

На правах рукописи

Боев Владислав Владимирович

**ВЫСОКОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫЕ
СШИВАЮЩИЕ И СИЛИЛИРУЮЩИЕ РЕАГЕНТЫ
ДЛЯ ОЛИГООРГАНОСИЛОКСАНОЛОВ**

02.00.08 – химия элементоорганических соединений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2010

Работа выполнена в Государственном научном центре Российской Федерации «Государственном научно-исследовательском институте химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС»).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Копылов Виктор Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Измайлов Борис Александрович
кандидат химических наук
Минасян Рубен Мкртичович

Ведущая организация: Московская государственная
академия тонкой химической
технологии им. М.В.Ломоносова

Защита состоится «25» марта 2010 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 217.033.01 при ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» по адресу: 111123, Москва, шоссе Энтузиастов, 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан «17» февраля 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Сахаровская Г. Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кремнийорганические компаунды и герметики на основе жидких силоксановых каучуков находят все большее практическое применение в различных областях науки, техники и бытовой химии. В настоящее время для их вулканизации по реакции поликонденсации используются органоалкоксисиланы, которые, как правило, получают этерификацией органохлорсиланов. В связи с этим исследование альтернативных сшивающих реагентов и бесхлорных методов их синтеза является весьма актуальной задачей. Использование новых высокорекреационноспособных соединений позволит регулировать процесс поликонденсации, а также снизить или исключить применение металлоорганических катализаторов при получении компаундов поликонденсационного типа. Использование силилирующих агентов упростит методы синтеза олигосилоксанов с заданной молекулярной массой и концевыми функциональными группами, которые могут применяться в качестве компонентов в резиновых композициях.

Цель работы. Разработка бесхлорных методов синтеза высокорекреационноспособных органоалкоксисиланов по реакции переэтерификации и изучение их реакционной способности в качестве сшивающих реагентов для олигоорганосилоксанолов. Поиск новых силилирующих агентов для синтеза жидких силоксановых каучуков с заданной молекулярной массой и концевыми функциональными группами.

Научная новизна. Исследование реакций переэтерификации и диспропорционирования, протекающих при взаимодействии органоалкоксисиланов с моноэфирами этиленгликоля и аминспиртами, позволило определить основные их закономерности и показать перспективность для получения высокоэффективных сшивающих реагентов.

Показано, что переэтерификация моноэфирами этиленгликоля протекает только в присутствии катализатора, а аминспиртами – в отсутствие катализатора.

Установлено, что переэтерификация моноэфирными этиленгликоля позволяет получить индивидуальные продукты с любой степенью замещения алкоксигрупп на алкилцеллозольвные, в то время как с аминоспиртами протекают реакции диспропорционирования с образованием смеси продуктов.

Впервые обнаружено, что в смесях (2-аминоэтокси)силанов с дейтеро-хлороформом имеет место обмен протона аминогруппы на дейтерий с образованием хлороформа, а в смесях (2-алкиламиноэтокси)силанов с дейтерохлороформом такой обмен не происходит.

На примере модельной реакции органо-трис-(2-алкиламиноэтокси)силанов с триметилсиланолом впервые показано, что гетерофункциональная конденсация протекает без катализатора и реакционная способность алкиламиноалкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы. Полученные данные дают основание предположить, что при вулканизации каучуков сначала происходит быстрое взаимодействие органо-трис-(2-алкиламиноэтокси)силанов с концевыми силанольными группами каучука с образованием олигосилоксанов, содержащих 2-алкиламиноэтоксигруппы. Образование сетчатой структуры происходит за счет реакции полученных олигосилоксанов с силоксанолами и водой.

Показано, что структурирующие системы на основе (алкилцеллозольвокси)силанов позволяют более чем на порядок снизить содержание оловоорганического катализатора и тем самым снизить токсичность компаунда.

Впервые предложено использовать аминоалкоксисиланы в качестве бескатализаторных структурирующих агентов для жидких силоксановых каучуков.

Впервые предложено использовать кремнийорганические карбодиимиды в качестве силилирующих агентов гидроксилсодержащих силоксановых олигомеров.

Обнаружено, что бис(винилдиметилсилил)карбодиимид и бис(триметилсилил)карбодиимид на порядок активнее, как силилирующие агенты, по сравнению с гексаорганодисилазанами.

Практическое значение работы.

Разработан метод получения высокорекреационноспособных органоалкоксисиланов по реакции переэтерификации органоэтокси- и органометоксисиланов. На базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия тетра(2-этоксиэтокси)силана в количестве 300 кг. На основе тетра(2-этоксиэтокси)силана получены:

- катализатор ускоренного действия и со значительно сниженным содержанием оловоорганического соединения № 18П(У) (ТУ 2436-015-40245042-01 изм. 1-3), который применяется для комплектации стоматологических материалов;
- праймер «Подслой П-16» (ТУ 0258-168-40245042-2006), используемый при изготовлении высоковольтных изоляторов на основе силиконовых резин;
- катализатор САП, который заменил в рецептуре клея-герметика кислого типа Эластосил 137-352 сшивающий агент – метилтриацетоксисилан. Получены положительные испытания клея-герметика нейтрального типа Эластосил 137-352 марки А-3 заводом ОАО «ЗАВОД АВТОСВЕТ», который использовался для склеивания блок-фар автомобилей серии ВАЗ.

Апробация работы. Основные положения и результаты были представлены на Международной конференции по химической технологии ХТ'07 (Москва, 17-23 июня 2007г.), X Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ – 2009» (Волгоград, 7-11 сентября 2009 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 4 печатные работы, в том числе 2 статьи, 2 тезисов докладов на конференциях.

Структура и объем работ. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка использованной литературы, содержащего 135 наименований. Работа изложена на 127 страницах, содержит 21 рисунок, 18 таблиц и 3 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез высокорреакционноспособных органоалкоксисиланов методом переэтерификации и диспропорционирования

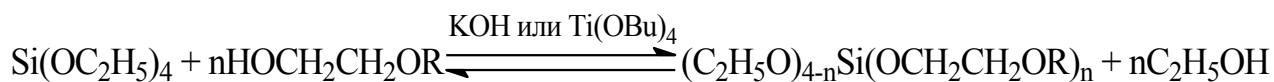
Исследовано 2 типа алкоксисиланов с высокой реакционной способностью по связи Si-O, которые могут быть получены на основе доступных промышленных органоалкоксисиланов:

а) производные метилцеллозольва и этилцеллозольва

б) производные этаноламинов

1.1. Синтез производных метил- и этилцеллозольва

Для синтеза производных метил- и этилцеллозольва – $(\text{EtO})_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5)_n$ и $(\text{EtO})_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_n$ – была выбрана реакция переэтерификации тетраэтоксисилана метил- и этилцеллозольвом при соответствующих мольных соотношениях реагентов:



где R = $-\text{C}_2\text{H}_5$, а n = 1(I), 2(II), 3(III), 4(IV); R = $-\text{CH}_3$, а n = 1(V), 2(VI), 3(VII), 4(VIII).

Использование в качестве катализатора $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ значительно упрощает технологический процесс, т.к. исключаются стадии нейтрализации катализатора и фильтрации, а также в дальнейшем не происходит побочных процессов деполимеризации каучука в компаундах.

