

УДК 541.64:547.1'128

Ле Фу Шоан*, Е. Ю. Шпорта, Н. С. Бредов, М. В. Горлов, В.В. Киреев

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: le_soan181@yahoo.com.vn

МЕТАКРИЛАТСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГООРГАНОСИЛСЕСКВИОКСАНЫ

Аннотация

Методом ацидогидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в среде метилметакрилата синтезированы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны. Строение полученных веществ было охарактеризовано методом ^1H , ^{29}Si ЯМР спектроскопии.

Ключевые слова: ацидогидролитическая поликонденсация, олигосилсесквиоксаны, γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан, ЯМР спектроскопия.

Использование кремнийорганических соединений в различных областях народного хозяйства обусловлено, в первую очередь, их уникальными свойствами, такими как термостабильность, морозостойкость, устойчивость к воздействию атмосферных явлений. Практическое отсутствие токсичности у силиконов способствует их широкому применению в медицине [1].

Существует большое число различных методов синтеза олигосилсесквиоксанов (ОССО). Среди них одним из наиболее зарекомендовавших себя является процесс ацидогидролитической поликонденсации, обладающий рядом таких преимуществ, как возможность проведения реакции без растворителя, высокая скорость реакции, простой способ очистки целевых продуктов [2]. С другой стороны, успешное проведение ацидогидролитической поликонденсации в выбранной органической среде позволяет получить наилучшее распределение в ней образующихся гибридных органо-неорганических частиц.

Гидролиз и конденсация органоалкоксисиланов $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ протекает при различных условиях с образованием органосилсесквиоксанов с общей формулой $(\text{RSiO}_{1.5})_n$. В работе [3] установлены оптимальные условия получения метакрилатсодержащих ОССО гомогенной гидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана. Их свойства и молекулярная масса зависят от природы органических групп у атома кремния [2-4].

В настоящей работе был осуществлен синтез функциональных олигосилсесквиоксанов методом ацидогидролитической поликонденсации в среде метилметакрилата (ММА).

Экспериментальная часть

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы «Acros Organics». Содержание основного вещества 98 %, $t_{\text{кип}} = 190$ °С, $d_4^{20} = 1,04$, $n_d^{20} = 1,4295$.

Уксусная кислота ледяная – продукт марки ХЧ. Использовали без очистки. $t_{\text{пл}} = 16,75$ °С, $t_{\text{кип}} = 118,1$ °С, $d_4^{20} = 1,049$.

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Метилметакрилат (ММА) – продукт фирмы «Acros Organics». Содержание основного вещества 99 %, $t_{\text{кип}} = 101$ °С, $d_4^{20} = 0,943$, $n_d^{20} = 1,4146$.

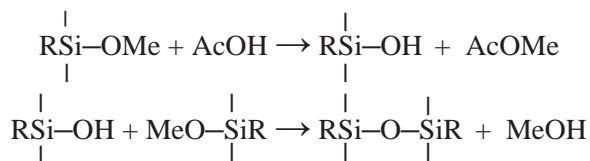
Ацидогидролитическую поликонденсацию А-174 под действием уксусной кислоты проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 5 г (0.02 моль) А-174, 2.14 г (0.0214 моль) ММА, 2.11 г (0.035 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.014 г (0.00014 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95°С в течение 10 ч. По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ЯМР ^1H -спектров) отгоняли низкомолекулярные продукты на роторно-вакуумном испарителе. Затем растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно промывали 1% раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу. Получали 3.05 г слабоокрашенной вязкой жидкости (степень завершенности реакции 90%).

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [5].

Спектры ЯМР ^1H и ^{29}Si снимали на приборе “Bruker AMX-360” в растворе в дейтерохлороформе на частотах 360 и 71.5 МГц, соответственно.

Обсуждение результатов

Процесс ацидогидролитической поликонденсации включает две основные реакции: ацидолиз алкоксисвязей и конденсацию силанольных групп с образованием силоксановой связи.



