпускаемого фирмой модификатора адгезии – CRA 17.

Высокие уровни содержания MQ-смол в а/а-композициях в отсутствии органических растворителей приводят к сильному загущению систем, что затрудняет их целевое использование. Поэтому появилась практика введения в а/а-композиции с MQ-смолами так называемых активных разбавителей. В качестве таких разбавителей рассматриваются высококипящие олефиновые соединения, такие как дибутилмалеат, децилвиниловый эфир, додецилвиниловый эфир, камфен или альфа-олефин $\text{C}_{16}\text{--C}_{18}$ и др. [91].

В патенте [92] представлен модификатор адгезии, состоящий из 65 мас.ч. винильной MQ-смолы (70%-ный раствор в ксилоле), 23 мас.ч. тетрадекадиена и 7 мас.ч. полидиметилсилоксана с концевыми винильными группами. Перед применением ксилол отгоняется из смеси при пониженном давлении.

Патентуются растворы винильных MQ-смол в 1-алкенах, процесс их получения и применение в а/а-покрытиях, не прилипающих к адгезивным материалам [93]. Суть предложения заключается в использовании при синтезе смолы алифатического углеводорода с двойной связью, например, 1-додецена, который впоследствии используется вместе со смолой в а/а- композициях.

Компания Momentive Performance Materials выпускает модификатор адгезии под маркой SL 5030, представляющий собой смесь винильной MQ-смолы и α -олефина [94].

Для повышения скорости отверждения рассматриваемых силиконовых а/а-композиций и снижения энергозатрат на стадии

отверждения практикуется использование MQ-смол, в которых винильный радикал заменен на алкенильный радикал с длинной цепью. Так, в патенте [23] описан синтез алкенильной MQ-смолы с гексенильным радикалом в моно-звене силилированием гидроксисодержащей смолы соответствующим хлорсиланом. А/а-композиции с участием синтезированных смол отверждаются под действием УФ-излучения. MQ-смолы, содержащие различные алкенильные радикалы, получают гидролитической поликонденсацией соответствующих смешанных дисилоксанов и тетраэтоксисилана [95]. Компания Rhone-Poulenc (Франция) в свое время разработала отверждаемые а/а-композиции, содержащие новые силиконовые модификаторы адгезии [96]. В состав модификаторов могут входить MQ-смолы с алкенильными группами различного строения: $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Vin}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Hexenyl}}\text{Q}$, $\text{MM}^{\text{Allyloxyp}}\text{Q}$. Предлагаемый модификатор содержит также различные растворители или разбавители типа обычных углеводородных растворителей и так называемых активных растворителей – низковязких полиорганосилоксановых смол с алкенильными и гидридными функциональными группами, низковязких полиорганосилоксановых жидкостей с алкенильными или алкенилоксиалкиленовыми группами при атоме кремния, а также углеводородов с олефиновой ненасыщенностью. Модификатор адгезии, представляющий собой смесь MQ-смолы, содержащей алкенилдиметилсилокси звенья, и фторсилоксана, описан в патенте [97].

Винильные MQ-смолы используют также в качестве эталона для сравнения с другими модификаторами адгезии в а/а композициях [89, 98].

Завершая раздел применения винильных MQ-смол в а/а-композициях, следует упомянуть отверждаемую силиконовую композицию, облегчающую выемку формованных изделий из форм. Ее получают смешением полидиорганосилоксана с концевыми винильными группами, винилсодержащей смолы, полиметилгидридсилоксанового сшивающего агента и катализатора гидросилилирования [99]. Композиция легко наносится на форму из алюминия, быстро отверждается и обеспечивает многократную выемку формованных изделий из полиуретана или полиэфира.

Прочие применения. В прочих применениях винильных MQ-смол собраны примеры, не вошедшие в предыдущие разделы.

Компанией McDonnell Aircraft Corporation, США, для защиты металлических деталей космических летательных аппаратов предложены теплоизоляционные и абляционные материалы на основе эластомерных кремнийорганических соединений с участием винильных MQ-смол [100, 101]. Судя по описанию к вышеуказанным патентам, твердая винильная MQ-смола входит в состав отверждаемой прозрачной силиконовой композиции под маркой *Dow Corning Sylgard 182 resin*.