Выделенные соединения были исследованы методом газожидкостной хроматографии и методом ЯМР ^1H и ^{29}Si .

В работе показано, что зависимость показателя преломления полученных соединений от степени переэтерификации имеет линейный характер, что дает возможность определять степень завершенности переэтерификации в продуктах реакции, не используя методы хроматографии или ЯМР.

Полученные соединения далее были опробованы как сшивающие агенты (п. 2.2.).

На основании полученных результатов разработана технология получения тетра(2-этоксиэтокси)силана и на производственной базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия продукта в количестве 300 кг.

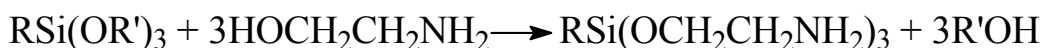
1.2. Синтез производных этаноламинов.

Переэтерификацией органоалкоксисиланов 2-алкиламиноэтанолами при различных мольных соотношениях реагентов получены следующие соединения:

$(\text{EtO})_{4-n}\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_n$, где $n = 1(\text{IX}), 2(\text{X}), 3(\text{XI}), 4(\text{XII})$;

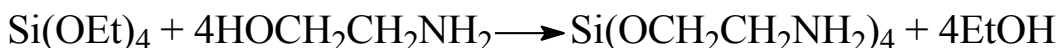
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIV),
 $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XV), $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XVI),
 $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVIII), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XIX), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XX).

Реакция переэтерификации описывается следующими уравнениями:



где $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{Vi}, \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}' = \text{Et}$;

$\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$, $\text{R}' = \text{Me}$.



Процессы вели в отсутствие катализатора, так как аминоспирты сами катализировали данные реакции.

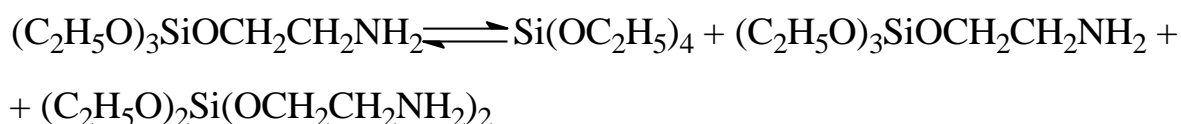
При частичной переэтерификации тетраэтоксисилана моноэтаноламином (мольное соотношение тетраэтоксисилан : этаноламин = 1:1) после выделения продукта реакции вакуумной разгонкой вместо соединения IX мы получили набор продуктов с различной степенью замещения:



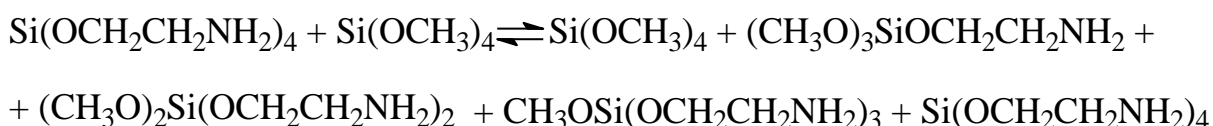
где $n = 1, 2, 3$.

В спектре ЯМР ^1H получившегося продукта переэтерификации соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов соответствует соеди-

нению IX, а в спектре ЯМР ^{29}Si присутствует три сигнала атома кремния, что указывает на присутствие трех продуктов. Так как при вакуумной перегонке отбиралась фракция с $t_{\text{к}}^{\circ}\text{C}$, соответствующей литературным данным для (2-аминоэтокси)триэтоксисилана, было сделано предположение, что соединение IX подвергается диспропорционированию, при этом в качестве катализатора выступает собственная аминогруппа и образуется смесь продуктов с различной степенью замещения этоксигрупп на 2-аминоэтоксигруппы. Три сигнала в спектре ЯМР ^{29}Si соответствуют тетраэтоксисилану и продуктам моно- и ди-замещения:



Чтобы подтвердить возможность реакции диспропорционирования в таких реакционных системах, было исследовано поведение смеси тетраметоксисилан (ТМОС) – тетракис(2-аминоэтокси)силан методом ЯМР ^{29}Si . Выбор тетраметоксисилана в качестве второго компонента для реакции диспропорционирования обусловлен тем, что химические сдвиги ядер кремния тетраэтоксисилана и тетракис(2-аминоэтокси)силана находятся в очень узком интервале от -82.2 до -82.8 м.д., а сдвиг ядра кремния ТМОС находится в области $\delta -79.1$ м.д., что позволяет идентифицировать продукты диспропорционирования с бóльшим основанием. Реакцию диспропорционирования между ТМОС и соединением XII можно представить следующим образом:



На рис.1 представлены кривые изменения концентраций исходных соединений и продуктов диспропорционирования, полученные методом ЯМР ^{29}Si .

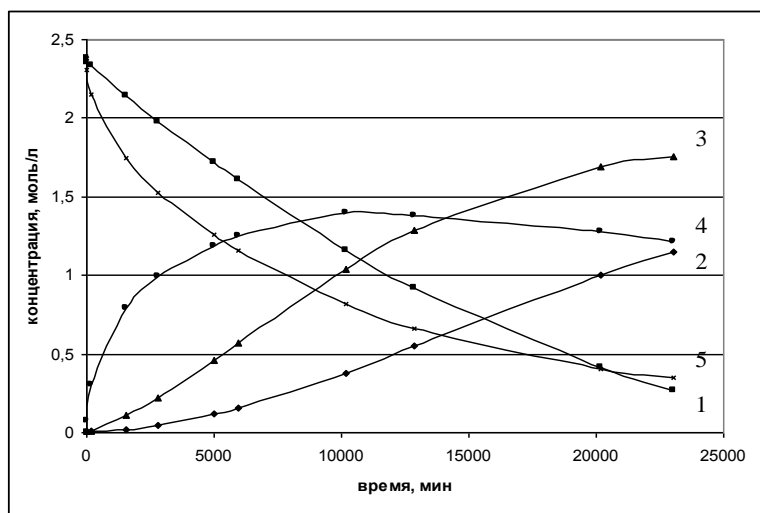


Рис.1. Изменение концентрации тетраметоксисилана (**1**) и соединений $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ (**2**), $(\text{CH}_3\text{O})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (**3**), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ (**4**), $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ (**5**) во времени при диспропорционировании между тетраметоксисиланом и $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ ($t = 20^\circ\text{C}$).

Из рис.1 видно, что в реакционной системе ТМОС - соединение XII действительно имеет место реакция диспропорционирования, которая протекает при комнатной температуре. При температуре 60°C эта реакция доходит до равновесного состояния за 12 часов (рис.2), при этом соотношение соединений близко к нормальному статистическому распределению – ТМОС : $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$: $(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$: $(\text{MeO})\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4 = 1 : 3.8 : 6.9 : 4.9 : 1.3$ (статистическое распределение $1 : 4 : 6 : 4 : 1$).

