

УДК 541.64:547(241+I'128)

## МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ

© 2008 г. В. В. Киреев\*, В. Ф. Посохова\*\*, И. Б. Сокольская\*\*\*,  
Б. П. Чуев\*\*, В. А. Дятлов\*, С. Н. Филатов\*

\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9

\*\*Закрытое акционерное общество “ВладМива”  
308002 Белгород, ул. Мичурина, 39а

\*\*\*Государственный научный центр “Государственный научно-исследовательский институт химии  
и технологии элементоорганических соединений”  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 26.09.2007 г.

Принята в печать 19.11.2007 г.

Гидролитической поликонденсацией  $\gamma$ -метакрилоксипропилtrimетоксисилана в различных условиях синтезированы метакрилатсодержащие органосилесквиоксаны с  $M_n = (1.5-5.0) \times 10^3$ . На основании сопоставления данных спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  и ММ олигомеров сделано заключение о содержании в составе молекул олигомеров 8–12-членных силоксановых циклов.

Олигомерные и полимерные органосилесквиоксаны вызывают неослабевающий интерес в связи с возможностью их использования для получения термостойких композитов [1, 2], для модификации поверхности минеральных наполнителей полимерных покрытий [3] и для других целей.

Особенно перспективными представляются указанные полимеры для создания композиционных материалов стоматологического назначения [4–6].

В настоящей работе исследованы гидролитическая поликонденсация  $\gamma$ -метакрилоксипропилtrimетоксисилана и образующиеся при этом олигомеры и полимеры.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\gamma$ -Метакрилоксипропилtrimетоксисилан (I) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%,  $T_{\text{кип}} = 190^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1.432$ ) использовали без дополнительной очистки. ЯМР  $^{29}\text{Si}$ : синглет  $\delta_{\text{Si}} = -43.5$  м.д. ЯМР  $^1\text{H}$ , м.д.: 0.49 (с,  $-\text{CH}_2-\text{Si}$ ), 1.55 (с,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.75 (с,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 3.35 (с,

$\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.88 (тр  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 5.30 и 5.85 (два синглета,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ).

Растворители (ацетон, метанол, этанол) – коммерческие продукты с константами, соответствующими литературным [7]; при необходимости их сушили по стандартным методикам.

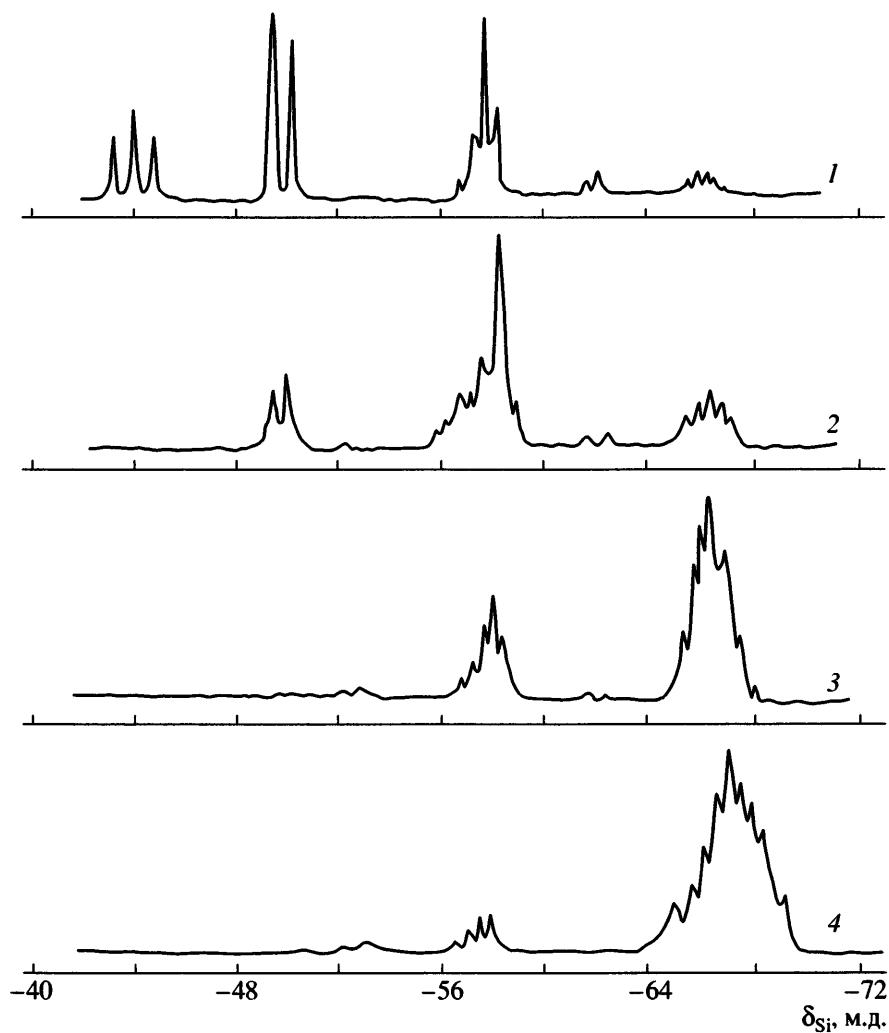
Гидролитическую поликонденсацию соединения I проводили в среде указанных растворителей при перемешивании и разной температуре в присутствии катализаторов и солей или без них. Образующиеся продукты осаждали избытком воды и освобождали от остатков катализатора и солей трехкратным переосаждением из раствора в исходном растворителе водой.

