

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Салихов Тимур Ринатович**

**СИНТЕЗ 1-АЗА-2-СИЛАЦИКЛОПЕНТАНОВ, АМИНОСИЛОКСАНОВ И  
ПОЛИСИЛОКСАНМОЧЕВИН НА ИХ ОСНОВЕ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор В.М. Копылов

**Москва – 2015 год**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Кремнийорганические амины, синтез и свойства.....	8
1.1.1 Синтез кремнийорганических аминов по реакции восстановления.....	9
1.1.2 Литий- и магнийорганические методы синтеза кремнийорганических аминов.....	9
1.1.3 Замещение атома галогена на аминогруппу в алкилгалогенидсиланах и алкилгалогенидсилоксанах.....	10
1.1.4 Гидросилилирование ненасыщенных аминов.....	11
1.1.5 Присоединение аминоалкилалкоксисиланов к $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксанам.....	17
1.1.6 Присоединение циклических азасиланов к $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксанам.....	20
1.2 Триметилсилилирование органических и кремнийорганических аминов.....	21
1.3 Циклические азасиланы, синтез и свойства.....	26
1.4 Сегментированные полиуретаны и полимочевины.....	30
1.4.1 Реакции образования уретанов, мочевины и сопровождающие их побочные химические процессы.....	32
1.4.2 Синтез полисилоксанмочевины и полисилоксануретанов.....	35
1.4.3 Исследование водородных связей в сегментированных полиуретанах и полимочевинах.....	41
1.4.4 Морфология, физико-химические и физико-механические свойства сегментированных полиуретанов и полимочевины.....	49
2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	63
2.1 Синтез мономерных кремнийорганических аминов и 1-аза-2-силациклопентанов.....	63

2.1.1 Синтез 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана.....	63
2.1.2 Синтез низкомолекулярных (3-аминопропил)силоксанов.....	68
2.1.3 Синтез N-триметилсилилированных производных циклических 1-аза-2-силациклопентанов.....	72
2.2 Синтез олигодиметилсилоксанов, содержащих 3-аминопропильные группы.....	88
2.2.1 Синтез $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов.....	88
2.2.2 Синтез аминифункциональных олигодиметилсилоксанов силанолизом силанов и дисилоксанов, содержащих метокси- и 3- аминопропильную группы.....	93
2.2.3 Синтез олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами на основе производных 1-аза-2-силациклопентанов.....	103
2.3 Синтез и исследование свойств модельных мочевинок.....	108
2.4 Синтез и исследование свойств полисилоксанмочевинок.....	115
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	133
3.1. Характеристика исходных соединений.....	133
3.2. Методики синтеза.....	135
3.3. Методы исследования.....	147
ВЫВОДЫ.....	151
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154
Приложение 1.....	172
Приложение 2.....	173

## ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические соединения, содержащие одну или несколько аминоалкильных групп  $\text{Si-R-NH}_2$ , где R углеводородный фрагмент (КОА), нашли широкое практическое применение. КОА сочетают в себе свойства органических аминов и кремнийорганических соединений. Высокая реакционная способность аминогрупп в многочисленных реакциях с другими классами органических соединений определила широкое распространение КОА в синтезе как органических, так и элементоорганических поликонденсационных полимеров. При наличии в КОА других кремнийфункциональных групп (алкокси, кремнийгидридные, аминосилильные и др.) или реакционноспособных связей у атома кремния ( $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{Si-N-Si}$  и др.), синтетические возможности КОА существенно расширяются. В связи с двойственной природой КОА находят исключительно широкое применение для синтеза существующих и новых промоторов адгезии – оснований Шиффа (латентные отвердители для эпоксидных смол), отвердителей эпоксидных смол, аминоакрилатных соединений, изоцианатов.

Так КОА успешно используют в синтезе MS – смол, мочевиносилоксановых и уретансилоксановых блок–сополимеров с рядом ценных свойств: высокая прочность, теплостойкость и адгезия к различным материалам, биологическая инертность, которые эффективно применяют в качестве клеев, модификаторов полимеров, газоразделительных мембран и компонентов медицинских материалов. Основными реагентами для синтеза полисилоксанмочевин и полисилоксануретанмочевин являются полиорганосилоксаны с концевыми аминоалкильными группами и диизоцианаты. Однако существенным препятствием для широкого использования этих полимеров является их ограниченная доступность и высокая стоимость.