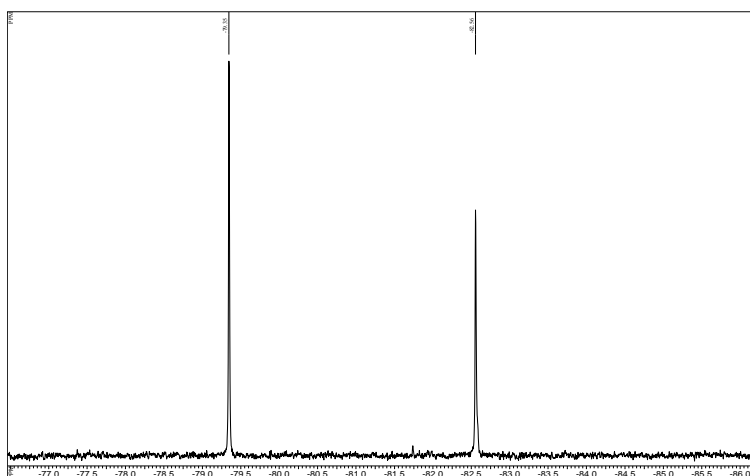


Рис.2а. Спектр ЯМР ^{29}Si исходной реакционной смеси тетраметоксисилан – $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ при мольном соотношении 1:1.

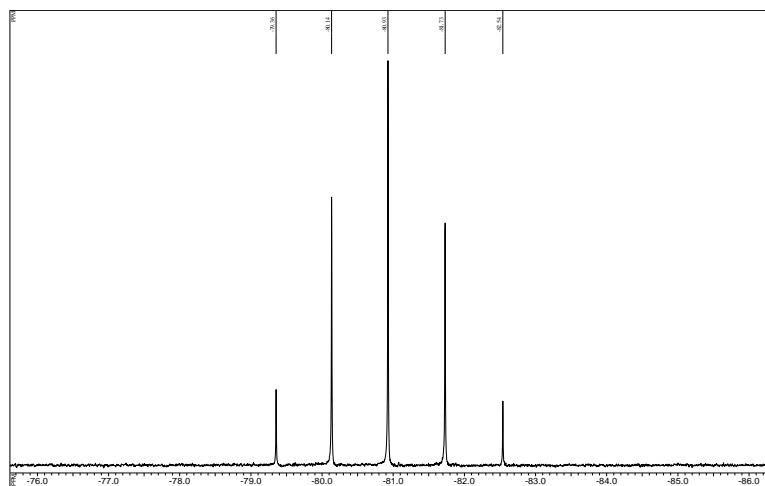


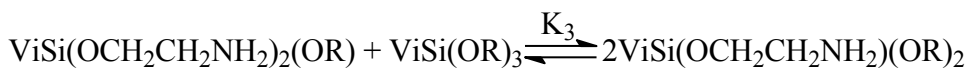
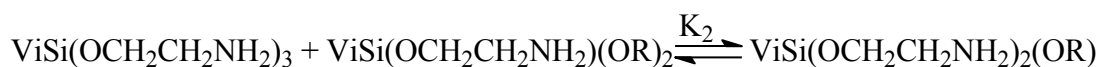
Рис.26. Спектр ЯМР ^{29}Si реакционной смеси тетраметоксисилан - $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_4$ при мольном соотношении 1:1 после выдержки в течение 12 ч при 60°C .

Методом спектроскопии ЯМР ^{29}Si было исследовано диспропорционирование между различными органоалкоксисиланами для изучения влияния заместителя у атома кремния на скорость реакции и состав продуктов. Для исследования были выбраны несколько систем:

- 1). $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3 : \text{ViSi}(\text{OR})_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{N}=\text{CMeEt}$).
- 2). $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{Et})_3 : \text{Alk}_N\text{Si}(\text{OR})_3$ ($\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}$).
- 3). $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{R}')_3 : \text{Si}(\text{OMe})_4$ ($\text{R} = \text{Vi}, \text{Me}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}' = \text{H}$).

Во всех случаях диспропорционирование доходит до равновесия при 60°C за 4-12 часов.

При диспропорционировании винил-трис-(2-аминоэтоксисилана с другими винилалкоксисиланами возможно протекание только трех обратимых реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия K_i :



где $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{EtMeC}=\text{N}-$

С помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si определено соотношение продуктов реакции диспропорционирования в равновесном состоянии. Так, для $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ при диспропорционировании с $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ характерно распределение продуктов реакции близкое к статистическому. При диспропорционировании $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ с $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3$ наблюдается существенное отклонение экспериментального распределения от статистического в сторону силанов со смешанными алкоксигруппами (рис.3), а константа равновесия на порядок больше, чем в первых двух случаях.

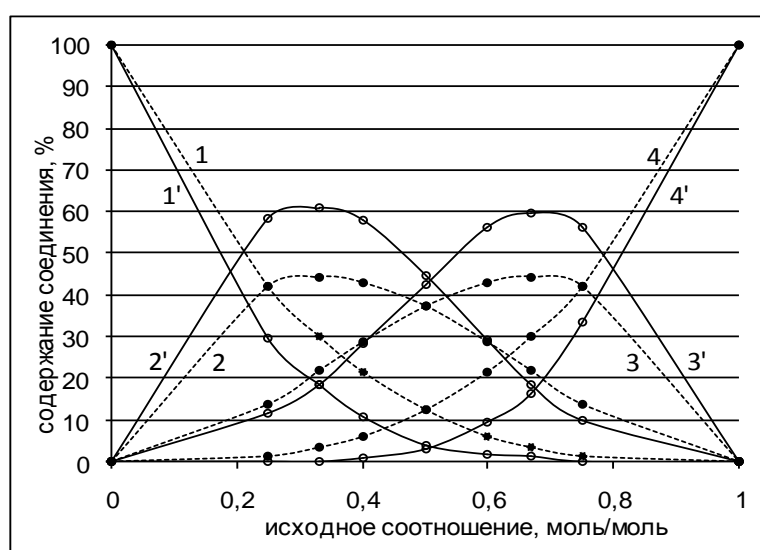
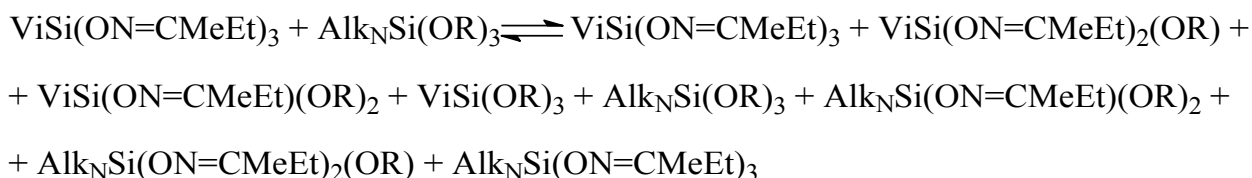


Рис. 3. Кривые распределения продуктов диспропорционирования $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ с винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном в состоянии равновесия. Кривые 1-4 – нормальное статистическое распределение, кривые 1' - 4' - экспериментальные данные (1, 1' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, 2, 2' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2(\text{ON}=\text{CMeEt})$, 3, 3' - $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)(\text{ON}=\text{CMeEt})_2$, 4, 4' - $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3$).

Сравнение реакционной способности винилалкоксисиланов при диспропорционировании с $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$, полученное с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si , показало, что наиболее быстро реагирует винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силан, а разница в скоростях расходования $\text{ViSi}(\text{OMe})_3$ и $\text{ViSi}(\text{OEt})_3$ определяется, по-видимому, размером алкоксигрупп (соотношение начальных скоростей расходования $W_{\text{ViSi}(\text{ON}=\text{CMeEt})_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OMe})_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OEt})_3} \approx 85 : 18 :$

1; соотношение скоростей расходования $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ в данных реакциях соответственно 3.1 : 1.3 : 1).

