

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 1995, том 37, № 4, с. 565 - 570

СИНТЕЗ

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ АМИНОАЛКИЛТРИАЛКОКСИСИЛАНОВ И ИХ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ С ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТРАСИЛОСИЛАНОМ

© 1995 г. В. М. Копылов, И. Ю. Зенкова, В. А. Ковязин

Государственный научно-исследовательский институт химии
и технологии элементоорганических соединений
111123 Москва, ил. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 24.03.94 г.

Изучены особенности гидролиза аминоалкилтриаллоксисиланов $H_2NR'Si(OR)_3$ ($R = -C_2H_5$, $R = -(CH_2)_3-$ (I), $R = -CH_2(CH_3)CH_2-$ (II), $R' = -(CH_2)_6(H)NCH_2-$ (III); $R = -CH_3$, $R' = -(CH_2)_3-$ (IV) и соолигомеризации их с октаметилциклотрасилоксаном (D_4), катализируемой KOH и полидиметилсиликсан- α,ω -диолятом тетраметиламмония (TMAC). Активность аминоалкилтриаллоксисиланов при гидролизе изменяется в ряду: III > IV > II > I. Под влиянием аминоалкилтриаллоксисилана возрастает активность нуклеофильных катализаторов по отношению к силоксановой связи D_4 . В присутствии KOH процесс протекает с глубоким расщеплением первичных продуктов взаимодействия аминоалкилтриаллоксисилана с D_4 следующими молекулами аминоалкилтриаллоксисилана и последующей сополимеризацией этих продуктов с D_4 . В присутствии TMAC преимущественно происходит теломеризация за счет взаимодействия D_4 с первичным продуктом взаимодействия аминоаллоксисилана с D_4 . Скорость расходования D_4 во всех случаях подчиняется уравнению первого порядка по текущей концентрации D_4 .

Олигомерные карбо- и кремнийфункциональные органосилоксаны представляют значительный интерес в качестве исходных продуктов для модификации органических или кремнийорганических полимеров и направленного синтеза новых полимеров [1, 2]. В связи с этим особый интерес представляют аминофункциональные силоксаны, которые уже нашли свое применение в качестве аппретирующих веществ для обработки тканей [3, 4], сшивающих агентов для эпоксидных композиций [5]. В работах [6, 7] описано получение полифункциональных аминопропилолигоорганосилоксанов различного строения частичным и полным гидролизом аминоалкилаллоксисиланов и соолигомеризацией аминоалкилаллоксисиланов или аминоалкисилоксанов с диметилцикlosилоксантами, органосилесквиоксантами, линейными и разветвленными органосилоксантами. Изучен гидролиз 3-аминопропилтриэтоксисилана (I) и АГМ-9 (промышленный продукт,

являющийся смесью 80% I и 20% 2-амино-1-метилэтилтриэтоксисилана (II) и показано, что скорость гидролиза АГМ-9 выше, чем соединения I [8]. Полученные данные отражают брутто-процесс гидролиза исходных соединений I и АГМ-9 и процесс гетерофункциональной конденсации силанольных групп промежуточных продуктов гидролиза с этоксисилильными. Это не позволяет оценить реакционную способность исходных аминов в реакциях гидролиза.

Отсутствие исследований, посвященных изучению влияния природы аминоалкильной и аллоксигрупп на процессы образования и каталитических превращений силоксановых связей, затрудняет разработку направленных методов синтеза полифункциональных аминоалкилаллоксисилоксанов.

