

СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 541.64:546.286

СИНТЕЗ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

В.М. Копылов, профессор, К.С. Андриянова, младший научный сотрудник,

*Т.Р. Салихов, аспирант, **Д.И. Шрагин,

старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии элементоорганических соединений им. К.А. Андриянова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия

**Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,

Москва, 117393 Россия

e-mail: Salikhov timur@mail.ru

Исследованы процессы соконденсации 3-аминопропилметилдиметоксисилана с α,ω -дигидрокси-олигодиметилсилоксанами различной длины, а также замещения в полученных продуктах метоксигруппы на триметилсилоксигруппу взаимодействием с различными силилирующими агентами. Показано, что данный способ синтеза позволяет получать аминосодержащие силоксаны заданного состава и строения с количественным выходом.

Ключевые слова: аминосилоксаны, аминоалкоксисиланы, гетерофункциональная конденсация, триметилсиланол, N,N' -бис(триметилсилил)карбодимид, гексаметилдисилазан.

В настоящее время аминосодержащие силоксановые олигомеры и полимеры представлены самостоятельным и большим направлением в химии и технологии кремнийсодержащих соединений. Они находят широкое применение в качестве компонентов косметических смесей, шампуней, пеногасителей, ПАВ, а также при получении полиорганополисилоксановых блок-сополимеров: полисилоксан-полиимидов, полисилоксан-полиуретанов, полисилоксан-полимочевин, используемых в качестве газоразделительных мембран, изолирующих пленок в солнечных модулях, клеев-расплавов [1–3].

Наиболее часто для синтеза блок-сополимеров используют α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксаны. Их обычно получают равновесной полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана в присутствии регулятора молекулярной массы – 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана. Однако ввиду труднодоступности и высокой стоимости аминосодержащего дисилоксана, является актуальным поиск альтернативных путей синтеза аминокарбофункциональных олигомеров.

Целью данной работы является исследование нового подхода к синтезу α,ω -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов, заключающегося во взаимодействии α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанов с 3-аминопропилметилдиметоксисиланом (АПМДМС).

Экспериментальная часть

Синтез α,ω -бис-(3-аминопропилметилметокси)олигодиметилсилоксанов (продукт 1)

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 500 мл загрузили 146.90 г (0.90 моль) 3-аминопропилметилдиметоксисилана (АПМДМС), при перемешивании добавляли по каплям 70.00 г α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана (СКТН-

6, содержание ОН-групп 7.3% мас.). Реакцию проводили при комнатной температуре без доступа влаги воздуха. Процесс вели до установления постоянного соотношения содержания метанола и избытка АПМДМС по данным ГЖХ. Избыток АПМДМС и метанол удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si (табл. 2).

Продукт 2 получен с использованием СКТН-12 (содержание ОН-групп 3.7% мас.) по аналогичной методике. Характеристики приведены в табл. 1 и 2.

Синтез α,ω -бис-(3-аминопропилметилтриметилсилокси)олигодиметилсилоксанов (продукт 3)

В одногорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, загрузили 23.45 г продукта 1 (содержание CH_3O -групп 8.6% мас.), добавили 2-х-кратный избыток (по отношению к CH_3O -группам) триметилсиланола (ТМС) (11.70 г, 0.13 моль), реакцию вели при 105°C в течение 40 ч. Избыток ТМС, гексаметилдисилоксан удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si (табл. 2).

Продукт 4 получен с использованием продукта 2 по аналогичной методике. Характеристики приведены в табл. 1 и 2.

Гидролиз метоксигрупп в продукте 1.

Синтез продукта 5

В круглодонную колбу загрузили продукт 1 и дистиллированную воду в объемном соотношении 1:3. Процесс вели в течение 3 ч при комнатной температуре, после чего отделяли воду в делительной воронке.

Операцию повторили 5 раз. Остатки воды из олигомера удаляли отгонкой азеотропной смеси с толуолом. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si (табл. 2).

Триметилсилилирование продукта 5 N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимидом (БТМСКД). Синтез продукта 6

В одностороннюю круглодонную колбу емкостью 100 мл загрузили 23.11 г (содержание NH₂-групп 4.5% мас.) продукта 5, добавили эквимольное (по отношению к NH₂-группам) количество БТМСКД (12.09 г, 0.065 моль). Реакцию вели при 50°C в течение 10 ч. Наблюдалось выделение белого осадка дициандиамида. Остаток БТМСКД удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Дициандиамид отфильтровали на складчатом фильтре. Состав и структуру полученного продукта определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si (табл. 2).