Диспропорционирование между винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном и карбофункциональными аминоалкоксисиланами протекает в отсутствие катализатора по схеме:



где $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Et}, \text{Me}$; $\text{Alk}_N = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R} = \text{Me}$.

Распределение продуктов диспропорционирования во всех случаях отличается от нормального статистического.

Начальные скорости расходования исходных реагентов при начальном соотношении 1:1 приведены в табл. 1. Данные получены с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si .

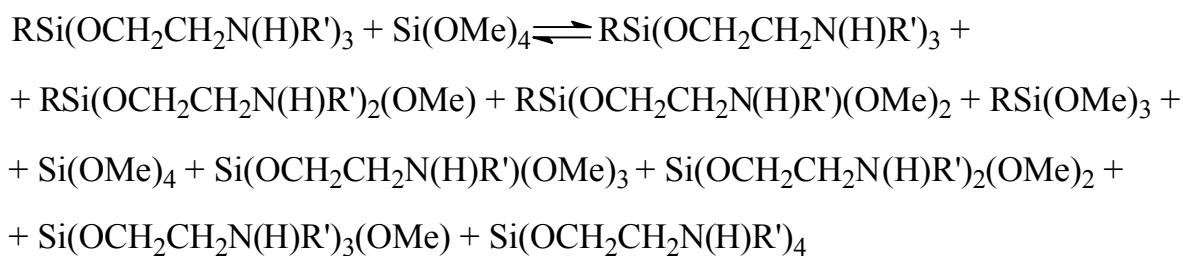
Таблица 1.

Начальные скорости расходования исходных реагентов при начальном соотношении 1:1 при 30°C.

Исходные реагенты	Начальная скорость расходования, $w \times 10^{-3}$, моль/л·с
1. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	4.85
2. $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$	69
1. $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3.25
2. $\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$	5.6

Из табл. 1 видно, что диспропорционирование винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силана с 3-аминопропилтриметоксисиланом проходит быстрее, чем с 3-N-(2-аминоэтил)аминопропилтриметоксисиланом, несмотря на присутствие двух аминогрупп в диамине, что обусловлено, по-видимому, стерическими затруднениями.

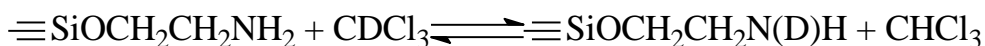
Диспропорционирование тетраметоксисилана с силанами общей формулы $\text{RSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{R}')_3$, где $\text{R} = \text{Vi}, \text{Me}$, $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$; $\text{R} = \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3-$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$, $\text{R}' = \text{H}$ можно представить следующим образом:



Сравнение реакционной способности органо-трис-(2-аминоэтоксид)силанов при диспропорционировании с тетраметоксисиланом, полученное с помощью спектроскопии ЯМР ^{29}Si , показало, что соотношение начальных скоростей расходования $W_{\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3} : W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3} : W_{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3} : W_{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3} : W_{\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3} : W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3} : W_{\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3} \approx 21.0 : 17.1 : 5.9 : 3.0 : 2.3 : 1.6 : 1.1 : 1$; скорости расходования ТМОС в данных реакциях соответственно: 22.5 : 16.3 : 3.3 : 1.4 : 1.7 : 2.3 : 1 : 10.2. Во всех случаях в реакции диспропорционирования быстрее расходуется аминсодержащий силан.

Во всех системах были рассчитаны константы равновесия и определен ряд активности полученных алкоксисиланов, из которого видно, что их реакционная способность увеличивается при переходе от метилсиланов к винилсиланам, а также при уменьшении алкильного заместителя у атома азота.

Также было обнаружено, что 2-аминоэтоксидсиланы, в отличие от их аналогов с вторичной аминсодержащей группой, вступают в реакцию обмена протона группы $-\text{NH}_2$ на дейтерий дейтерохлороформа:



В спектрах ЯМР ^1H появляется хлороформ (δ 7.27 м.д.) и снижается интегральная интенсивность сигнала протонов аминсодержащей группы, (δ 0.97 м.д.) при этом суммарная интегральная интенсивность этих сигналов остается постоянной.

2.1. Изучение реакционной способности органо(алкиламиноэтокси)-силанов при взаимодействии с триметилсиланолом

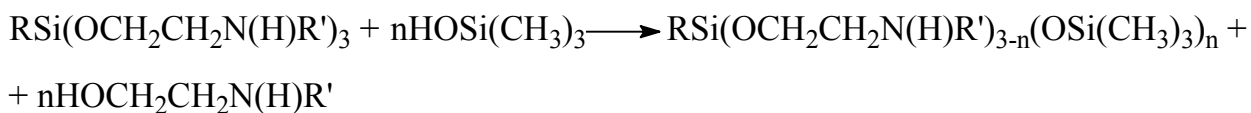
Взаимодействие органо(алкиламиноэтокси)силанов с гидроксилсодержащими соединениями (спиртами, силанолами, силоксанолами) открывает возможность для синтеза новых соединений, а также моделирует ряд процессов, происходящих при использовании органо(алкиламиноэтокси)силанов в качестве сшивающих реагентов в реакциях с органосилоксанолами.

В настоящей части работы исследовалась реакционная способность органо(алкиламиноэтокси)силанов – $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ (XIV), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVII), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_3$ (XVIII), $\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XIX), $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_3$ (XX) – при взаимодействии с триметилсиланолом (ТМС). Триметилсиланол был выбран в качестве модельного соединения потому, что он является монофункциональным соединением и имеет достаточно низкую температуру кипения, что удобно для исследования реакции силанолов с органо(алкиламиноэтокси)силанами методом ГЖХ.

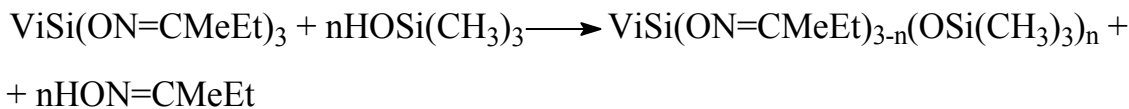
Реакционную способность органо(алкиламиноэтокси)силанов при взаимодействии с триметилсиланолом сравнивали с винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном, который является стандартным сшивающим агентом при производстве однокомпонентных герметиков.

Реакции проводили при различных мольных соотношениях органо(алкиламиноэтокси)силан : ТМС в отсутствие катализатора при комнатной температуре. Контроль за ходом реакции осуществляли по расходованию ТМС и образованию соответствующего аминспирта методом ГЖХ.

Взаимодействие органо(алкиламиноэтокси)силанов и винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силана с ТМС протекает по следующим схемам:



R = CH₃, CH₂=CH; R' = H, CH₃, C₂H₅; n = 1,2,3.



где n = 1, 2, 3.

На рис.4 приведены кривые изменения концентрации ТМС в реакционной смеси во времени. В табл. 2 указаны константы скорости реакции в начальный момент времени при взаимодействии ТМС с органо(алкиламиноэтоксид)силанами и винилоксиматом при различных соотношениях молярных концентраций исходных реагентов.