В настоящей работе проведено изучение влияния природы аминоалкильной группы, аллоксигруппы и природы катализатора на

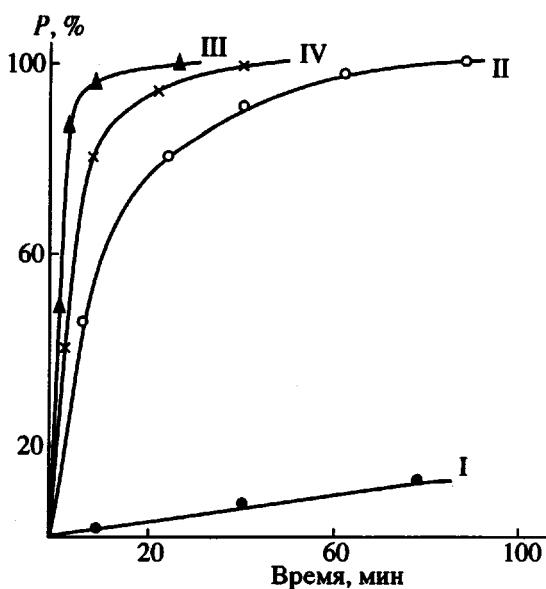


Рис. 1. Зависимость конверсии аминоалкилтриалкоксисиланов I - IV от времени их гидролиза при 20°C. $[H_2O]_0 = 1.5$ моль/л. Начальная концентрация аминов 1 моль/л.

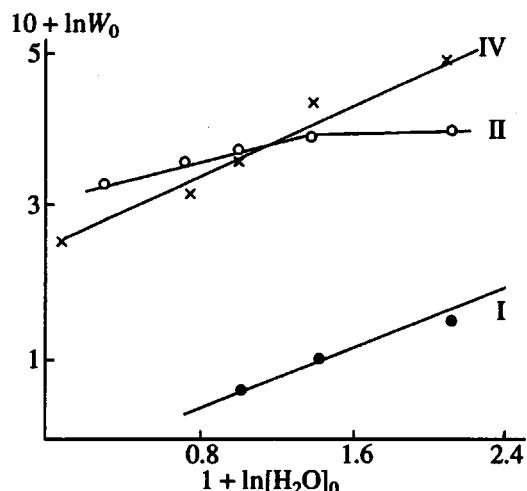


Рис. 2. Логарифмическая зависимость w_0 от $[H_2O]$ при гидролизе аминов. $T = 60$ (I), 30 (II) и 20°C (IV). Начальная концентрация аминов 1 моль/л.

процессы гидролиза аминоалкилтриалкоксисиланов и соолигомеризации их с октаметилциклотетрасилоксаном (D_4) в присутствии нуклеофильных катализаторов. В качестве аминоалкилтриалкоксисиланов были использованы $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_5)_3$ (I), $H_2NCH_2(CH_3)CHSi(OCH_2CH_5)_3$ (II), N-(6-аминогексил)-аминометилтриэтоксисилан – $H_2N(CH_2)_6(H)NCH_2Si(OCH_2CH_5)_3$ (III), 3-аминопропилтриэтоксисилан – $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (IV) и смесь соединений I и II (АГМ-9). Катализаторами служили полидиметилсилоксан- α, ω -диолят тетраметиламмония (ТМАС) или гидроокись калия.

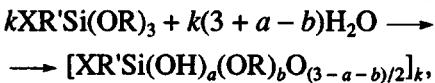
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидролиз соединений I, II, III и АГМ-9 проводили в этиловом спирте, а соединения IV – в метаноле при 15 - 70°C. Раствор аминосилана в абсолютированном спирте термостатировали при заданной температуре 10 мин, затем при перемешивании вводили рассчитанное количество воды. Исходная концентрация амина 1 моль/л, концентрацию воды изменяли от 0.1 до 6 моль/л. Ход реакции контролировали методом ГЖХ по расходованию амина.