В связи с перспективностью использования полисилоксанмочевин и полисилоксануретанмочевин, актуальной задачей является поиск новых методов синтеза олигоорганосилоксанов с концевыми аминоалкильными группами у атома

кремния и гибридных полимерных продуктов различного состава и строения на их основе.

**Цель настоящей диссертации:** Разработка методов синтеза азотсодержащих кремнийорганических мономеров, олигодиметилсилоксанов с различным расположением 3-аминопропильных групп в силоксановой цепи и полисилоксанмочевин на их основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было:

- синтезировать триметилсилильные производные аллиламина в присутствии различных катализаторов триметилсилилирования;
- получение новых 1-аза-2-силациклопентанов с различными заместителями у асимметрического атома кремния, исследование их структуры и химических свойств;
- разработать методы синтеза олигомерных диметилсилоксанов с различными заместителями у концевых атомов кремния, связанного с 3-аминопропильной группой;
- получение сегментированных полисилоксанмочевин и исследование зависимости их морфологии от структуры исходных олигомерных аминосилоксанов.

**Научная новизна.** Установлена возможность использования сшитого сульфокатионита КУ-23 в качестве катализатора триметилсилилирования аллиламина гексаметилдисилазаном и диспропорционирования N-триметилсилаллиламина.

Действием гексаметилдисилазана на (3-аминопропил)алкоксисиланы и (3-аминопропил)алкоксидисилоксаны в присутствии катализатора КУ-23 синтезированы, выделены в индивидуальном состоянии и охарактеризованы новые 1-аза-2-силациклопентаны с метильными, метокси- и триметилсилокси-группами у атома кремния в гетероцикле. Обнаружено влияние асимметрического центра и природы заместителей у атома кремния на характер расщепления сигналов в спектрах ЯМР<sup>1</sup>H геминальных протонов в цикле. Установлено, что 1-

аза-2-силациклопентаны, содержащие  $\text{OCH}_3$  – и  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  – группы у асимметрического атома кремния, способны вступать в реакцию каталитической перегруппировки в присутствии нуклеофильных реагентов с выделением триметилметоксисилана и образованием ранее неопisanного 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана).

Синтезированы и охарактеризованы ранее неописанные олигодиметилсилоксаны с триметилсилоксигруппами у атомов кремния, связанных с концевыми 3-аминопропильными группами, а также олигодиметилсилоксаны с концевыми 1-аза-2-силациклопентановыми группировками.

Реакцией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата с (3-аминопропил)-метоксисиланами и низкомолекулярными (3-аминопропил)силоксанами с различным содержанием метокси- и триметилсилоксигрупп синтезирован ряд новых модельных мочеви́н, для которых установлена независимость характера и степени водородного связывания между N-H и C=O группами от структуры кремнийорганического амина, а также увеличение температуры стеклования мочеви́н с увеличением числа триметилсилоксигрупп.

Синтезированы сегментированные полисилоксанмочевины с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у концевых атомов кремния силоксановых блоков. Обнаружено, что в полисилоксанмочеви́нах с триметилсилоксигруппами степень микрофазового разделения наибольшая, а их прочность при растяжении наименьшая.

**Практическая значимость работы.** Предварительные испытания синтезированных полисилоксанмочеви́н, проведенные ООО «Пента Мед» (г. Москва), показали возможность их использования в качестве компонентов жидкой аэрозольной повязки в регенеративной и реконструктивной медицине (приложение 1). Испытания, проведенные ООО «Пента-91» (г. Москва), показали перспективность использования полисилоксанмочеви́н в качестве клеев – расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях (приложение 2).

**Методология и методы исследования.** В настоящей работе использованы следующие методы исследований:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{29}\text{Si}$  ЯМР спектроскопия, ИК спектроскопия, гель-проникающая хроматография, газо-жидкостная хроматография, термомеханический анализ, дифференциально сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ и рентгеноструктурный анализ. Испытания образцов полисилоксанмочевин на прочность при растяжении проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Отдельные результаты диссертационной работы были доложены на XI Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров «Олигомеры-2013» (Ярославль, сентябрь 9–14, 2013), XII Андриановской конференции «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение» (Москва, Сентябрь 25–27, 2013).