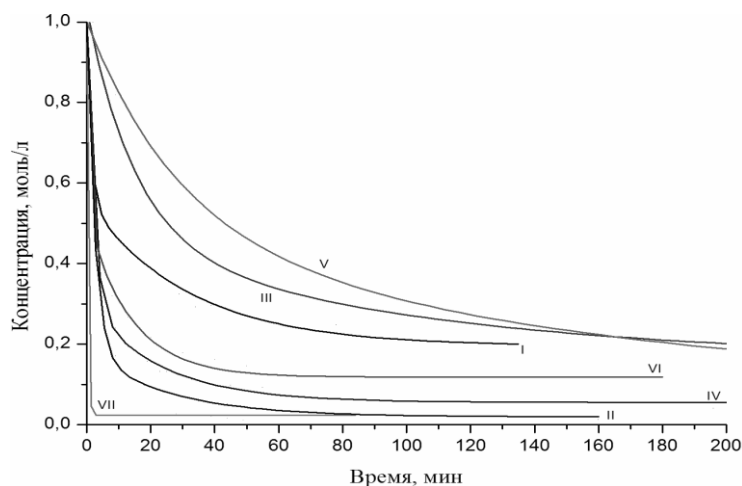


Рис.4. Изменение концентрации триметилсиланола во времени при конденсации с органо(алкиламиноэтоксид)силанами и винилоксиматом при эквимольном соотношении. **1** – MeSi(OCH₂CH₂NH₂)₃, **2** – ViSi(OCH₂CH₂NH₂)₃, **3** – MeSi(OCH₂CH₂NHMe)₃, **4** – ViSi(OCH₂CH₂NHMe)₃, **5** – MeSi(OCH₂CH₂NHEt)₃, **6** – ViSi(OCH₂CH₂NHEt)₃, **7** – ViSi(ON=C(Et)Me)₃.

Таблица 2.

Константы скорости реакции в начальный момент времени при взаимодействии триметилсиланола с органо(алкиламиноэтоксид)силанами и винилоксиматом

Соединение	$k \times 10^{-3}$, л/моль×мин
MeSi(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	44.4
MeSi(OCH ₂ CH ₂ NHMe) ₃	10.3
MeSi(OCH ₂ CH ₂ NHEt) ₃	5.6
ViSi(OCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	111.2
ViSi(OCH ₂ CH ₂ NHMe) ₃	109.1
ViSi(OCH ₂ CH ₂ NHEt) ₃	39.1
ViSi(ON=C(Et)Me) ₃	1101.7

Из рис.4 и табл.2 видно, что за 150 минут быстрее всего триметилсиланол расходуется в реакции с винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силаном, что свидетельствует о наибольшей активности последнего, а реакционная способность органо(алкиламиноэтоксид)силанов увеличивается при переходе от метилсиланов к винилсиланам, а также при уменьшении алкильного заместителя у атома азота.

Изучение реакции конденсации органо-трис-(алкиламиноэтоксид)силанов и винилоксимата с ТМС при различных мольных соотношениях реагентов показало, что она имеет ступенчатый характер. Причем, реакционная способность алкиламиноалкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы вследствие резкого уменьшения реакционной способности оставшихся алкиламиноалкоксигрупп.

Сделанное предположение о ступенчатом характере реакции конденсации органо(алкиламиноэтоксид)силанов и винилоксимата с ТМС подтверждается данными ЯМР – спектроскопии. Так, при конденсации метил-трис-(2-метиламиноэтоксид)силана с триметилсиланолом при эквимольном соотношении реагентов конечная реакционная смесь содержала в основном продукт монозамещения.

Были выделены и охарактеризованы продукты частичного замещения аминоалкоксигрупп на триметилсилоксигруппы.

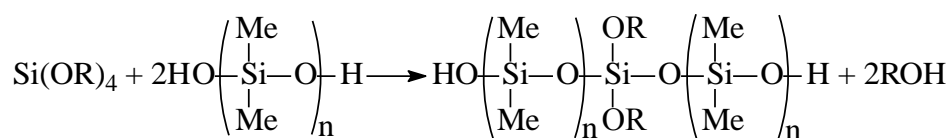
Таблица 3.

Физические характеристики продуктов реакции конденсации органо(алкиламиноэтоксид)силанов и винил-трис-(метилэтилкетоксимо)силана с триметилсиланолом.

Соединение	$t_k, ^\circ\text{C}$ (мм рт. ст.)	n_D^{25}
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_2(\text{OSiMe}_3)$	93 (2.5)	1.4262
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})(\text{OSiMe}_3)_2$	90 (2.5)	1.4148
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})_2(\text{OSiMe}_3)$	85 (2.5)	1.4230
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me})(\text{OSiMe}_3)_2$	82 (2.5)	1.4085
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_2(\text{OSiMe}_3)$	111 (3)	1.4273
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})(\text{OSiMe}_3)_2$	85 (3)	1.4123
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})_2(\text{OSiMe}_3)$	95 (2.5)	1.4201
$\text{MeSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Et})(\text{OSiMe}_3)_2$	69 (2)	1.4036
$\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{Et})_2(\text{OSiMe}_3)$	138 ÷ 140 (16)	1.4353
$\text{ViSi}(\text{ON}=\text{C}(\text{Me})\text{Et})(\text{OSiMe}_3)_2$	77 (2.5)	1.4138

2.2. Изучение реакционной способности органоалкоксисиланов и ор-гано(алкиламиноэтокси)силанов при взаимодействии с силоксанолами

Исследована реакционная способность тетракис-(2-аминоэтокси)силана (XII), тетракис-(2-метоксиэтокси)силана (VIII), тетракис-(2-этоксиэтокси)силана (IV) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) при взаимодействии с низкомолекулярным полидиметилсилоксановым каучуком с концевыми гидроксильными группами – α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном (СКТН-1) с содержанием гидроксильных групп – 1.4%.

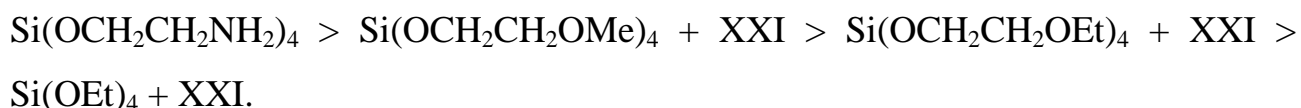


где R = Et, EtOCH₂CH₂-, MeOCH₂CH₂-, NH₂CH₂CH₂-

Реакцию проводили при мольном соотношении СКТН-1 : сшивающий агент – 2:1, обеспечивающим образование сшитого продукта. При взаимодействии соединения XII с СКТН-1 наблюдается быстрое нарастание вязкости от 96 до 11600 мПа·с и более, до образования геля. Это может быть обусловлено высокой реакционной способностью связи Si-O соединения XII и каталитическим действием аминогруппы. При использовании соединений VIII, IV и ТЭОС в течение 4 часов нарастание вязкости не наблюдалось, поэтому в данные системы был введен α,ω -бис(2-аминоэтокси)олигодиметилсилоксан - H₂NCH₂CH₂[OSiMe₂]₁₃OCH₂CH₂NH₂) (XXI) в количестве 5.6% мол., который может быть удлинителем цепи и оказывать каталитическое действие за счет 2-аминоэтоксигрупп.