Реакции соолигомеризации D_4 с аминоалкилтриалкоксисиланами проводили при 60 - 80°C в присутствии ТМАС ($[\text{TMAC}] = 0.01 - 0.02$ мас. % в пересчете на Me_4NOH) и при 100°C в присутствии KOH ($[\text{KOH}] = 0.05$ мас. %). Соотношение исходных D_4 и амина Am ($[D_4] : [Am] = k$) составляло 1, 2, 5 и 10. Ход реакции контролировали методом ГЖХ по изменению содержания исходных реагентов в реакционной среде с использованием внутренних эталонов: нонана при взаимодействии D_4 с соединением IV, ундекана – соединения I или II и *n*-пентадекана – с соединением III. Все реагенты были абсолютированы. ТМАС использовали в виде раствора в толуоле (0.29 моль/л) в пересчете на Me_4NOH , KOH – в виде 5%-ного раствора в этаноле для реакций с участием соединений I - III и в метаноле с участием соединения IV. Катализатор вводили в реакционную смесь после термостатирования при заданной температуре. Реакции проводили в атмосфере инертного газа. Для проведения ГЖХ использовали хроматограф LXH-80, длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, носитель – Инертон AW-DMCS, жидкая фаза – каучук SE-30 (5%), газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборе "Varian T-60" с рабочей частотой 20.1 МГц, ЯМР ^{29}Si – на приборе "Bruker WP-80" с рабочей частотой 360 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В общем виде реакцию гидролиза соединений I - IV можно представить следующим образом:



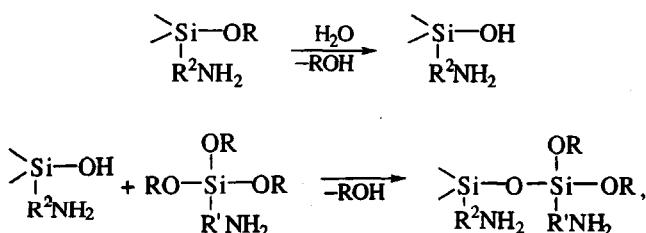
где R = $-C_2H_5$, R' = $-(CH_2)_3-$ (I), R' = $-CH_2(CH_3)CH-$ (II), R' = $-(CH_2)_6(H)NCH_2-$ (III), R = $-CH_3$, R' = $-(CH_2)_3-$ (IV); X = $-NH_2$.

На основании зависимости конверсии при гидролизе соединений I - IV от времени ($[Am]_0 = 1$ моль/л, $[H_2O]_0 = 1.5$ моль/л) (рис. 1) определены соотношения начальных скоростей гидролиза, которые в исследованном ряду изменяются более чем на 2 порядка: $w_{0(\text{Ш})} : w_{0(\text{IV})} : w_{0(\text{III})} : w_{0(\text{II})} = 200 : 89 : 50 : 1$.

При гидролизе аминов I и IV начальная скорость w_0 их расходования возрастает пропорционально повышению концентрации воды, а порядок реакции по воде равен единице (рис. 2). При гидролизе соединения II значение $w_{0(\text{II})}$ увели-

чивается на 15% при изменении $[H_2O]_0$ от 0.5 до 1.0 моль/л и остается практически постоянным при дальнейшем увеличении $[H_2O]_0$ от 1.5 до 6 моль/л. Это указывает, что порядок по воде близок к нулевому.

Сопоставление раздельного и совместного гидролиза соединений II и I (рис. 3) показало, что соотношение начальных скоростей гидролиза изменилось: $w_{0(II)} : w_{0(I)} = 50 : 1$ (гидролиз раздельный), $w_{0(II)} : w_{0(I)} = 5 : 1$ (гидролиз смеси). Скорость расходования амина II практически не меняется при раздельном или совместном гидролизе (рис. 3). Скорость расходования соединения I при совместном гидролизе возросла в 10 раз по сравнению с раздельным. Ускоряющее воздействие амина II на гидролиз амина I можно объяснить двумя причинами: катализитическим влиянием за счет более высокой основности аминогруппы соединения II по сравнению с соединением I (или) тем, что при совместном гидролизе наиболее быстро гидролизуются аллоксигруппы в амине II с образованием силианолов, активно вступающих в реакцию гетерофункциональной соконденсации с исходным амином I. Это приводит к ускорению расходования соединения I и снижению разницы в скоростях расходования изомеров. Возможную схему процесса можно представить следующим образом:



где $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-$ (I), $\text{R}^2 = -\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$ (II).