В [22] смолу состава $\text{M}_{0,74}\text{M}^{\text{Vin}}_{0,07}\text{Q}$ использовали для получения платинового комплекса, который является катализатором отверждения полиорганосилоксанов по реакции гидросилилирования.

Интересно использование винильных MQ-смол в эластомерных композициях, которые под действием высоких температур могут быть керамифицированы с образованием прочной керамики с хорошими электроизоляционными и физико-механическими свойствами. Керамообразующие наполнители в составе предлагаемых композиций включают широкий набор материалов – стекло, асбест, слюду, тальк, оксиды цинка и магния, нитриды, карбиды и пр. Вулканизацию композиций проводят с использованием платинового катализатора [102] или органического пероксида [103].

В патенте [104] предложено вводить MQ-смолы в состав силиконовой пены низкой плотности, которая может использоваться для изоляции, герметизации, демпфирования, амортизации и т.д. MQ-смолы, в том числе, состава $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$, позволяют понизить плотность пеноматериала с 830 до 550 г/см³.

Шао Лин (Shaow Lin) в работе [11] описал адгезивы, чувствительные к давлению (*pressure sensitive adhesive – PSA*), аддитивные отверждения с низким содержанием летучих веществ. Адгезивные композиции состояли из MQ-смолы, винил- и гидрид-силоксановых жидкостей, платинового катализатора и мультифункционального сшивающего агента. В качестве последнего использовали различные винилсодержащие полиорганосилоксаны и, в том числе, смолы типа $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{TQ}$, $\text{MD}^{\text{Vin}}\text{Q}$ и $\text{MM}^{\text{Vin}}\text{Q}$.

В отличие от «обычных» метильных MQ-смол винильные MQ-смолы не используются в качестве агентов липкости в адгезивах типа PSA. Более того, в адгезивах, чувствительных к давлению, отверждаемых платиной, рекомендуется использовать MQ-смолы с минимальным содержанием винильных групп [105].

В работе [106] предлагается использовать винильные MQ-смолы в составе композиции подслоя для улучшения адгезии силиконовых эластомеров холодного отверждения к различным субстратам.

Резиновую смесь пониженной горючести на основе этилен-пропиленового каучука (EPDM) получают с участием смолы типа MM^{vin}Q, содержащей до 3% (мас.) винильных групп. Горение композиции не сопровождается выделением токсичных или вызывающих коррозию газообразных продуктов и большого объема дыма, что характерно для горения систем с участием галогенсодержащих замедлителей горения [107].

Компания General Electric патентует резиновую смесь аддитивного отверждения для нанесения на корпус корабля в виде покрытия, препятствующего обрастанию его морскими организмами. В состав резины входят винилсодержащий полидиорганосилоксан и винильная MQ-смола [108].

Винилфункциональные MQ-смолы могут входить (до 25% масс.) в состав клея для соединения тканей, пропитанных силиконовым каучуком. Клей пластичен при комнатной температуре и отверждается горячим прессованием за счет действия платинового катализатора или органического пероксида. При этом образуется прочное водо- и воздухо непроницаемое соединение [109].

Участие винильных MQ-смол в составе текучего или экструдированного адгезива двойного отверждения описано в патенте [110]. Триметилсилилированием MQ-смолы с гидроксильными группами получают винильную смолу, которую затем «метоксилируют» с получением мультифункциональной смолы типа MM^{vin}TOMeQ. В составе адгезива присутствуют два типа катализаторов отверждения – катализатор гидросилилирования и катализатор холодного отверждения под действием влаги воздуха. После нанесения на субстрат и полиаддитивного отверждения адгезивный слой продолжает отверждаться за счет влаги воздуха, превращаясь в перманентный адгезив. Подобные адгезивы находят применение в качестве адгезивов, чувствительных к давлению, в электронике, автомобилестроении, строительстве, медицине, космической технике.