Через 40 мин после начала взаимодействия СКТН-1 с сшивающими системами на основе IV, VIII и ТЭОС значения вязкости увеличились на 52% (226 мПа·с), 460% (2029 мПа·с) и 29% (96 мПа·с) соответственно. При взаимодействии СКТН-1 с системой VIII + XXI в течение 3 часов наблюдается гелеобразование.

Реакционная способность сшивающих систем убывает в ряду:



Использование в качестве катализатора соединения XXI позволяет ускорить процесс взаимодействия тетрафункциональных сшивающих агентов с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксанами. Смесь продуктов VIII и XXI может быть использована в качестве сшивающей системы. Смеси продуктов IV с XXI и ТЭОС с XXI не могут быть использованы в качестве сшивающих систем, так как не обеспечивают образования сшитых продуктов в течение длительного времени.

Более эффективным катализатором, чем соединение XXI, оказался дибутылдикаприлататолова (ДБДКО). При использовании 0.5% масс. ДБДКО происходит быстрое нарастание вязкости вплоть до образования геля (1 – 3 часа) при взаимодействии СКТН-1 с соединениями IV, VIII и ТЭОС.

Наряду с соединениями IV, VIII была изучена реакционная способность продуктов частичного замещения этоксигрупп тетраэтоксисилана на 2-метоксиэтокси- и 2-этоксиэтоксигруппы: $(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ (V), $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$ (VI), $\text{EtOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$ (VII), $(\text{EtO})_3\text{SiOCH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$ (I), $(\text{EtO})_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_2$ (II) и $\text{EtOSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OEt})_3$ (III).

Все дальнейшие исследования по изучению реакционной способности соединений I ÷ VIII и ТЭОС в качестве структурирующих агентов проводили с использованием наполненных композиций, состоящих из СКТН-А с содержанием гидроксильных групп 0.34%, белой сажи БС-50, полидиметилсилоксановой жидкости ПМС-200. Содержание ДБДКО в компаунде варьировалось от 0.02 до 0.58% масс., содержание тетрафункционального агента – 0.002 моля на 10 г компаунда. Мольное соотношение СКТН-А : $\text{Si}(\text{OEt})_n(\text{OR})_{4-n} = 1 : 3$.

По мере замещения этокси групп на 2-этоксиэтокси- и 2-метоксиэтокси- группы активность отверждающей системы значительно возрастает. Так, для достижения времени жизни 50 мин необходимое содержание оловоорганического катализатора в компаунде составляет 0.57% масс. для тетраэтоксисилана, 0.08% масс. для соединения I, 0.05% масс. для V, 0.04% масс. для IV и 0.03% масс. для VIII.

На основе продуктов частичного и полного замещения этокси групп тетраэтоксисилана на 2-метоксиэтокси- и 2-этоксиэтокси группы были получены сшивающие системы, позволяющие получать вулканизаты с удовлетворительными физико-механическими свойствами. При этом содержание оловоорганического катализатора можно снизить до 14 раз при использовании (2-этоксиэтокси)силанов и до 29 раз при использовании (2-метоксиэтокси)силанов, что является очень важным фактором с точки зрения снижения токсичности исходных материалов и изделий из двухкомпонентных компаундов.

На основе $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ была приготовлена сшивающая система для силиконового компаунда марки Пентэласт-711, в которой винил-трис-(2-аминоэтокси)силан заменил стандартный катализатор – АГМ-9. Физико-механические характеристики вулканизатов, полученных с использованием в качестве катализатора винил-трис-(2-аминоэтокси)силана имеют показатель прочности на разрыв почти в полтора раза выше, чем вулканизаты, полученные с использованием АГМ-9, а также превосходят их по относительному удлинению (табл. 4).

Таблица 4.

Физико-механические характеристики вулканизатов.

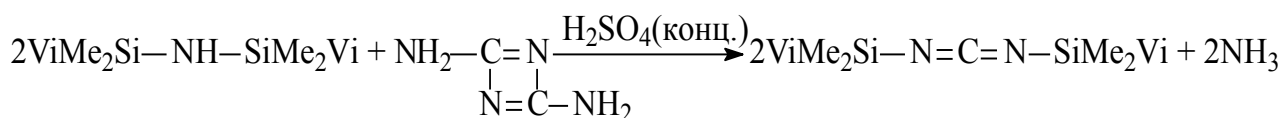
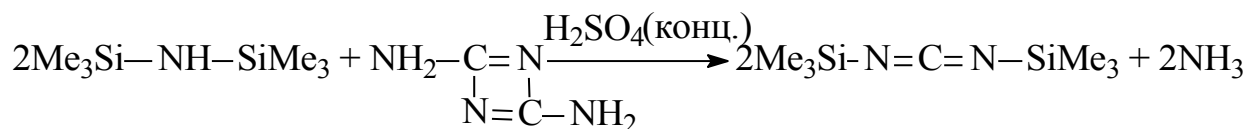
Катализатор	Прочность на разрыв, кг/см ²	Удлинение, %
АГМ-9	24.4	145
$\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$	32.8	155

Были проведены испытания тетра(2-аминоэтокси)силана в качестве сшивающего агента в рецептурах однокомпонентных силиконовых клеях-

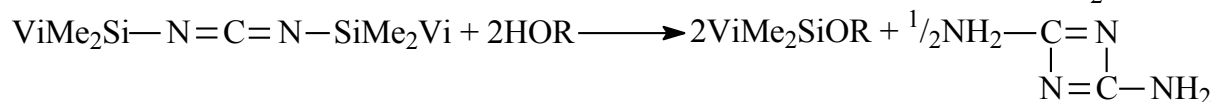
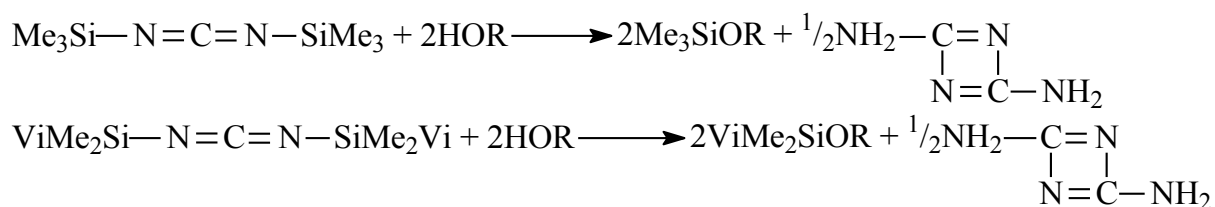
герметиках. Показано, что использование данного соединения значительно повышает скорость вулканизации. Для ряда образцов время образования поверхностной пленки составляло 3-5 мин. Тетра(2-аминоэтокси)силан был использован в рецептуре клея-герметика Пентэласт 1100М вместо тетра(метилэтилкетоксимо)силана. В отличие от тетра(метилэтилкетоксимо)силана, являющегося твердым соединением, тетра(2-аминоэтокси)силан при нормальных условиях является жидкостью и более удобен в применении. Полученные положительные результаты подтверждают возможность такой замены.