Частичный гидролиз АГМ-9, являющегося смесью аминов I и II (80% I и 20% II), исследовали при молярном соотношении АГМ-9: $\text{H}_2\text{O} = 0.75$ (продукт V), 0.9 (продукт VI), 1.0 (продукт VII) (при 70°C). Установлено, что во всех случаях амин II расходовался полностью за 1 ч, а изменение содержания амина I в реакционной смеси прекращалось через 2 ч. Анализ продуктов V - VII методами ГЖХ, спектроскопии ЯМР ^{29}Si , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^1H показал, что конверсия по аллоксигруппам соответствует соотношению амина и воды (50% для V, 60% для VI и 66.7% для VII). В продуктах гидролиза содержатся значительные количества соединения I - 46% в продукте V, 33% - в продукте VI и 26 мол. % в продукте VII (в расчете на исходную смесь аминов) и аминоалкилэтоксилигосилоксаны. С учетом вступивших в реакцию аминов и воды были оценены коэффициенты в брутто-формуле $\text{EtO}[(\text{H}_2\text{NR})\text{SiO}_{1.5}]_n\text{Et}$ образовавшихся олигосилоксанов: $n = 10, 11$ и 12 для соединений V, VI, и VII соответственно. Из этих данных следует, что для аминов I и II в АГМ-9 характер-

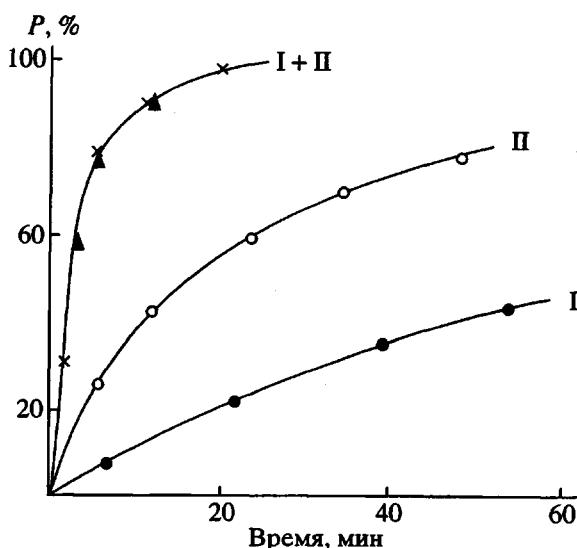
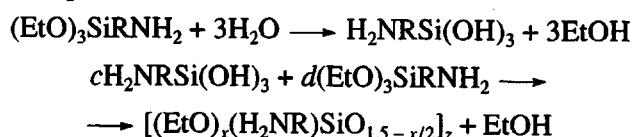


Рис. 3. Зависимость конверсии аминоалкилтриаллоксисилана от времени при раздельном и совместном гидролизе соединений I и II при 30°C. $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 3$ моль/л (раздельный) и 6 моль/л (совместный гидролиз). Начальная концентрация аминов 1 моль/л.

ны глубокие степени гидролиза на начальной стадии процесса.



Образование продуктов с глубокой степенью поликонденсации при сохранении значительных количеств исходного аминоалкилтриаллоксисилана показало, что аминоалкильная группа обуславливает нуклеофильный характер гидролиза. Аналогичный характер процесса наблюдается при амиачном гидролизе этоксисилоксанов [9].

Изменение скорости гидролиза аминоалкилтриаллоксисиланов в зависимости от природы аминоалкильной группы можно объяснить изменением индукционного влияния аминоалкильной группы на атом кремния и изменением каталитического нуклеофильного влияния аминоалкильной группы на процесс. Аминоалкильная группа является электроноакцепторной по σ -связи по отношению к атому кремния. Поэтому перемещение аминогруппы из γ - в β - и α -положение (для аминов I, II и III) (индукционное влияние второй аминогруппы в соединении III из-за удаленности можно не принимать во внимание) сопровождается увеличением скорости гидролиза соответствующего амина, что согласуется с нуклеофильным характером гидролиза. Однако с нашей точки зрения более существенное влияние будет оказывать изменение основности амина. С увеличением основности аминоалкильной групп-