Компанией Dow Corning предложена композиция пенорегулятора, представляющая собой смесь полисилоксана и смолы-наполнителя из MQ-смолы, по крайней мере, с одной полиоксикалкленовой группой: MQ-смола состава $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0,39}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0,06}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ с содержанием винильных групп 2,3% (мас.) [111]. Заявленная композиция превосходно действует как пеногаситель не только в начальный период, но и в течение продолжительного времени.

Фирма Wacker Chemical патентует полиорганосилоксановые гелевые продукты различной физической формы (вязкие жидкости, кремы, пасты, пудры), дающие шелковистое ощущение при нанесении на кожу. Продукты получают взаимодействием ненасыщенной силиконовой смолы – винильной MQ-смолы марки Wacker 804 (завод в США), содержащей 1,2–1,8% (мас.) винильных групп, ненасыщенных углеводородов (в том числе, гидрофильных) с гидридсодержащим полисилоксаном в присутствии платинового катализатора [112, 113].

Винильная MQ-смола входит в состав композиции, не содержащей растворителя и отверждаемой по механизму полиприсоединения [114]. В состав композиции входят также винил- и гидридсодержащие полиорганосилоксаны, платиновый катализатор, ингибитор, аэросил и аппрет. Композицию используют для пропитки стеклоткани. Получаемый материал обладает высокими электроизоляционными свойствами, термостойкостью и пониженной горючестью.

Производители винильных MQ-смол

Из приведенных выше разделов можно видеть, что разработки в области синтеза и применения винильных MQ-смол принадлежат ведущим компаниям-производителям силиконов: Dow Corning, General Electric, Wacker Silicones (подразделение компании Wacker Chemie), Momentive, Shin Etsu, Toray Silicone. Тем не менее, среди производителей винильных MQ-смол часто фигурируют другие

компании. Например, канадская компания Siltech Corporation под маркой Silmer VQ выпускает серию винильных MQ-смол в различном виде (в растворе или без растворителя) и с различным содержанием винильных групп, всего девять наименований [115].

Фирма Specialty Silicones-SiVance® – дочерняя компания Milliken&Company – представлена тремя винильными MQ-смолами: MQV-6 (MQ Vinyl Resin 50% в ксилоле), MQV-7 (MQ Vinyl Resin 100%) и MDQV-1 (MQ Vinyl Resin 50% в ксилоле) [116].

В каталоге американской компании Gelest – лидера по выпуску элементоорганики небольшими партиями – присутствуют три марки MQ-смол с винильными функциональными группами: VQM-135 – смола в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами (вязкость 10000 сСт); VQM-146 – смола в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами (вязкость 60000 сСт); VOX-221 – 50%-ный раствор смолы в ксилоле [117].

Компания Hanse Chemie, приобретенная концерном Evonik Industries AG, выпускает серию из шести продуктов под маркой VQM, которые представляют собой смеси винильной MQ-смолы и винильного каучука. Содержание смолы в продуктах находится в диапазоне 20–45% (масс.) [118, 77].

Известна винильная MQ-смола, выпускаемая компанией Wacker Chemical Corporation (США) под маркой MQ resin 804. Содержание винильных групп в смоле составляет от 1,2 до 1,8% (мас.) [113].

Производством винильных MQ-смол в свое время занимались американские компании PCR Inc. и McGhan Nusi, которые специализировались на производстве особо чистых силиконовых продуктов для медицины и космоса [77, 119, 120], а также корпорация BRB International со штаб-квартирой в Голландии.