Триметилсилилирование продукта 5 гексаметилдисилазаном (ГМДСЗ).

Синтез продуктов 7 и 8

В двугорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, загрузили 23.11 г (содержание NH₂-групп 4.5% мас.) продукта 5, добавили двукратный избыток (по отношению к NH₂-группам) ГМДСЗ (20.93 г, 0.13 моль). Реакцию вели при 120°C в течение 17 ч. Наблюдалось выделение аммиака. Остаток ГМДСЗ удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Получили продукт 7.

Продукт 8 получали путем обработки продукта 7 избытком дистиллированной воды. Воду и образовавшиеся ТМС, гексаметилдисилоксан отгоняли в виде азеотропной смеси с толуолом. Состав и структуру полученных продуктов определяли с помощью кислотно-основного титрования (табл. 1) и спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si (табл. 2).

Содержание аминокгрупп определяли титрованием 0.1 н. раствором соляной кислоты.

Таблица 1. Состав и выходы полученных α,ω-бис((3-аминопропил)-метил-R-силокси)олигодиметилсилоксанов

Шифр продукта	n	R	Содержание NH ₂ , % мас.		Выход олигомера, %	
			Найдено	Вычислено		
1	6	OCH ₃	4.4*	4.4**	4.5	98.9
2	12	OCH ₃	2.9*	2.8**	2.7	99.0
3	6	OSiMe ₃	3.7*	3.8**	3.8	98.2
4	12	OSiMe ₃	1.9*	1.8**	1.9	97.7
5	6	-O-, -OH	4.6*	4.5**	4.7	95.0
6	6	-O-, -OSiMe ₃	4.4*	4.2**	4.4	98.5
8	6	-O-, -OSiMe ₃	4.3*	4.5**	4.4	98.0

* по данным кислотно-основного титрования; ** по данным спектроскопии ¹H-ЯМР.

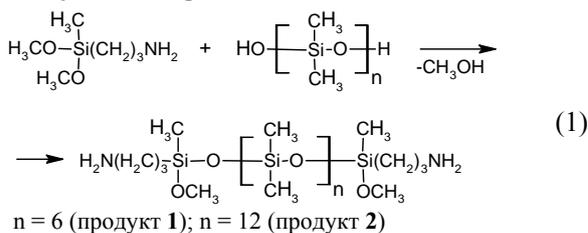
Таблица 2. Спектры ЯМР ²⁹Si и ¹H полученных α,ω-бис((3-аминопропил)-метил-R-силокси)олигодиметилсилоксанов

Шифр продукта	δ ²⁹ Si, м.д.					δ ¹ H, м.д.					
	-DD* D-	-DD*Si- --NH ₂	-DSi*- -NH ₂	OSi (CH ₃) ₃	OSi*(OH)- --NH ₂ ; (NH- Si(CH ₃) ₃)	Si-CH ₃	OCH ₃	Si- CH ₂	CH ₂ - CH ₂ *- CH ₂	CH ₂ - N	NH ₂
1	-22.45	-22.15	-12.46	—	—	-0.20	3.18	0.29	1.21	2.39	0.84
						с	с	м	м	т	с
2	-22.47	-22.17	-12.48	—	—	-0.22	3.20	0.29	1.21	2.39	0.84
						с	с	м	м	т	с
3	-22.49	-22.02	-22.95	6.78	—	-0.11	—	0.30	1.27	2.47	1.27
						с		м	м	т	с
4	-22.45	-22.00	-22.99	6.78	—	-0.10	—	0.30	1.29	2.48	1.30
						с		м	м	м	с
5	-22.31	-22.31	-22.31	—	-14.56	-0.05	—	0.38	1.36	2.52	2.47
						с		м	м	т	с
6	-22.34	-21.85	-22.84	6.82	—	-0.03	—	0.41	1.38	2.54	1.40
						с		м	м	т	с
7	-22.50	-22.03	-22.89	6.70	(2.26)	0.05	—	0.49	1.39	2.63	—
						с		м	м	м	
8	-22.49	-22.03	-22.88	6.70	—	0.06	—	0.48	1.39	2.65	1.42
						с		м	м	м	с

*D – диметилсилоксановое звено -Si(CH₃)₃-O-; с – синглет, т – триплет, м – мультиплет.