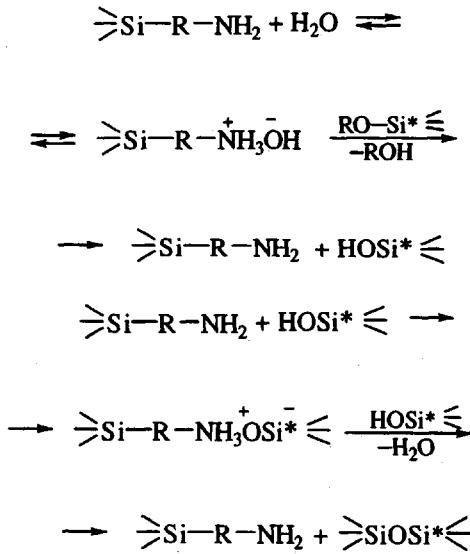
Значения констант скоростей при соолигомеризации D_4 с аминоалкилтриаллоксисиланами*

Амино- силан	$[D_4]_0/[Am]_0$	$k_{D_4}^1 \times 10^4, \text{ с}^{-1}$	
		[TMAC] = 0.01%, 70°C	[KOH] = 0.05%, 100°C
I	10	14.35	0.56
	5	16.94	1.36
	2	27.39	—
	1	73.21	6.09
II	10	—	0.81
	5	—	1.45
	2	—	2.92
	1	—	5.36
IV	10	2.46	0.74
	5	5.39	2.34
	2	8.21	7.96
	1	24.06	19.66
III	10	5.77**	—
	5	8.07**	—
	2	9.19**	—
	1	17.50**	—

* Коэффициент корреляции $r = 0.990 \pm 0.008$.

** [TMAC] = 0.02, 80°C

пы скорость гидролиза аминов будет возрастать за счет усиления нуклеофильного взаимодействия аммониевого основания, образовавшегося при взаимодействии аминогруппы с водой¹



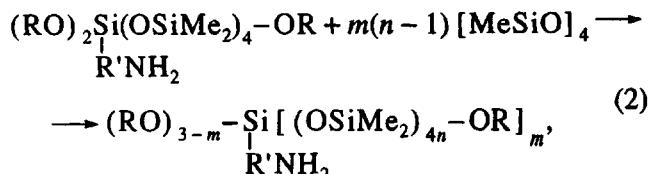
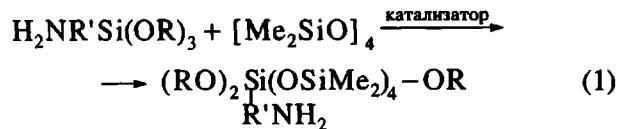
Это, по-видимому, является основной причиной возрастания скорости гидролиза амина I в присутствии амина II.

¹ Звездочка — маркировка атома Si.

Нуклеофильный характер процесса подтверждается повышением скорости гидролиза в 89 раз при переходе от соединения I к соединению IV, когда происходит замена этоксильных групп на метоксильные. Это обусловлено возрастанием электроноакцепторных свойств и уменьшением размеров аллоксигрупп у атома кремния.

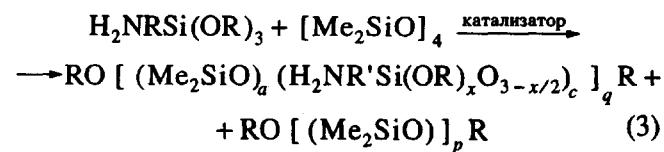
Исследование взаимодействия D_4 с эквимолярными количествами аминоалкилтриаллоксисилана I в присутствии ТМАС (0.01 мас. %) в интервале 60 - 80°C показало, что D_4 расходуется значительно быстрее, чем аминоалкилтриаллоксисилан. Так, если конверсия D_4 за 15 мин составила 95% (при 70°C, $[D_4]_0/[I]_0 = 1$), то амин I за это же время исчерпывается на 75% (рис. 4а). Более высокие скорости расходования D_4 возможны за счет теломеризации, включающей взаимодействие по нескольким аллоксигруппам аминоалкилтриаллоксисилана и наращивания даметилсилоксановой цепи.