Среди производителей винильных MQ-смол много китайских компаний, часть из которых появилась уже в этом тысячелетии. Компания Iota Silicone Oil предлагает винильную MQ-смолу без растворителя (сухой остаток $\geq 96\%$) под маркой Methyl vinyl MQ silicone resin IOTA-AM и метилфенилвинильную MQ-смолу под маркой IOTA 208 (сухой остаток 100%, показатель преломления 1,53) [121]. Компания Shenzhen SQUARE Silicone производит жидкие 100%-ные винильные MQ-смолы: SCR5609-24, SCR5609-33 и SCR5609-22C, которые характеризуются соотношением M/Q в диапазоне 1,05–1,1 и содержанием винильных групп 0,9–1,74 ммоль/г [122]. Компания Chenguang Fluoro & Silicone Elastomers выпускает под маркой VSR четыре винильных MQ-смолы в виде 60%-ного раствора в ксилоле и четыре сорта смолы без растворителя [123]. Компания Jiaxing United Chemical выпускает винильную MQ-смолу UC-258 с сухим остатком 55–75%, $M_{\text{общ}}:Q = (0,7-0,9):1$ и содержанием винильных групп 0,6–1,8 ммоль/г [124]. Компания Quzhou Ruilijie Chemical Industry предлагает под маркой RSR-502A твердую метилвинильную MQ-смолу без растворителя с соотношением M/Q = 0,6–0,9 и содержанием винильных групп 2–4 ммоль/г [125]. Компания Zhejiang Runhe Organicsilicone New Material располагает целой серией продуктов из десяти наименований различной вязкости и с различным содержанием винильных групп, представляющих собой смеси винильных MQ-смол с жидкими силиконовыми каучуками, а также два продукта со смолой, полученной из жидкого стекла [126]. Компания Runhe Chemical Holding Hangzhou выпускает винилфенильную и винильную MQ-смолы в полидиметилсилоксане с концевыми винильными группами [127]. В компании Guangzhou Xibo Chemical Technology есть две винильные MQ-смолы: без растворителя – XB-2051 и в виде 60%-ного раствора в толуоле – XB-2052 [128]. Компания Dongguan City Betterly New Materials выпускает винильную MQ-смолу под маркой BQ-Q4395 и метилфенилвинильную MQ-смолу под маркой BQ-Q4173 [129]. Китайское отделение корпорации Power Chemical Corporation – компания SiSib Silicones (принадлежит Корейской республике), расположенная в г. Нанкин (провинция Цзянсу), предлагает семь продуктов с винильными MQ-смолами под маркой SiSib VMQ. В шести продуктах смола в количестве 50–70% (мас.) находится в смеси с винильным каучуком, и в одном случае смола присутствует в чистом виде [130]. Компания Kingfirst Chemical (Nanjing) Co производит винильные MQ-смолы марок: XJY-8206S – винилтриметилсилоксисиликат; XJY-8206M – раствор винильной MQ-смолы в растворителе; XJY-8206N – смесь винильной MQ-смолы и жидкого полисилоксана [131].

Заключение

Большое количество патентов и публикаций по получению и применению винильных MQ-смол свидетельствует об определенном интересе к этому классу соединений. Разработка методов получения и путей практического применения винильных MQ-смол сосредоточены в известных зарубежных компаниях, работающих в области силиконов. Большая часть предложений по использованию функциональных MQ-смол связана с повышением качества или модификацией высокотехнологичных композиционных материалов на основе полидиметилсилоксанов, отверждающихся по механизму полиприсоединения: силиконовых эластомеров различного назначения, антиадгезивов, покрытий, пеноматериалов и др. Перечисленные материалы с участием винильных MQ-смол находят широкое применение в современной технике и медицине.

Обширный перечень производителей винильных MQ-смол говорит о востребованности винильных MQ-смол в настоящее время. Особую активность в производстве винильных MQ-смол проявляют многочисленные китайские компании, большинство из которых появились уже в новом тысячелетии. Учитывая все вышесказанное, можно ожидать, что интерес к винильным MQ-смолам со стороны потребителей и исследователей в ближайшее время сохранится, в том числе и в России.