О завершенности процесса судили по исчезновению сигналов метоксигрупп в спектрах ЯМР ¹H и сигналов атомов кремния в группировках HO-Si, а также по количеству образовавшихся летучих соединений – метанола и метилацетата.

Ацидогидролитическую поликонденсацию А-174 проводили в различных условиях, которые приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, максимальная степень завершенности наблюдается при массовом соотношении А-174:ММА, равном 70:30.

Таблица 1. Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 при мольном соотношении А-174:СН₃СООН равном 1:1.75, соответственно, в течение 10 ч.

№ опыта	Масс. соотношение А-174:ММА	Степень завершенности реакции, %
1	5:95	0
2	30:70	1
3	40:60	56
4	50:50	82
5	70:30	90

Анализ ЯМР ¹H-спектров продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 (рис. 1) показывает, что ацидолиз метоксигрупп полностью протекает уже в течение 10 ч при массовом

соотношении А-174:ММА, равном 50:50÷70:30. Сигналы, соответствующие группам -ОСН₃ в исходном А-174 в области 3.52 м.д., в спектре полученных олигомеров отсутствуют.

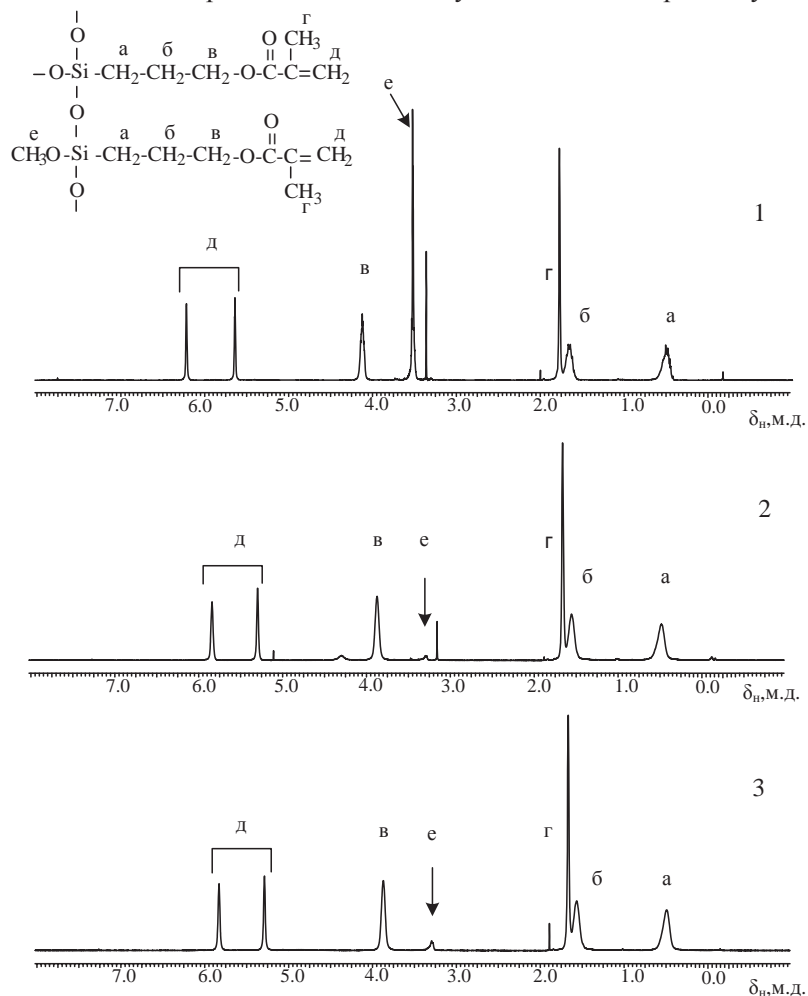


Рис. 1. ЯМР ¹H спектры продуктов, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 при масс. соотношении А-174:ММА = 30:70 (1), 50:50 (2), 70:30 (3)