На начальной стадии взаимодействие $\text{H}_2\text{NR}'\text{Si}(\text{OR})_3$ с D_4 можно представить следующим образом:



где $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-$ (I), $\text{R} = -\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = -\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$ (II), $\text{R} = -\text{OCH}_3$, $\text{R}' = -(\text{CH}_2)_3-$ (III), $n = 1, 2, 5, 10$; $m < 3$.

Однако в связи с последующими реакциями соолигомеризации и перегруппировки возможно образование α,ω -диэтоксиолигодиметилсилоксанов и олигомерного аллокси(аминоалкил)олигодиметилсилоксана



Скорость расходования D_4 описывается уравнением первого порядка

$$w_{D_4} = -k_{D_4}^1 [D_4]$$

Значения эффективных констант скоростей реакций приведены в таблице.

При взаимодействии D_4 с аминоалкилтриаллоксисиланами I - II в присутствии KOH наблюдается другая картина — аминоалкилтриаллоксиси-

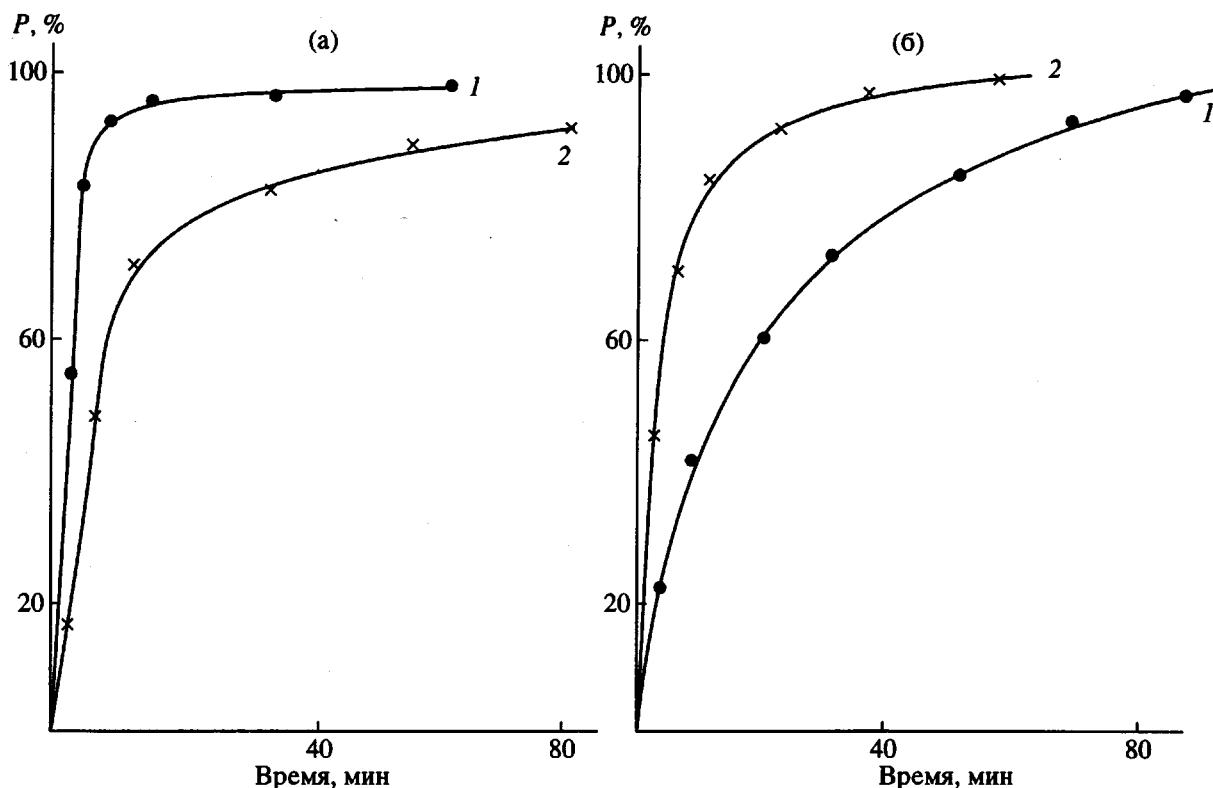
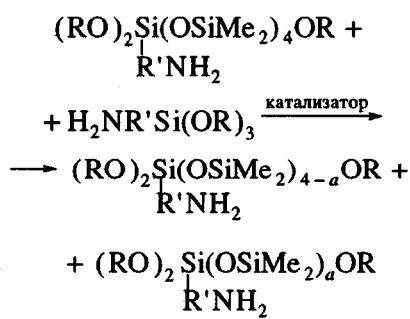
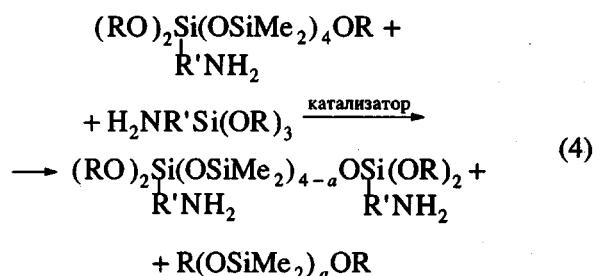