Литература

- Виноградов С.В., Поливанов А.Н., Чупрова Е.А. Прогресс в области производства и применения MQ-смол // Химическая промышленность сегодня. 2016. №1. С.13–18.
- Молчанов Б.В., Ким В.Д. Методы получения силоксанов, содержащих $[\text{SiO}_2]$ -звенья в основной цепи // Пластические массы. 1997. №3. С. 22–25.
- Виноградов С.В. и др. Современное состояние технологии MQ-смол // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №10. С.35–39.
- Robeyns C. et al. Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An Augmented Review // Progress in organic coatings 2018. V. 125. P.287–415.
- Pat. US 3284406. Organosiloxane encapsulating resins // Publ.1966.
- Pat. US 4707531. Method for producing organosilicon polymers and the polymers prepared thereby // Pub. 1987.
- Pat. US 5262558. Method of making organo-silicon polymers having mono- and tetra-functional siloxane units // Pub. 1993.
- Pat. DE4243895(A1). Verfahren zur Herstellung von Organopolysiloxane harz // Pub. 1994.
- Pat. US 5861457. Organopolysiloxane resin solutions, processes for their preparation, and their use in coating compositions // Pub. 1999.
- Pat. CN 103524741. Synthetic method of methyl vinyl MQ silicon resin // Pub. 2014.
- Shaow Lin. Addition-Cured Silicone Adhesive Technology: Vinyl Silicone Crosslinker // J. Appl. Pol. Sci. 1994. V.54. P.2135–2145.
- Pat. US6063889. Liquid organopolysiloxane resins, a process for their preparation, low viscosity polydiorganosiloxane compositions containing liquid organopolysiloxane resins and their use // Pub. 2000.
- Pat. US5391673. Silicon resins and methods for their preparation // Pub. 1995.
- Pat. US5486578. Curable silicone coatings containing silicone resins // Pub.1996.
- Pat. CN101323667. Preparation of methyl vinyl MQ resin for LED encapsulated strengthening // Pub. 2008.
- Pat. JP8151444. Production of organosilylated silicate // Pub. 1996.
- Pat. US2676182. Copolymeric siloxanes and methods of preparing them // Pub. 1954.
- Pat. US3772247. Flannigan Siloxanes // Pub. 1973.
- Pat. US6072012. Ultra-high molecular weight, soluble siloxane resins // Pub. 2000.
- Pat. US7951895. Process for preparing a silicone resin // Pub. 2011.
- Pat. US3328349A. Fluorinated siloxane copolymers // Pub. 1967.
- Lewis L. et al. Powdered MQ Resin-Platinum Complexes and Their Use as Silicone Soluble Hydrosilylation Cure Catalysts // Chem. Mater. 1997. V.9. N3. P.761–765.
- Pat. US4611042. Resinous copolymeric siloxanes containing alkenyldimethylsiloxanes // Pub. 1986.
- Pat. US5510430. Method of functionalizing organosiloxane condensation products // Pub. 1996.
- Pat. US9732191. Method for capping MQ-type silicone resins // Pub. 2017.
- Pat. RU2079516. Method for production of organosilicium resins // Pub. 1997.
- Лезнов Н.С. и др. Полидиэтилсилоксановые жидкости. Действие карбоновых кислот на диэтилдитокусилан // ЖОХ 1959, т. 29, С.1508–1514.
- Пат. РФ 2088603. Метод получения кремнийорганических смол // Опубл. 1997.