Результаты и их обсуждение

Общую схему синтеза можно представить следующим образом:



В качестве исходных α,ω-дигидроксиолигодиметилсилоксанов были использованы два олигомера СКТН-6 и СКТН-12 с содержанием гидроксильных групп 7.30 и 3.70% мас. или средней длиной цепи 6 и 12 силоксановых звеньев, соответственно.

Сокоонденсацию АПМДМС с олигомерами СКТН проводили при мольном соотношении АПМДМС:СКТН, равном 6:1, во избежание протекания реакций по обеим метоксигруппам аминопропилсилана с образованием высокомолекулярных полимеров.

Состав полученных олигомеров исследован с помощью спектроскопии ЯМР ¹H и ²⁹Si (табл. 2). Спектр ¹H-ЯМР продукта 1 представлен на рис. 1.

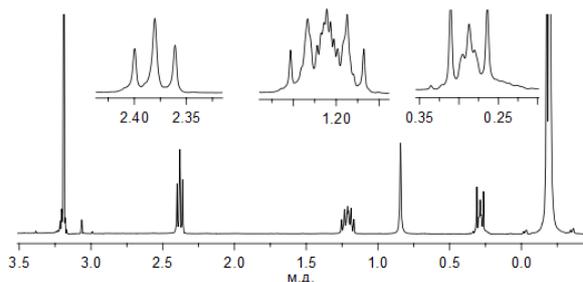
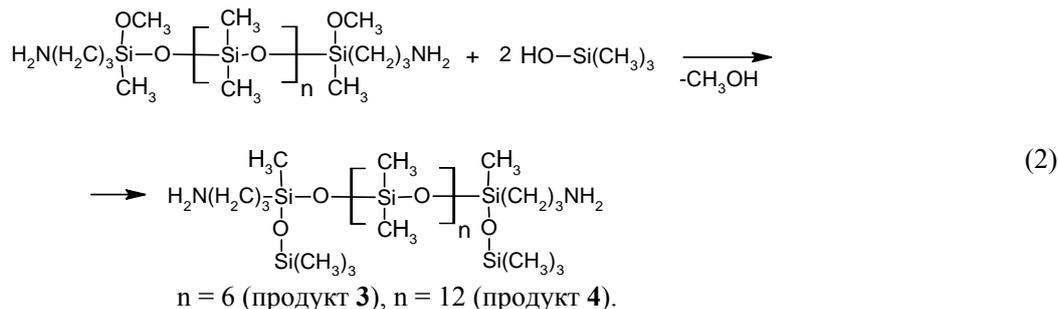


Рис. 1. Спектр ¹H-ЯМР продукта 1.



Спектр ¹H-ЯМР продукта 3 представлен на рис. 2.

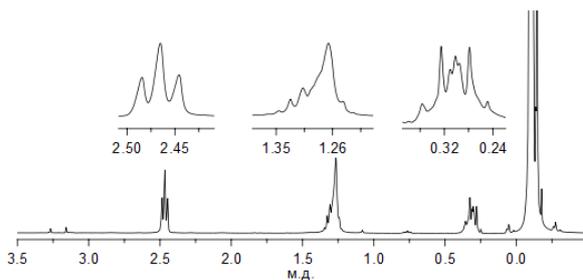


Рис. 2. Спектр ¹H-ЯМР продукта 3.

Содержание аминогрупп в полученном продукте согласуется с расчетным, при условии протекания реакции по уравнению (1). Из соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов CH₂-, -OCH₃, NH₂- и Si-CH₃-групп в спектре ¹H-ЯМР следует, что состав олигомера 1 соответствует заданному. По данным спектроскопии ¹H-ЯМР количество аминопропилных групп в продукте равно количеству метоксигрупп. Этот факт позволяет сделать вывод, что присоединение исходного силана происходит по одной метоксигруппе. Это связано как с большим избытком АПМДМС относительно стехиометрического количества гидроксильных групп, так и со снижением реакционной способности второй метоксигруппы после замещения первой [4].

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния различных типов в спектре ²⁹Si-ЯМР (табл. 2) также подтверждает соответствие наблюдаемого состава олигомера расчетному.