Рис. 4. Зависимость конверсии D_4 (1) и аминоалкилтриалкоксисилана I (2) от времени соолигомеризации их равномольных количеств. а – катализатор ТМАС (0.01 мас. %, 70°C); б – катализатор KOH (0.05 мас. %, 100°C).

лан вступает в реакцию значительно быстрее, чем D_4 . Когда конверсия соединения I достигает 90%, D_4 расходуется лишь на 55% (100°C, [KOH] = 0.05 мас. %, $[D_4]_0/[I]_0 = 1$), однако уменьшение концентрации D_4 продолжается и после исчезновения соединения I до полного исчерпания D_4 (рис. 4б). Быстрое исчерпание аминоалкилтриалкоксисилана при незначительном расходовании D_4 свидетельствует о том, что скорость теломеризации по уравнению (1) значительно ниже, чем перераспределение алкоксигрупп и силоксановых связей за счет взаимодействия первичных продуктов теломеризации (образующихся по реакции (1)) с алкоксисиланом в соответствии с уравнениями



или



Возможность протекания реакции по уравнению (4) подтверждается методом ГЖХ по присутствию в реакционной смеси короткоцепных токсисилоксанов ($a = 1, 2, 3$).

Наблюдаемые особенности прохождения реакции D_4 с аминоалкилтриалкоксисиланами в присутствии ТМАС и KOH согласуются с данными, полученными при исследовании взаимодействия D_4 с тетраэтоксисиланом в присутствии этих катализаторов [10].

Сравнение констант скоростей реакций соолигомеризации D_4 с соединениями I и II при различных соотношениях $[D_4]_0/[Am]_0 = k$ (рис. 5) показало, что с возрастанием k скорость расходования

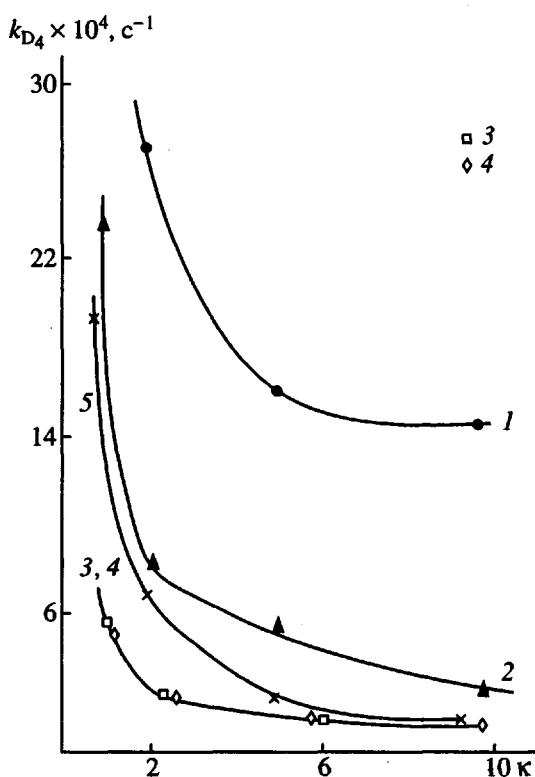


Рис. 5. Зависимость k_{D_4} от $[D_4]_0/[Am]_0 = \kappa$ при соолигомеризации D_4 с соединениями I (1, 3), IV (2, 5) и II (4). 1, 2, — 0.01 мас. % ТМАС, 70°C; 3 - 5 - 0.05 мас. % KOH, 100°C.