3. Синтез бис(триорганосилил)карбодиимидов и изучение их реакционной способности при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями

Взаимодействием соответствующего органодисилазана с дициандиамидом в присутствии катализатора - H_2SO_4 (конц.) были синтезированы бис(триметилсилил)карбодиимид (XXII) и бис(винилдиметилсилил)карбодиимид (XXIII):



Реакционную способность полученных бис(триорганосилил)карбодиимидов сравнивали со стандартным силилирующим агентом, гексаметилдисилазаном (ГМДСз), при взаимодействии их со спиртами.



где R = Me_3Si- , $изо-C_3H_7$

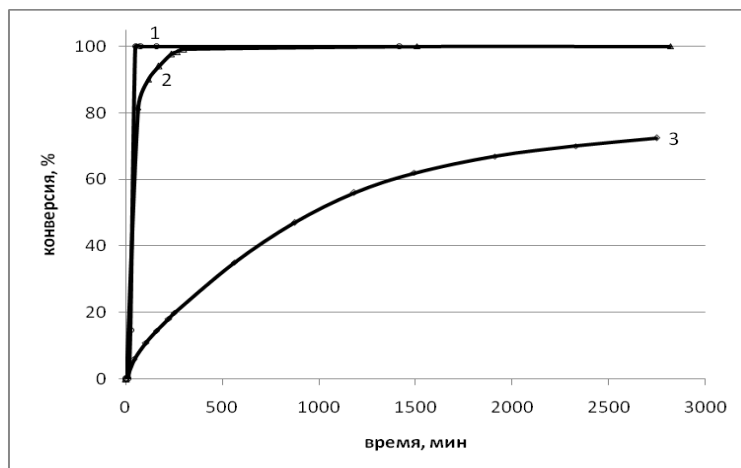


Рис. 5. Зависимость конверсии бис(триорганосилил)карбодиимидов и гексаметилдисилазана от времени протекания реакции при взаимодействии с триметилсиланолом в равнофункциональных соотношениях при комнатной температуре. Кривая 1 – $\text{ViMe}_2\text{Si-N=C=N-SiMe}_2\text{Vi}$, 2 – $\text{Me}_3\text{Si-N=C=N-SiMe}_3$, 3 – $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$.

Так, через 52 мин после начала реакции бис(триорганосилил)карбодиимидов и гексаметилдисилазана с триметилсиланолом конверсия соединения ГМДСз составляла 7%, ХХII - 70%, а ХХIII - 100% (рис.5).

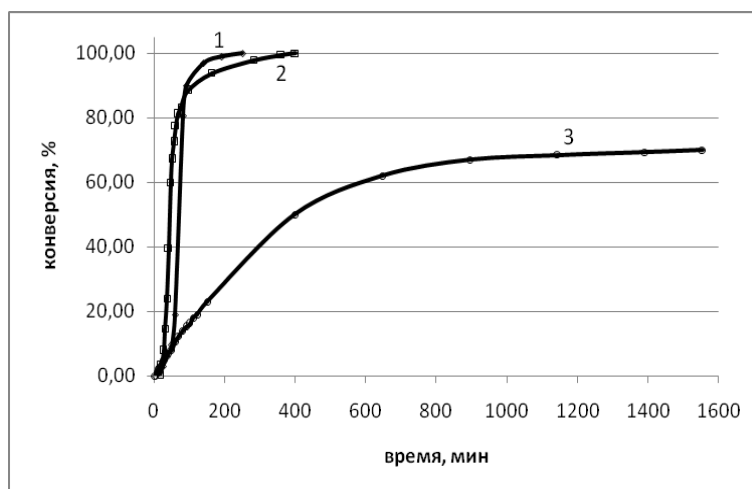
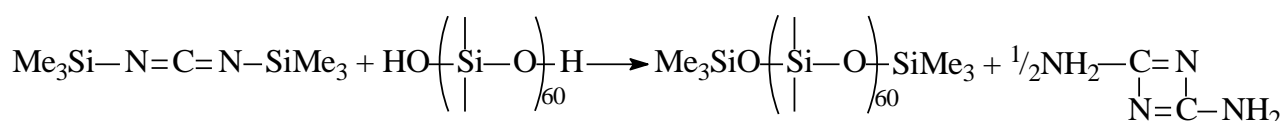


Рис.6. Зависимость конверсии изопропанола от времени протекания реакции при взаимодействии с бис(триорганосилил)карбодиимидами и гексаметилдисилазаном при комнатной температуре. Кривая 1 – с $\text{ViMe}_2\text{Si-N=C=N-SiMe}_2\text{Vi}$, 2 – с $\text{Me}_3\text{Si-N=C=N-SiMe}_3$, 3 – с $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$.

При взаимодействии с изопропиловым спиртом наиболее реакционноспособным оказался также бис(винилдиметилсилил)карбодиимид, а наименее – гексаметилдисилазан. Так, из рис.6 видно, что через 190 мин после начала реакции бис(триорганосилил)карбодиимидов и ГМДСз с изопропиловым спиртом

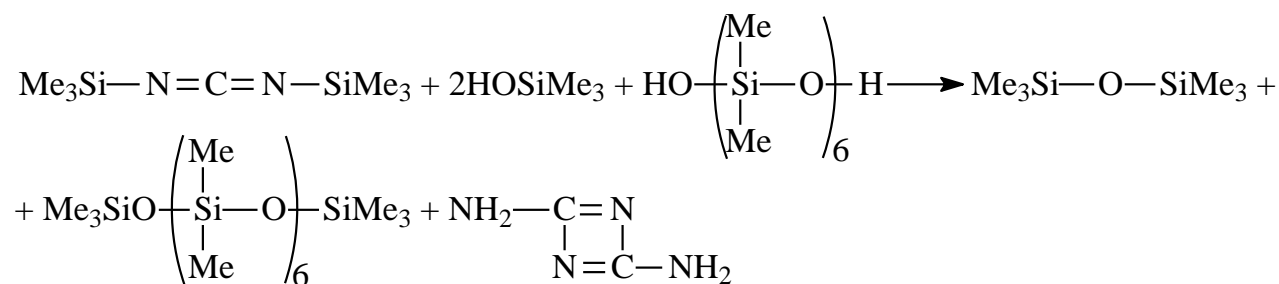
конверсия изопропанола в случае с гексаметилдисилазаном составляет - 21%, с бис(триметилсилил)карбодиимидом - 97%, а с бис(винилдиметилсилил)карбодиимидом - 100%.

Так как бис(триорганосилил)карбодиимиды показали себя в реакции силилирования со спиртами более реакционноспособными, по сравнению с гексаметилдисилазаном, то было решено провести реакцию силилирования α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксана бис(триметилсилил)карбодиимидом по уравнению:



Реакционную смесь выдерживали 4 ч при 100°C. Продукты реакции были исследованы методом ГЖХ и ЯМР ^{29}Si и ^1H . Конечными продуктами реакции были α,ω -бис(триметилсилокси)олигодиметилсилоксан и дициандиамид.

Была проведена конкурирующая реакция бис(триметилсилил)карбодиимида (взят в недостатке) с α,ω -дигидроксиолигодиметилсилоксаном и триметилсиланолом по следующему уравнению:



Через сутки конверсия бис(триметилсилил)карбодиимида составляла 100%, триметилсиланола – 20%, а олигосилоксана – 80%. Скорость взаимодействия бис(триметилсилил)карбодиимида с триметилсиланолом в 7.2 меньше скорости взаимодействия бис(триметилсилил)карбодиимида с олигосилоксаном.