По материалам диссертации опубликовано 5 печатных работ. Среди них статьи в научных журналах, рекомендованных ВАК и тезисы докладов на научных конференциях.

# 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В настоящем обзоре литературы рассмотрены основные методы синтеза, реакционная способность и свойства кремнийорганических аминов различного строения, циклических азасиланов, олигомерных аминоалкилсилоксанов и сегментированных полисилоксанмочевин на их основе, а также полиуретанов с различной природой мягких сегментов.

## 1.1 Кремнийорганические амины, синтез и свойства

В настоящее время существует несколько основных способов получения мономерных кремнийорганических аминов:

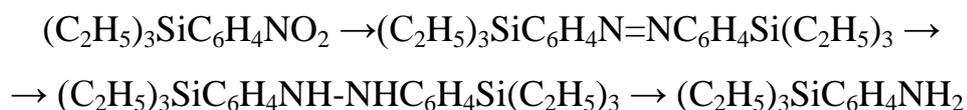
- восстановление кремнийорганических соединений, содержащих в органическом заместителе нитро- или нитрильную группы;
- литий- и магниорганический синтез с использованием кремнийфункциональных соединений;
- замещение атома галогена на аминогруппу в алкилгалогенидсиланах и алкилгалогенидсилоксанах;
- гидросилилирование ненасыщенных аминов.

Способы получения полиорганосилоксанов с аминоалкильными группами, наряду с перечисленными выше включают также:

- сополимеризацию аминоалкилалкоксисиланов, симметричных диаминдсилоксанов или короткоцепных  $\alpha,\omega$ -бис(аминоалкил)олигоорганосилоксанов с органоциклоксиланами;
- присоединение аминоалкилалкоксисиланов к  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксанам;
- присоединение циклических азасиланов к  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксанам.

### 1.1.1 Синтез кремнийорганических аминов по реакции восстановления

В 1935 г впервые была проведена реакция восстановления тетранитрофенилсилана водородом, образующимся в результате взаимодействия цинка с низшими карбоновыми кислотами. При этом в процессе реакции образуется большое число соединений и в том числе анилин [1, 2]. Протекание одной из побочных реакций – отщепление фенильной группы удалось предотвратить в щелочной среде в присутствии никелевого катализатора [3]:



Полученный кремнийсодержащий ароматический амин является неустойчивым соединением. В литературе описаны методы синтеза *n*- и *m*-аминофенилтриметилсиланов из *n*-триметилсилилбензоилхлорида и бензамида, соответственно [4, 5].

Широкое распространение в синтезе кремнийорганических аминов получила реакция восстановления соответствующих нитрилов по следующей схеме:



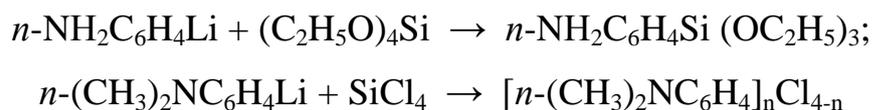
где 1.  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_4$ ,  $n = 2$  [6]; 2.  $\text{R}^1 = (-\text{CH}_2-)_m$ ,  $m = 2 - 5$  [7];

3.  $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1 = (-\text{CH}_2-)_m$  [8].

Восстановление проводили водородом в присутствии аммиака на катализаторах Ni, Co, Pt.

### 1.1.2 Литий- и магнийорганические методы синтеза кремнийорганических аминов

Суть данного метода заключается во взаимодействии металлоорганических ароматических аминов, галогенсодержащих третичных ароматических аминов с алкоксисиланам и хлорсиланами [9-14]:



или реакцией Вюрца [15]:



Эти методы не позволяют получать первичные и вторичные алифатические кремнийорганические амины.