Следует отметить, что спектры ЯМР ¹H и ²⁹Si продукта 2 аналогичны спектрам продукта 1. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный на основании данных спектроскопии ЯМР, соответствуют расчетному (табл. 2).

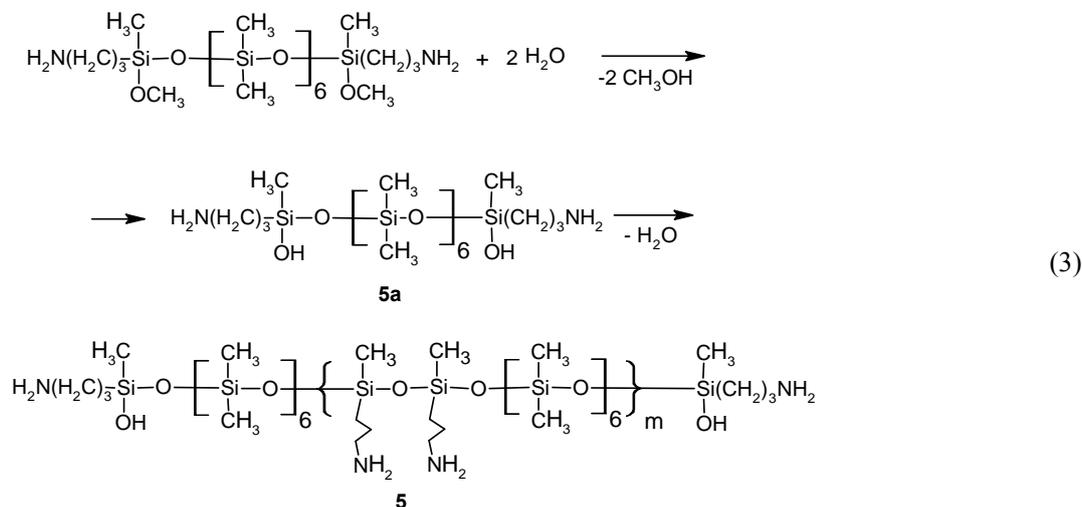
Присутствующая в олигомерах метоксигруппа может проявлять высокую химическую активность в реакциях переэтерификации, гидролиза или конденсации. Поэтому нами было проведено замещение метоксигрупп на неактивные триметилсилильные группы переэтерификацией олигомеров 1 и 2 триметилсиланолом (ТМС) по следующей схеме:

В спектре ¹H-ЯМР продукта 3 отсутствуют сигналы протонов метоксигрупп (δ = 3.1-3.30 м.д.), а сигналы протонов β-CH₂ и NH₂ накладываются. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный на основании данных спектроскопии ЯМР, показывают, что состав продукта 3 соответствует расчетному (n = 6). Отсутствие в спектре ²⁹Si-ЯМР сигналов атомов кремния, связанных с метоксигруппой (δ = -10.0... -12.0 м.д.) также подтверждает полное прохождение реакции по схеме 2.

Спектры ЯМР ^1H и ^{29}Si продукта **4** аналогичны спектрам продукта **3**. Содержание титруемого азота и состав полученного олигомера, определенный из спектров ЯМР (табл. 2), соответствуют предлагаемой формуле.

Помимо ТМС в качестве силилирующего агента использовали *N,N'*-бис(триметилсиллил)-

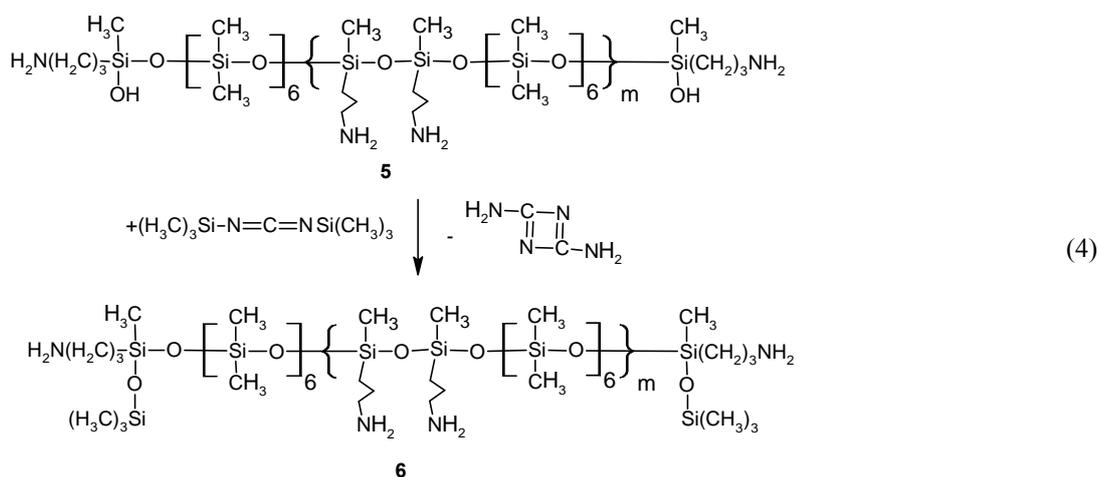
карбодиимид (БТМСКД), который проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с силанольными группами. Замещение метоксигрупп на триметилсилокси-группы проводили в две стадии: вначале осуществляли гидролиз олигомера **1** (схема 3) при 90°C в течение 20 ч:



По данным спектроскопии ^1H -ЯМР метоксигруппы в полученном продукте отсутствуют, а в спектре ^{29}Si -ЯМР появились сигналы атомов кремния силанольных групп (табл. 2). Отношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния силанольных групп и диметилсилоксановых звеньев оказалось заниженным по сравнению с ожидаемым, что указывает на протекание частичной гомоконденсации Si-

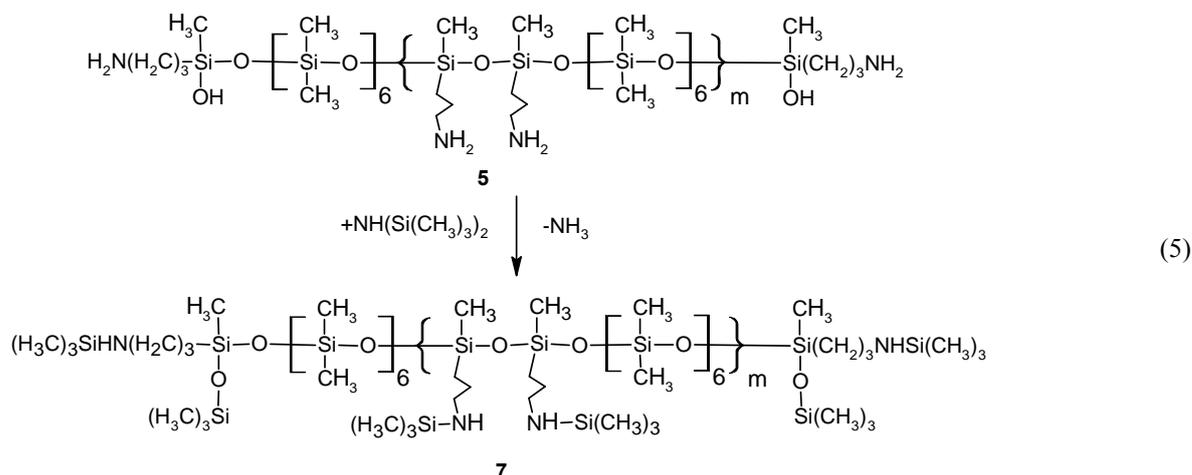
ОН-групп в продукте **5a** с образованием продукта **5** с $m = 2.3$.

На второй стадии мы проводили замещение силанольных групп продукта **5** на триметилсилильные группы взаимодействием с БТМСКД по схеме 4. Триметилсилилирование проводили с эквимольным (по отношению к аминогруппам) количеством БТМСКД при 50°C в течение 10 ч.



Состав и структуру полученного продукта **6** исследовали методом спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si (табл. 2). Согласно данным спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si , содержание триметилсилокси-групп в продукте **6** существенно ниже расчетного, что также подтверждает частичную конденсацию промежуточного силоксандиола **5a** с образованием более высокомолекулярного продукта **5** с $m = 2.2$.

Триметилсилилирование продукта **5** проводили также с помощью гексаметилдисилазана (ГМДСЗ). При этом наблюдали триметилсилилирование как силанольных, так и аминогрупп с образованием продукта **7** по схеме 5. Реакцию проводили с 2-х-кратным избытком ГМДСЗ по отношению к аминогруппам продукта **5** при 120°C в течение 17 ч.