В кремниевых ЯМР-спектрах полученных олигомеров (рис. 2) наблюдаются сигналы в области $-48 \div -70$ м.д., которые, в соответствии с литературными данными, соответствуют атомам кремния, содержащимся в следующих структурах:

$\delta_{Si} = -48 \div -51$ м. д. - атомы кремния в фрагментах $(\gamma\text{-Met})Si(OH)_2O_{0.5}$;

$\delta_{Si} = -54 \div -58$ м.д. - атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными ($\gamma\text{-Met}$) группами в структуре T_6 ;

$\delta_{Si} = -59 \div -61$ м. д. - $(\gamma\text{-Met})Si(OH)_2$ в структурах $T_6 \div T_{лин}$;

$\delta_{Si} = -64 \div -70$ м. д. - структуры T_8, T_{10}, T_{12} , а также линейные лестничные структуры силесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

Таким образом, в результате работы получены ОССО, содержащие реакционноспособные метакриловые и гидроксильные группы, способные

вступать в химическое взаимодействие с полимерной стоматологической композицией и неорганическим наполнителем.

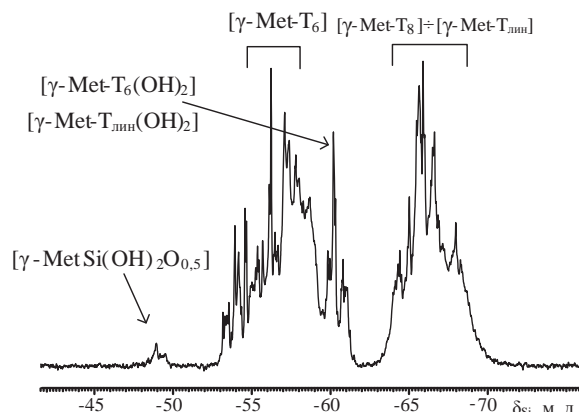


Рис 2. ЯМР ^{29}Si спектры продуктов ацидолиза А-174 при масс. соотношении А-174:ММА = 70:30

Ле Фу Шоан, аспирант кафедры ХТП им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Шпорта Елена Юрьевна, инженер I категории кафедры ХТП им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Бредов Николай Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры ХТП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Горлов Михаил Владимирович, аспирант кафедры ХТП им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Вячеслав Васильевич Киреев, д.х.н., проф. кафедры ХТП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Чернышев Е.А., Таланов В.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров: Учебное пособие для вузов. М.: КолосС, 2011. 438 с.
2. Синтез олигоорганосилесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией // Бредов Н.С. [и др.]. Высокомол. соед. Б. 2013. Т. 55, № 8. С. 1122-1127.
3. Метакрилатсодержащие олигоорганосилесквиоксаны // Киреев В.В. [и др.]. Высокомол. соед. Б. 2008. Т. 50, № 4. С. 748-752.
4. Synthesis and characterization of silsesquioxane prepolymers bearing phenyl and methacryloxypropyl groups obtained by cohydrolysis // Valencia M. [et al.]. Macromolecules. 2007. V. 40. P. 40-46.
5. Органические растворители / А. Вайсбергер [и др.]. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 520 с.

Le Phu Soan*, Shporta Elena Yuryevna, Bredov Nikolay Sergeevich, Gorlov Mikhail Vladimirovich, Kireev Vyacheslav Vasilyevich

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

* e-mail: le_soan181@yahoo.com.vn

METHACRYLATE-BASED SILSESQUIOXANES

Abstract

Methacrylate-based silsesquioxanes were synthesized by acidohydrolysis polycondensation in the medium of methylmethacrylate. The structures of these compounds were characterized by 1H , ^{29}Si NMR spectroscopy.

Key words: acidohydrolytic polycondensation, oligosilsesquioxanes, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, NMR spectroscopy.