В ряде случаев проводили водную отмывку растворов олигосилесквиоксанов в несмешивающихся с водой растворителях (хлороформ, эфир). Выход продуктов гидролитической поликонденсации при полном ее завершении (по конверсии метокси-групп) в большинстве случаев был количественным.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  снимали на приборе “Bruker AM-360” при  $25^\circ\text{C}$  в растворе в дейтерохлороформе.

ММ олиго- и полисилесквиоксанов определяли методом ГПХ на приборе “Waters” со стироге-

E-mail: kireev@muctr.edu.ru (Киреев Вячеслав Васильевич).



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомеров, полученных гидролитической поликонденсацией в среде ацетона в присутствии 1% HCl от массы I, концентрация I в растворе 2 об. %, продолжительность 24 ч. Соотношение I :  $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1.0$  (1), 1 : 1.5 (2), 1 : 3.0 (3, 4).  $T = 25$  (1–3) и  $56^\circ\text{C}$  (4).

левыми колонками и рефрактометрическим детектором, элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин.

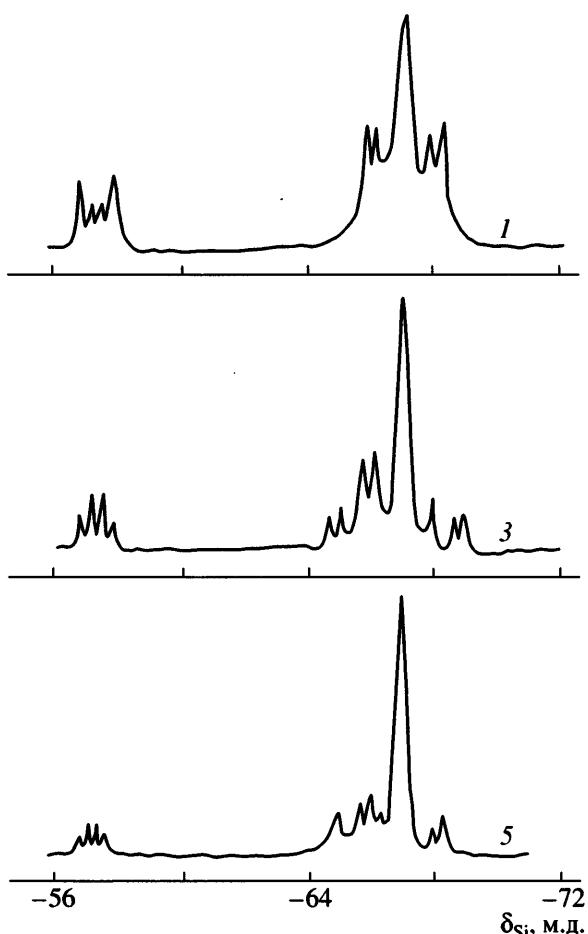
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Гидролитическую поликонденсацию соединения I осуществляли преимущественно в гомогенных условиях в среде ацетона или низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HCl, HF), а также добавок некоторых солей ( $\text{ZnCl}_2$ , KF,  $\text{NH}_4\text{F}$ ). Исходя из общей схемы образования олигосилесквиоксанов