В спектре ^{29}Si -ЯМР продукта **7** (табл. 2) присутствуют сигналы атомов кремния двух типов триметилсилильных групп: триметилсилильной группы, связанной с азотом аминопропильной группы, и концевой триметилсилоксигруппы. При реакции продукта **7** с водой происходит отщепление триметилсилильных групп с расщеплением связей Si–N и образованием продукта **8**, аналогичного продукту **6**. Исходя из содержания титруемого азота и данных спектроскопии ЯМР ^1H и ^{29}Si для продукта **8** рассчитано среднее значение $m = 2.5$.

Близкие значения средней степени поликонденсации продуктов **5**, **6**, **7** и **8** указывают, что частичная гомоконденсация силанольных групп продукта **5a** протекает только на стадии гидролиза продукта **1**.

Выводы

В результате проделанной работы разработан метод синтеза олигодиметилсилоксанов с заданной длиной силоксановой цепи и концевыми аминопропильными группами соконденсацией АПМДМС с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами.

Метоксигруппа в аминопропилметоксисилоксановых олигомерах может быть сравнительно легко и количественно замещена на триметилсилоксигруппу при переэтерификации триметилсиланолом, при этом образуются олигосилоксандиамины с фиксированной длиной цепи.

При омылении метоксигрупп в аминопропилметоксисилоксановых олигомерах происходит увеличение длины полимерной цепи в результате частичной конденсации силанольных групп с образованием аминосилоксанов, где строго чередуются диметилсилоксановый блок фиксированной длины и пара аминопропил-силоксановых звеньев. Показана возможность замещения остаточных силанольных групп на триметилсилоксигруппы реакцией с БТМСКД и ГМДСЗ. Установлено, что при реакции продуктов гидролиза с ГМДСЗ наряду с триметилсилилированием остаточных силанольных групп происходит также триметилсилилирование аминопропильных групп.

ЛИТЕРАТУРА:

- Hoffman J.J., Leir C.M. Tetramethylammonium 3-aminopropyl dimethylsilanolate: A new catalyst for the synthesis of high purity, high molecular weight α,ω -bis(aminopropyl)-polydimethylsiloxanes // Polym. Int. 1991. V. 24. P. 131–138.
- Lee T.H., Kim J.H., Bae B.S. Synthesis of colorless imide hybrid nanocomposites using amine functionalized oligosiloxane nano-building clusters // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P 1657–1664.
- Senthikumar U., Rajini R., Reddy B.S. Gas permeation and sorption properties of non-ionic and cationic amino-hydroxy functionalized poly(dimethylsiloxane) membranes // J. Memb. Sci. 2005. V. 254. P. 169–177.
- Никитин А.В. Исследование реакционной способности мономерных и олигомерных аминоксодержащих кремнийорганических соединений : дис. ... канд. хим. наук. – М., 2004. 127 с.

SYNTHESIS OF AMINO-CONTAINING OLIGODIMETHYLSILOXANES

V.M. Kopylov, K.S. Andrijanova,*T.R. Salikhov[@], **D.I. Shragin

M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

** D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047 Russia*

*** N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials RAS, Moscow, 117393 Russia*

@Corresponding author e-mail: Salikhov_timur@mail.ru

The process of co-condensation of 3-aminopropylmethyldimethoxysilane with α,ω -dihydroxyoligo-dimethylsiloxanes is studied. It is shown that the method proposed allows obtaining aminosiloxanes with a definite structure in quantitative yield. The methoxy group in aminopropylmethoxysiloxane oligomers can be quantitatively replaced by trimethylsiloxy group by transesterification with trimethylsilanol, leading to aminosiloxanes with the same chain length. The hydrolysis of the methoxy groups in aminopropylmethoxysiloxane oligomers causes the increase of the polymer chain length due to partial co-condensation of silanol groups leading to aminosiloxanes with a strictly alternating dimethylsiloxane block of the fixed length and a pair of aminopropylmethylsiloxane units. The reaction of *N,N'*-bis(trimethylsilyl)carbodiimide or hexamethyldisilazane with residual silanol groups leads to trimethylsiloxy-substituted polyaminopolysiloxanes. The trimethylsilylation of the residual silanol groups with hexamethyldisilazane is accompanied by the trimethylsilylation of the amino groups.

Key words: aminosiloxane, aminoalkoxysilane, heterofunctional condensation, trimethylsilanol, *N,N'*-bis(trimethylsilyl)carbodiimide, hexamethyldisilazane.