- Пат. РФ 2384591. Способ получения кремнийорганических смол // Опубл. 2010.
- Pat. US3436366. Silicone potting compositions comprising mixtures of organopolysiloxanes containing vinyl groups // Pub. 1969.
- Pat. US3445420. Acetylenic inhibited platinum catalyzed organopolysiloxane composition // Pub. 1969.
- Pat. US3453234. Latent catalyst containing platinum and sulfoxide // Pub. 1969.
- Pat. US3699073. Room temperature curable organopolysiloxane compositions // Pub. 1972.
- Pat. US3914369. Process for preparing silicone rubber molds from leather masters // Pub. 1975.
- Pat. US3957717. Organopolysiloxane compositions // Pub. 1976.
- Pat. US4196273. Curable organopolysiloxane compositions // Pub.1980.
- Pat. US5994461. Liquid silicone rubber composition for application to high-voltage electrical insulators and articles // Pub.1999.
- Pat. US3527655A. Adhesive silicone rubber // Pub.1969.
- Pat. US4329273. Self-bonding silicone rubber compositions // Pub.1982.
- Pat. US 5120810. Adhesive composition // Pub.1992.
- Pat. US5164461. Addition-curable silicone adhesive compositions // Pub.1992.
- Pat. US5475044. Addition-curable silicone adhesive compositions and bis(trialkoxysilyl)alpha-amino ester adhesion promoters // Pub.1995.
- Pat. US4472470. Transparent membrane structures // Pub.1984.
- Pat. US4500584. Transparent membrane structures // Pub.1985.
- Pat. US4528314. Transparent membrane structures // Pub.1985.
- Pat. US4618522. Organosiloxane fabric coating compositions // Pub.1986.
- Pat. US 4746699. Curable silicone compositions // Pub. 1988.
- Pat. US4511620. Method for prevention of bubble formation in polyorganosiloxane gels // Pub. 1985.
- Pat. US4529789. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub. 1985.
- Pat. US4535141. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub.1985.
- Pat. US4701017. Touch position sensitive optical waveguides // Pub.1987.
- Pat. US4845164. Liquid curable polyorganosiloxane compositions // Pub.1989.
- Pat. US 4623700. Curable organopolysiloxane composition useful for coating optical fibers // Pub.1986.
- Pat. US4689248. Silicone coated optical fibers // Pub.1987.
- Pat. US4755577. Composition for coating optical communication glass fiber // Pub.1988.
- Pat. US4882398. Optically clear reinforced organosiloxane compositions // Pub.1989.
- Pat. JPS54081363. Manufacture of silicone contact lens // Pub.1979.
- Pat. US5077335. Optically clear silicone compositions // Pub. 1991.
- Pat. US5623029. Reinforced compositions and lens bodies made from same // Pub.1997.
- Pat. US5403885. Transparent material for dental applications // Pub.1995.
- Pat. US5830951. Polyvinylsiloxane impression material // Pub.1998.
- Pat. US6313190. Addition cross-linking, two-component silicone material with high shore hardness and high modulus of elasticity // Pub. 2001.
- Pat. US7951891. Silicone resin composition for die bonding // Pub. 2011.