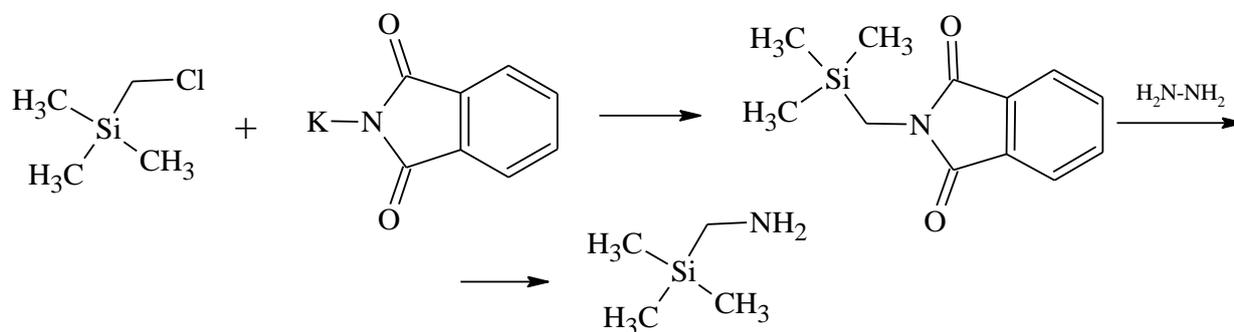
### 1.1.3 Замещение атома галогена на аминогруппу в алкилгалогенидсиланах и алкилгалогенидсилоксанах

Реакции N-алкилирования широко применяются в органической химии с целью получения аминов, аналогичным образом были получены и кремнийорганические амины по общей схеме [16]:

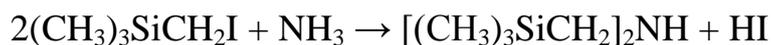


Где R = алкил-, арил-, алкоксигруппа; R<sup>1</sup> = H, алкил, арил.

Описан синтез аминометилтриметилсилана по реакции Габриеля [17]:



Взаимодействием аммиака и йодметилтриметилсилана был синтезирован бис(триметилсилилметил)амин по схеме:

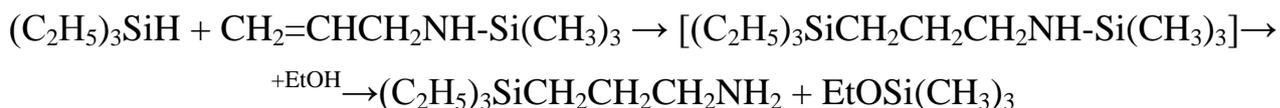


Взаимодействием аминов или аммиака с хлорметилалкоксисиланами получены N-замещенные аминометилалкоксисиланы [18, 19]. Исследована относительная реакционная способность хлора в хлорметилэтоксисиланах при этом скорость замещения атома хлора в хлорметилалкоксисиланах зависит от количества алкоксигрупп у атома кремния и от природы амина [20]. Наименее реакционный хлор оказался в хлорметилтриэтоксисилане.

#### 1.1.4 Гидросилилирование ненасыщенных аминов

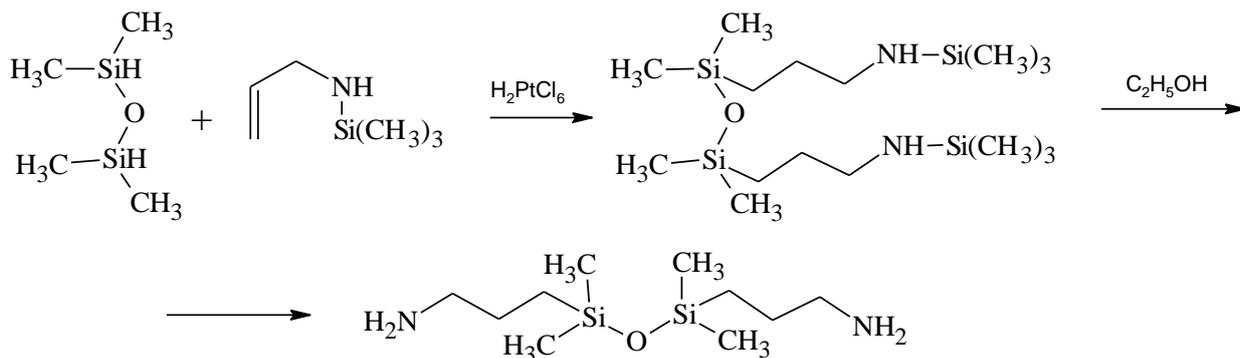
Реакция гидросилилирования в химии кремнийорганических соединений получила очень широкое распространение и часто является единственным методом получения в промышленности карбофункциональных силанов и силоксанов. Однако одни ненасыщенные соединения легко вступают в реакцию гидросилилирования, а другие весьма затруднительно с образованием побочных продуктов.