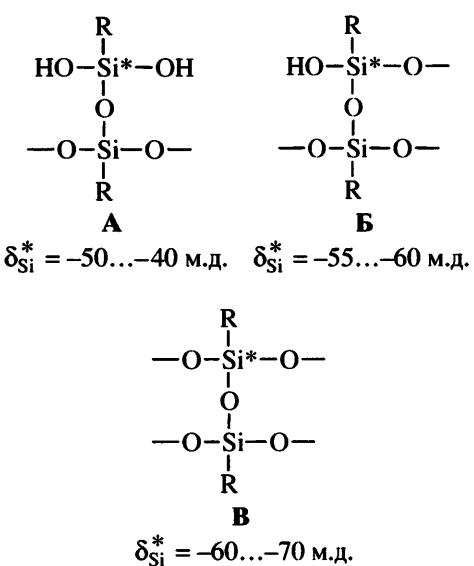


и расчетного количества необходимой для гидролиза воды (1.5 моля на 1 моль соединения I) мы варьировали количество последней от недостатка до значительного избытка.

О полноте отщепления метокси-групп судили по исчезновению их сигнала на спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  в области  $\delta_{\text{H}} = 3.35$  м.д., он полностью исчезал при соотношении I :  $\text{H}_2\text{O} \geq 1 : 1.5$ . При этом характерные сигналы всех остальных групп протонов на спектрах ПМР продуктов гидролитической поликонденсации сохраняются. За дальнейшим протеканием поликонденсации следили по изменению спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рис. 1). При их анализе мы исходили из отнесения сигналов на спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , сделанных в работе [3]:



**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомеров, полученных гидролитической поликонденсацией в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ . Номера спектров соответствуют номерам опытов в таблице.



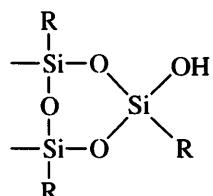
При существенном недостатке воды ( $\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 0.8$  или 1.0) в полупродуктах присутствуют в ос-

новном линейные соединения с метокси- ( $\delta_{\text{Si}}^* = -45 \dots -42$  м.д.) и гидроксильными группами ( $\delta_{\text{Si}}^* = -50 \dots -48$  м.д.).

При соотношении I : вода = 1 : 1.5 олигомеры включают преимущественно фрагменты типа А и Б, причем мультиплетный характер сигналов свидетельствует об образовании циклических структур с разным числом атомов Si. Олигомеры имели  $M_n = 1060$  и  $M_w = 1330$ , при этом содержание в них структур типа В незначительно. Увеличение количества воды ( $\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 3 : 1$ ) приводит к образованию олигомеров с  $M_n = 1580$  и  $M_w = 1900$ ; в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  этих олигомеров присутствуют только две группы сигналов, отвечающих структурам типа Б и В с преобладанием последних (рис. 1, спектр 3).

Классическое представление Брауна [8] о необходимости использования соотношения трехфункциональный органосилан : вода, равного 1.0 : 1.5, в случае объемистого органического радикала у атома Si не является обязательным. Нами установлено, что при гидролитической поликонденсации соединения I в гомогенных условиях даже при соотношении  $\text{H}_2\text{O} : \text{I} = 3 : 1$  геля не образуется.