64. Pat. CN104232009. Preparation method and application of vinyl MQ resin modified organosilicone packaging adhesive // Pub. 2016.
65. Pat. US8691910. Curable silicone composition // Pub. 2014.
66. Pat. US8859693. Curable silicone composition that provides a highly transparent cured silicone material // Pub. 2014.
67. Pat. US4329274. Heat curable organopolysiloxane compositions // Pub.1982.
68. Pat. US4340709. Addition curing silicone compositions // Pub.1982.
69. Pat. US4382057. Silicone rubber compositions for liquid injection molding machines // Pub.1983.
70. Pat. US4427801. Extrudable silicone elastomer compositions // Pub.1984.
71. Pat. US6004679. Laminates containing addition-curable silicone adhesive compositions // Pub.1999.
72. Pat. US4041010. Solvent resistant room temperature vulcanizable silicone rubber compositions // Pub.1985.
73. Pat. US4537829. Curable silicone compositions comprising resins // Pub.1985.
74. Pat. US4599374. Solvent resistant vulcanizable silicone rubber compositions made with fluorosilicone hydride cross linking agents // Pub.1986.
75. Pat. US5756598. Resin-containing organosiloxane compositions curable to silicone elastomers having low weep // Pub.1998.
76. Pat. US6063889. Liquid organopolysiloxane resins, a process for their preparation, low viscosity polydiorganosiloxane compositions containing liquid organopolysiloxane resins and their use // Pub. 2000.
77. Pat. US6884314. Conductive, silicone-based compositions with improved initial adhesion reduced microvoiding // Pub. 2005.
78. Pat. US5877256. Liquid silicone rubber coating composition for application to air bags // Pub.1999.
79. Pat. US8828551. Silicone composition and process that is useful for improving the tear strength and the combing strength of an inflatable bag for protecting an occupant of a vehicle // Pub. 2014.
80. Pat. US9242616. Coating compositions and textile fabrics coated therewith // Pub. 2016.
81. Pat. US4539357. Peroxide curing polysiloxane compositions having a high tear strength // Pub.1985.
82. Pat. US 5122562. Heat curable silicone rubber compositions// Pub.1992.
83. Pat. CA2087751. Heat curable silicone rubber compositions employing vinyl MQ resin and a single vinyl chain stopped polymer // Pub.1993.
84. Pat. CA2087777. Heat cured elastomer compositions based on a vinyl functional resin, a single vinyl chain-stopped polymer, and vinyl-on-chain polymers // Pub.1993.
85. Pat. US8293810. Rapid prototyping resin compositions // Pub. 2012.
86. Pat. US3527659. Dimethylpolysiloxanes and copolymers containing SiO₂ units as release agent // Pub.1970.
87. Pat. US4123604. Process for coating a substrate and an improved coating therefore // Pub.1978.
88. Pat. US4293671. Organopolysiloxane composition for preparing peelable film // Pub.1981.
89. Pat. GB2045788. Method for coating a substrate using a curable silicone release composition // Pub.1980.
90. Pat. US6274692. Cross-linkable compounds, optionally containing MQ silicone resins // Pub. 2001.
91. Pat. EP0108208. Solventless silicone controlled release compositions // Pub.1984.
92. Pat. US5468816. Silicone release compositions // Pub.1995.
93. Pat. US5861457. Organopolysiloxane resin solutions, processes for their preparation, and their use in coating compositions // Pub.1999.
94. Pat. US9758701. Release modifier composition // Pub. 2017.
95. Pat. US5386007. Siloxane copolymers containing alkenyl groups, their preparation and their use // Pub.1995.
96. Pat. US5446087. Curable release compositions comprising novel silicone adhesion modifier // Pub.1995.
97. Pat. US5696211. Silicone release coating compositions // Pub.1997.
98. Pat. US5545831. Silicone compositions for the formation of cured release coatings // Pub.1996.
99. Pat. US4244912. Molding process using curable silicone release compositions // Pub.1981.
100. Pat. US3317455. Thermal insulation and ablation material // Pub.1967.
101. Pat. US3475262. Spacecraft heat shield construction and method of making same// Pub.1969.
102. Pat. US4269753. Siloxane compositions which can be ceramified at high temperatures // Pub.1981.
103. Pat. US4269757. Siloxane compositions which form ceramics at high temperatures // Pub.1981.
104. Pat. US4418157. Low density silicone foam compositions and method for making // Pub.1983.
105. Pat. US6121368. Silicone composition and silicone pressure sensitive adhesive formed therefrom//Pub.2000.
106. Pat. US4431472. Method for improving the adhesion of organopolysiloxane elastomers // Pub.1984.
107. Pat. US4533687. Flame-retardant rubber composition // Pub.1985.
108. Pat. US48616701. Marine foulant release coating // Pub.1989.
109. Pat. US4889576. Method for joining silicone-coated fabrics // Pub.1989.
110. Pat. US5696209. Dual-cure flowable adhesive // Pub.1997.
111. Pat. US6207722. Foam control compositions having resin-fillers // Pub. 2001.
112. Pat. US6365670 Organopolysiloxane gels for use in cosmetics// Pub. 2002
113. Pat. US6881416. Alkyl group-substituted organopolysiloxane gels // Pub. 2005.
114. Pat. CN101386706. Solvent-free flame-retardant glass fiber silicone resin // Pub. 2009.
115. siltech.com
116. millikenchemical.com/sivance/
117. gelest.com/wp-content/uploads/Reactive-Silicones-2016.pdf
117. corporate.evonik.com/en
119. nusil.com/about
120. brb-international.com/about
121. iotachem.com/listproduct.php?id=2
122. plastics.ulprospector.com/manufacturers
123. en.cgfse.com
124. greatchinasilicon.com/about_en.html
125. rljchem.com/template/introduce_en.html
126. chinarunhe.com/product_detail_en/id/12.html
127. runhesilicone.com/silicone-fluid/silicone-resin/
128. xibohg.com/en/index.asp
129. btlchemical.com/About-17.html
130. sisib.com/profile/products.html
131. kingfirstchem.com/products_detail/productId=88.html