Основоположником исследования процесса гидросилилирования ненасыщенных аминов являлся Спайер, который, в частности показал трудности процесса гидросилилирования на катализаторе  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  первичных и вторичных аминов [21, 22]. Это связывают как с дезактивацией катализатора, так и с отщеплением атома водорода от гидридсиланов под действием аминов. Для решения этой проблемы предложено замещение атомов водорода аминогруппы на алкильные или триалкилсилильные группы [22]:



Промежуточный аддукт выделен не был, а выход целевого продукта составил 61 % [22]. Аналогичным образом по реакции гидросилилирования N,N-бис(триметилсилил)аллиламина получен (3-аминопропил)диметилэтоксисилан

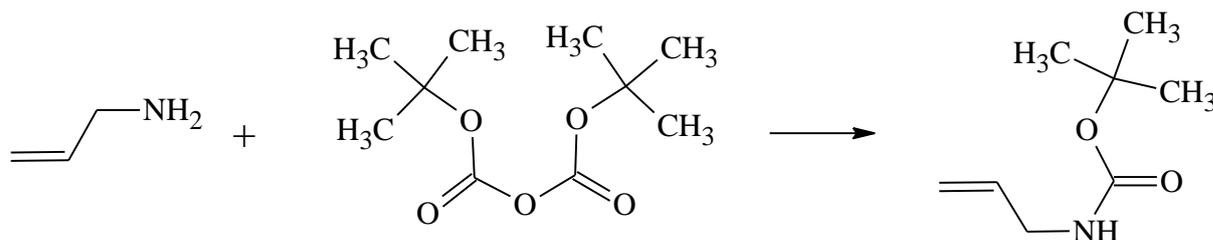
[23]. На основе гидридсилоксанов по реакции гидросилилирования получают кремнийорганические амины различного строения. Так, один из важнейших аминосодержащих кремнийорганических мономеров 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (БАПДС) получен гидросилилированием N-(триметилсилил)аллиламина тетраметилдисилоксаном [22, 24]:



Выход конечного продукта составил 78 %.

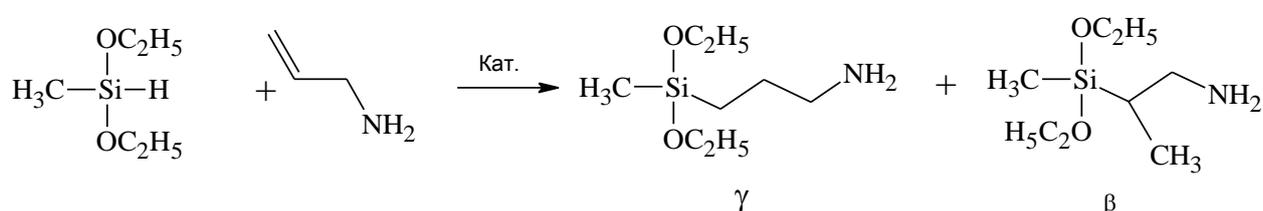
Синтез БАПДС путем гидросилилирования N,N-бис(триметилсилил)аллиламина диметилэтоксисилоксаном с последующим алкоголизом и гидролизом описан в патенте [23]. Стоит отметить, что выход продуктов гидросилилирования аллиламина гидридсиланами с алкильными заместителями выше в 2 – 3 раза, чем выход продуктов гидросилилирования с алкоксильными и фенильными группами [25].

С целью повышения эффективности гидросилилирования аллиламина полидиметилсилоксаном с концевыми Si-H группами в присутствии катализатора Карстеда, использовали t-BOC защиту аминогруппы:



Гидросилилированием *t*-ВОС производного аллиламина и последующей обработкой трифторуксусной кислотой получен  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)-олигодиметилсилоксан [26].