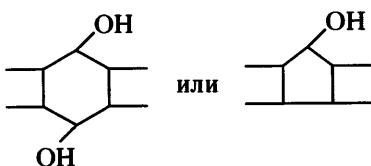
Олигомер, полученный кипячением соединения I в ацетоне в течение 1 суток ( $I : H_2O = 1 : 3$ ), имеет  $M_n = 2450$ ,  $M_w = 3600$  и характеризуется наличием на спектре ЯМР  $^{29}Si$  только двух групп сигналов в области  $-56\ldots-58$  м.д. (структура Б) и  $-64\ldots-69$  м.д. (структура В) с соотношением фрагментов Б : В  $\sim 1 : 3$  (рис. 1, спектр 4). Если предположить для структуры В гипотетическое лестничное строение из восьмичленных циклов, то при  $M_n = 2450$  степень полимеризации этой "лестницы" будет составлять шесть–семь. Следовательно на 12–14 атомов Si в олигомере типа В будет приходиться четыре концевых атома Si–OH, что близко соотношению, найденному из спектров ЯМР  $^{29}Si$ . Однако мультиплетный характер сигналов в области  $-56\ldots-58$  и  $-64\ldots-69$  м.д. наводит на мысль о наличии в молекулах олигомеров циклов разного размера, содержащих три–шесть и более атомов Si. Шестичленные циклы могут образоваться на концах цепей за счет конденсации силанольных групп олигомера с промежуточным органосилантриолом, хотя вероятность этого, по-видимому, невелика:



Значения ММ и соотношение фрагментов Б и В в олигосилесквиоксанах (мольное соотношение I : H<sub>2</sub>O = 1 : 3, концентрация соединения I в ацетоне 5%, [HCl] = [ZnCl<sub>2</sub>] = 1%, T = 25°C)

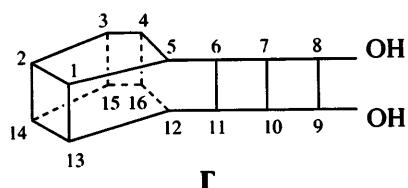
Опыт, №	Продолжительность гидролитической поликонденсации, сутки	M <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup>	M <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup>	Мольное соотношение структур Б : В (по спектрам ЯМР <sup>29</sup> Si )
1	6	1.4	1.5	1 : 3.0
2	13	1.9	2.7	1 : 4.0
3	42	2.0	2.8	1 : 5.0
4	62	2.6	3.4	1 : 5.5
5	90	2.7	3.5	1 : 8.0

Сианольные группы могут также находиться в середине олигомерных молекул в составе 10- и 12-членных силоксановых циклов типа



Однако расчет показывает, что при наличии в молекулах олигомеров концевых и серединных сианольных групп соотношение фрагментов Б : В оказывается значительно ниже, чем найденное из сопоставления спектров ЯМР и молекулярных масс указанных олигомеров.

Поэтому наиболее вероятным представляется строение полученных нами олигомеров в виде клеткоподобных структур типа приведенной ниже.



Расчетная молекулярная масса структуры Г равна 2882, соотношение фрагментов Б и В составляет 1 : 7.

В гипотетической структуре Г наряду с пятью 8-членными циклами присутствуют два 10-членных (1–2–3–4–5 и 12–13, 14, 15, 16), а также два 12-членных (1–5–6–11–12–13 и 4–5–6–11–12–16). Наличие более чем трех сигналов на спектрах ЯМР <sup>29</sup>Si олигомеров в области –60...–70 м.д. может быть обусловлено различными конформациями силоксановых циклов и их различными комбинациями в цепи олигомера.

Для повышения ММ олигомеров гидролитическую поликонденсацию проводили в присутствии некоторых солей, способных влиять на размер образующихся циклических структур [9]. Проведение гидролитической поликонденсации в ацетоне при комнатной температуре в присутствии катализитических количеств HCl и ZnCl<sub>2</sub> приводит к образованию олигомеров, ММ которых лишь незначительно возрастает с увеличением продолжительности процесса (таблица), хотя содержание фрагментов Б понижается существенно. Последнее, возможно, связано с внутримолекулярной конденсацией сианольных групп и перегруппировкой силоксановых связей с формированием объемных полициклических структур типа Г.