Таким образом, бис(триорганосилил)карбодиимиды могут быть использованы для получения олигосилоксанов с активными концевыми группами, значительно упростив при этом технологию их синтеза.

В ходе исследования было обнаружено, что при взаимодействии с гидроксилсодержащими соединениями бис(триметилсилил)карбодиимид вступает в реакцию после того, как прореагирует часть гексаметилдисилазана, присутствующего в нем в виде примеси. В связи с этим нами была проведена конкурирующая реакция бис(триметилсилил)карбодиимида и ГМДСз с триметилсиланолом. Реагенты брали в соотношении: 1 моль/л : 1 моль/л : 4 моль/л соответственно.

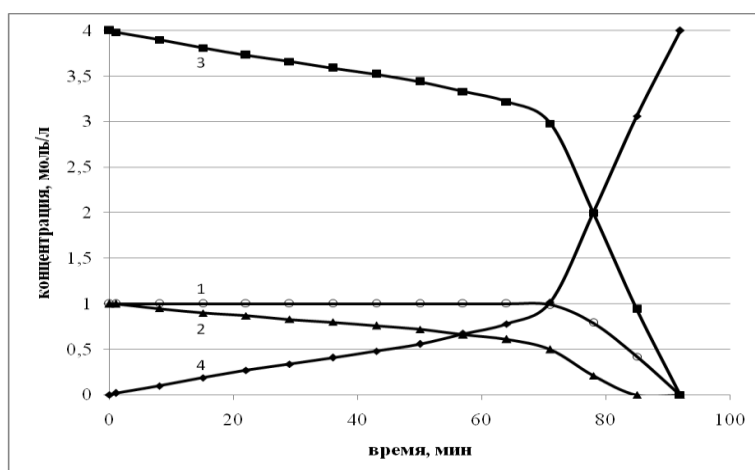


Рис. 7. Зависимость концентрации бис(триметилсилил)карбодиимида, гексаметилдисилазана, гексаметилдисилоксана и триметилсиланолола от времени при взаимодействии бис(триметилсилил)карбодиимида и гексаметилдисилазана с триметилсиланолом при комнатной температуре и мольном соотношении: 1 : 1 : 4 соответственно. Кривая 1 – $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{C}=\text{N-SiMe}_3$, 2 – $\text{Me}_3\text{Si-NH-SiMe}_3$, 3 – HOSiMe_3 , 4 – $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$.

Из рис. 7 видно, что бис(триметилсилил)карбодиимид начинает взаимодействовать с триметилсиланолом только через 70 мин, после того, как конверсия гексаметилдисилазана достигает 50%. И полностью реагирует за 20 мин.

Несмотря на то, что первым в реакцию с триметилсиланолом вступает ГМДСз, скорость расходования карбодиимида почти на порядок выше скорости расходования гексаметилдисилазана. Соотношение констант скоростей расходования карбодиимида и гексаметилдисилазана в конкурирующей реакции 9.6,

а при раздельном взаимодействии гексаметилдисилазана и карбодиимида с триметилсиланолом это соотношение равно 15.4.

По-видимому, ингибирующее действие гексаметилдисилазана обусловлено образованием промежуточного комплекса бис(триметилсилил)карбодиимид – гексаметилдисилазан. При взаимодействии этого комплекса с триметилсиланолом в первую очередь реагирует гексаметилдисилазан, а бис(триметилсилил)карбодиимид вступает в реакцию с триметилсиланолом после расходования большей части гексаметилдисилазана.

Выводы

1. Проведены систематические исследования и выявлены основные закономерности реакций переэтерификации и диспропорционирования, протекающих при взаимодействии органоалкоксисиланов с моноэфирами этиленгликоля и аминспиртами.
2. Показано, что переэтерификация алкоксисиланов моноэфирами этиленгликоля протекает только в присутствии катализатора, а аминспиртами – в отсутствие катализатора.
3. Установлено, что переэтерификация алкоксисиланов моноэфирами этиленгликоля позволяет получить индивидуальные продукты с любой степенью замещения алкоксигрупп на алкилцеллозольвные, в то время как с аминспиртами протекают реакции диспропорционирования с образованием смеси продуктов. Скорость диспропорционирования увеличивается с уменьшением размеров заместителей у атома кремния и азота.
4. Впервые обнаружено, что в растворах (2-аминоэтокси)силанов в дейтерохлороформе имеет место обмен протона группы $-NH_2$ на дейтерий с образованием хлороформа, а в смесях (2-алкиламиноэтокси)силанов с дейтерохлороформом такого обмена не происходит.
5. На примере модельной реакции органо-трис-(2-алкиламиноэтокси)силанов с триметилсиланолом впервые показано, что гетерофункциональная конденсация протекает без катализатора и реакционная способность алкиламино-

алкоксигрупп уменьшается на порядок и более по мере замещения их на триметилсилоксигруппы.

6. Показано, что структурирующие системы на основе (алкилцеллозольвокси)силанов позволяют более чем на порядок снизить содержание оловоорганического катализатора и тем самым снизить токсичность вулканизатов.
7. Впервые предложено использовать (2-алкиламиноэтоксид)силаны в качестве бескатализаторных структурирующих агентов для жидких силоксановых каучуков.
8. Обнаружено, что бис(винилдиметилсилил)карбодиимид и бис(триметилсилил)карбодиимид, как силилирующие агенты, на порядок активнее чем гексаметилдисилазан и могут быть использованы в качестве эффективных блокираторов концевых функциональных групп олигомерных силоксандиолов.
9. На производственной базе ООО «ПЕНТА-91» выпущена опытная партия тетра(2-этоксид)силана в количестве 300 кг. На основе тетра(2-этоксид)силана получен катализатор ускоренного действия и со значительно сниженным содержанием оловоорганического соединения № 18П(У) (ТУ 2436-015-40245042-01 изм. 1-3), праймер «Подслой П-16» (ТУ 0258-168-40245042-2006), катализатор САП, вошедший в рецептуру клея-герметика нейтрального типа Эластосил 137-352 марки А-3.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Боев В.В., Ковязин В.А., Копылов В.М., Сокольская И.Б. Исследование реакции диспропорционирования между аминоэтоксидсиланами и алкоксидсиланами // Международная конференция по химической технологии ХТ'07.– Москва, 2007. – том 3, С.206-207.
2. Ковязин В.А., Боев В.В., Копылов В.М., Сокольская И.Б. Взаимодействие органоалкоксидсиланов с этаноламином и диспропорционирование продуктов переэтерификации. // Журнал общей химии. 2008. Т. 78. Вып. 2. С. 236-243.

3. Боев В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б., Астапов Б.А. Изучение реакционной способности тетраалкоксисиланов при взаимодействии с силоксанолами. // Каучук и резина. 2009. №3. С. 29-32.

4. Боев В.В., Копылов В.М., Ковязин В.А., Сокольская И.Б. Изучение реакционной способности тетраалкоксисиланов при взаимодействии с силоксанолами. // X Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров «ОЛИГОМЕРЫ – 2009».– Волгоград, 2009. – С.49.