Сравнительно недавно было обнаружено, что при использовании  $\text{PtO}_2$  в качестве катализатора гидросилилирования аллиламина и других ненасыщенных аминов выход продуктов присоединения превышает 95 % [27]. Исследование проводили на примере метилдиэтоксисилана:



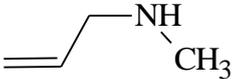
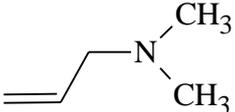
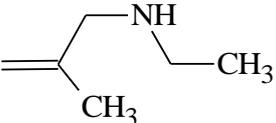
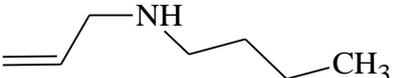
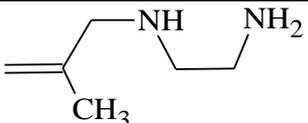
Результаты сравнения активности различных платиновых катализаторов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Гидросилилирование аллиламина с метилдиэтоксисилоном в присутствии различных катализаторов [27].

Катализатор	Время реакции, ч	Соотношение $\gamma/\beta$	Выход, %
$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в <i>i</i> -Pr	48	> 95/5	20-55
$\text{Pt}_2 \left[ \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{Si} \quad \text{O} \quad \text{Si} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \quad \text{C}=\text{C} \end{array} \right]_3$ Катализатор Карстеда	24	> 95/5	50
Pt/C (10 % Pt)	24	> 95/5	> 95
$\text{PtO}_2$ (83.69 % Pt)	24	> 95/5	> 95

PtO<sub>2</sub> проявляет высокую эффективность в сравнении с H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в реакциях гидросилилирования различных алкенаминов метилдиэтоксисиланом (таблица 1.2).

Таблица 1.2. PtO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в реакциях гидросилилирования алкенаминов метилдиэтоксисиланом в течение 24 ч [27 ].

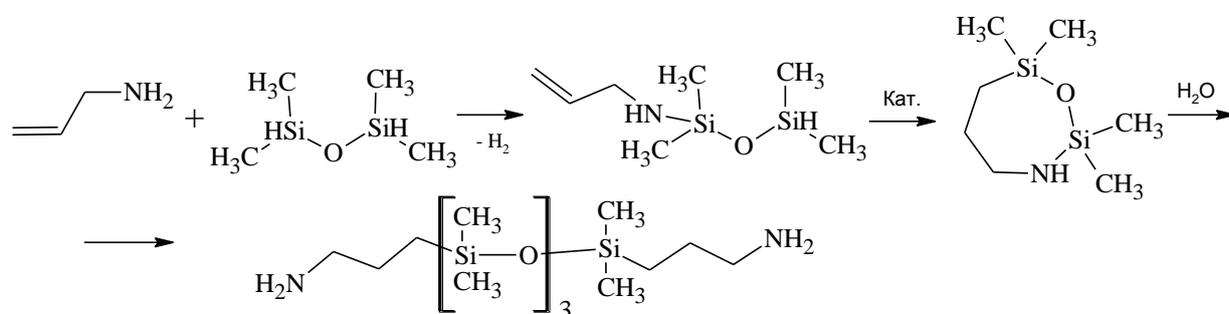
Алкенамин	PtO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> · 6H <sub>2</sub> O	
	Выход, %	γ/β	Выход, %	γ/β
	> 95	> 95/5	30	> 95/5
	> 95	44/56	0-30	> 95/5
	> 95	> 95/5	8-58	> 95/5
	> 95	> 95/5	60-85	> 95/5
	> 95	50/50	0	/
	0	/	0	/

Авторы отмечают еще одно преимущество PtO<sub>2</sub> перед H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O – легкость регенерации путем фильтрации.

(3-Аминопропил)триметоксисилан и (3-аминопропил)метилдиметоксисилан, без примесей β-изомеров получают гидросилилированием хлористого аллила соответствующим алкоксисиланом в присутствии платинового катализатора с последующей обработкой аммиаком [28].