Отличительной особенностью спектров ЯМР <sup>29</sup>Si олигомеров, синтезированных в присутствии ZnCl<sub>2</sub>, является наличие интенсивного пика при –67 м.д. на фоне остальных менее интенсивных сигналов. Очевидно, в структуре этих олигомеров преобладают циклы какого-то одного размера, скорее всего, восьмичленные. В пользу этого предположения свидетельствуют значения ММ олигомеров и соотношения в них фрагментов Б : В (таблица). С увеличением продолжительности гидролитической поликонденсации “однородность” структуры олигомеров повышается.

В качестве кислотного катализатора гидролитической поликонденсации соединения I на-ми был использован также кислый фосфат – β-метакрил-оилэтилфосфат H<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OP(O)(OH)<sub>2</sub> (II). При использовании фосфата II в количестве 1–2% от массы соединения I в гомогенных условиях гидролитической поликонденсации в среде метанола образуются олигомеры с M<sub>n</sub> = (2–3) × 10<sup>3</sup>, но с более широким ММР (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2.5–3.0).

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  этих олигомеров аналогичны рассмотренным выше спектрам продуктов, полученных в присутствии  $\text{HCl}$  и  $\text{ZnCl}_2$ .

Нагревание олигомеров, синтезированных с дополнительным соединением II (2.5–12.7%) при 50°C, в течение 24 ч приводит к некоторому росту ММ ( $M_n$  достигает  $5.0 \times 10^3$ , а  $M_w = 2.7 \times 10^4$ ), повышению полидисперсности ( $M_w/M_n = 5.4$ ) и понижению в олигомере доли структур Б.

При длительной выдержке (более одного года) растворов синтезированных олигомеров в 5%-ном растворе в метаноле в присутствии 1%  $\text{HCl}$  образуется гель трехмерного полимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киреев В.В., Дьяченко Б.И., Рыбако В.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 50. № 4. С. 614.

2. Терещенко Т.А., Шевчук А.В., Шевченко В.В., Снегир С.В., Покровский В. А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 48. № 12. С. 2111.
3. Bauer F., Gläzel H.-J., Decker U., Ernst H., Freyer A., Hartmann E., Sauerland V., Mehnert R. // Progr. Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 147.
4. Gorski D., Klemm E., Horhold H.H., Fink P., Rudakoff G. // Chemiedozententag. 1988. Leipzig. РЖХим. 1988. 24 О430.
5. Пат. 4551486 США. 1985. РЖХим. 1986. 13 О296П.
6. Antonucci J.M., Dickens S.H., Fowler B.O., Hockin H.K.Xu, McDonough W.G. // Res. National Stand. Technol. 2005. V. 110. №5. P. 541.
7. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
8. Brown J.F., Vogt L.H. // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 10. P. 4313.
9. Молодцова Ю.Л. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС РАН, 2005.

## Methacrylate-Containing Oligoorganosilsesquioxanes

V. V. Kireev<sup>a</sup>, V. F. Posokhova<sup>b</sup>, I. B. Sokol'skaya<sup>c</sup>, V. P. Chuev<sup>b</sup>,  
V. A. Dyatlov<sup>a</sup>, and S. N. Filatov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

<sup>b</sup> ZAO VladMiva,  
ul. Michurina 39a, Belgorod, 308002 Russia

<sup>c</sup> State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds,  
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia

e-mail: kireev@muctr.edu.ru

**Abstract**—Methacrylate-containing organosilsesquioxanes with  $M_n = (1.5\text{--}5.0) \times 10^3$  were synthesized via hydrolytic polycondensation of  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane under different conditions. On the basis of comparison of  $^{29}\text{Si}$  NMR data and the molecular masses of the oligomers, it was concluded that oligomer molecules contain 8–12-membered siloxane cycles.

Сдано в набор 06.12.2007 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Тираж 241 экз.

Подписано к печати 15.02.2008 г.

Усл. кр.-отт. 5.9 тыс.

Зак. 30

Формат бумаги 60 × 88 $\frac{1}{8}$

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Учредители: Российской академия наук,  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Издатель: Академиздатцентр “Наука”, 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК “Наука/Интерperiодика”

Отпечатано в ППП “Типография “Наука”, 121099 Москва, Шубинский пер., 6