D_4 уменьшается. Это указывает на уменьшение активности катализатора по отношению к силоксановой связи. Изменение активности катализатора можно объяснить влиянием аминогруппы и аллоксигруппы. Аминогруппа может влиять как полярная электронодонорная группа [11], поэтому с уменьшением ее концентрации должна уменьшаться активность катализатора. При со-

поставлении влияния аминов I и III в реакциях, катализируемых ТМАС, видно, что γ -аминопропильная группа сильнее активирует катализатор. Сопоставление аминов I и II показывает, что переход от γ -аминопропильной группы к β -аминоизопропильной практически не влияет на активность катализатора. Другим фактором, способствующим изменению активности катализатора, является возможность образования более активных (по сравнению с силанолятами) алкоголятов. С увеличением κ концентрация аллоксигрупп будет уменьшаться и, соответственно, будет уменьшаться количество алкоголятных реакционных центров. Изучение реакций с участием соединений I и IV показывает, что замена этоксигруппы на метоксильную у атома кремния понижает скорость расходования D_4 в присутствии ТМАС и повышает в присутствии KOH. Из этого следует, что влияние аллоксигруппы определяется природой катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mivoji F., Masayuki O. Pat. 4704419 USA, 1986.
2. Kadzjuky H. Заявка 62-220553 Япония, 1986.
3. Kalinowski R.E. Pat. 4661577 USA, 1981.
4. Lane K.J. Pat. 4661577 USA, 1987.
5. Kota N. Заявка 59-243353 Япония, 1984.
6. Jex V.B. Pat. 2921950 USA, 1960.
7. Selvig C.D. Pat. 5077421 USA, 1991.
8. Чернышев Е.А., Белякова З.В., Быковченко В.Г., Князева Л.К., Кисин А.В., Носова В.М. // Химия кремнийорганических соединений. М.: НИИТЭХим, 1988. С. 13.
9. Strober W., Fink A., Bohn E. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. P. 6.
10. Копылов В.М., Приходько П.Л., Киреев В.В., Глазунова Н.Г., Хазанов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 898.
11. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.

Hydrolytic Polycondensation of Aminoalkyltrialkoxysilanes and their Cooligomerization with Octamethylcyclotetrasiloxane

V. M. Kopylov, I. Yu. Zenkova, and V. A. Kovayzin

Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,
shosse Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

Abstract — Hydrolysis of aminoalkyltrialkoxysilanes $H_2NR'Si(OR)_3$ [where R is $-C_2H_5$ and R' is $-(CH_2)_3-$ (compound I), $-CH_2(CH_3)CH-$ (compound II), or $-(CH_2)_5(H)NCH_2-$ (compound III), or R is $-CH_3$ and R' is $-(CH_2)_3-$ (compound IV)] and cooligomerization of these aminoalkyltrialkoxysilanes with octamethylcyclotetrasiloxane D_4 , catalyzed by KOH and ammonium poly(dimethylsiloxane- α,ω -diolate) (TMAS), were studied. The activity of aminoalkyltrialkoxysilanes in hydrolysis varies in the series III > IV > II > I. Aminoalkyltrialkoxysilane increases the activity of nucleophilic catalysts with respect to the siloxane bond of D_4 . In the presence of KOH, the process involves deep scission of primary products from the reaction of aminoalkyltrialkoxysilane with D_4 , affected by new aminoalkyltrialkoxysilane molecules, and the subsequent copolymerization of these products with D_4 . In the presence of TMAS, the prevailing process is telomerization, which occurs via the reaction of D_4 with the primary product from the reaction of aminoalkoxysilane with D_4 . The consumption rate of D_4 always obeyed a first-order equation with respect to the current D_4 concentration.