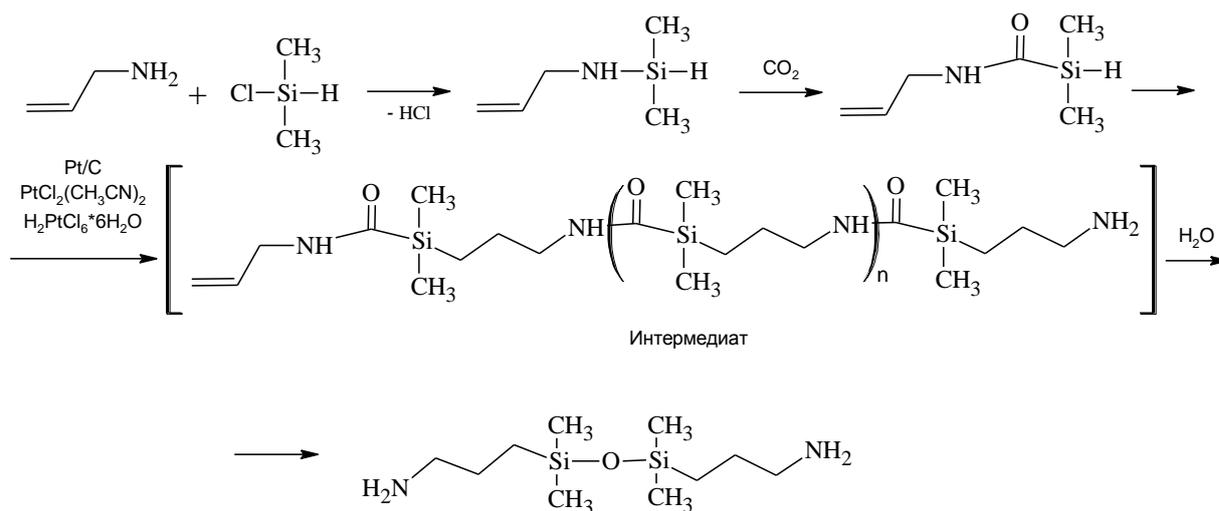
В патенте [29] описан метод синтеза 2,2,7,7-тетраметил-1-окса-3-аза-2,7-дисилагептана с выходом 95 % взаимодействием аллиламина с тетраметилдиси-

локсаном в присутствии катализатора гидросилилирования при 65°C. Путем гидролиза полученного гетероцикла получают 1,7-бис(3-аминопропил)октаметилтетрасилоксан:



При обработке указанного циклического дисилоксана спиртами образуются моноаминофункциональные дисилоксаны.

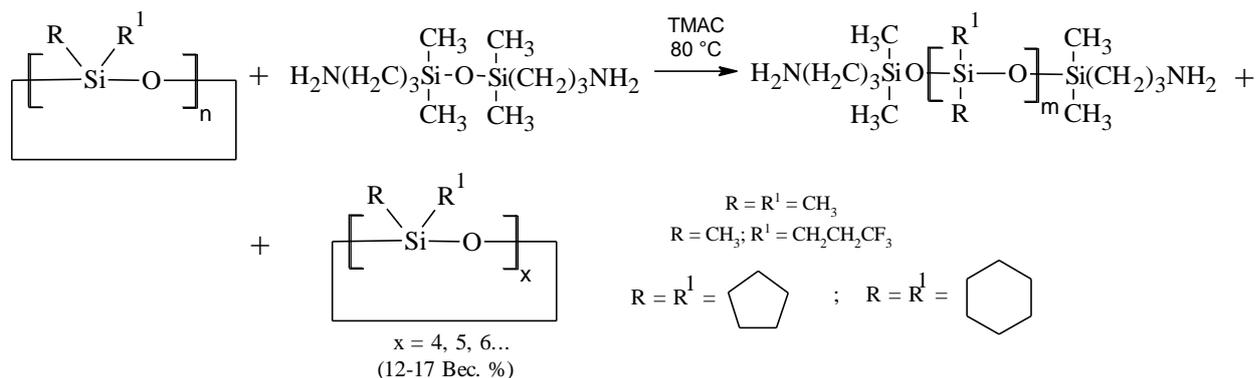
Описан метод получения БАПДС с использованием силилкарбаматов [30]. Диметилсилаллилкарбамат получали в две стадии. На первой синтезировали 2-метил-2-сила-3-аза-5-гексен с выходом 74 %, а на второй – полученный продукт, взаимодействуя с диоксидом углерода, образует силилкарбамат. Акцептором HCl по-видимому является аллиламин.



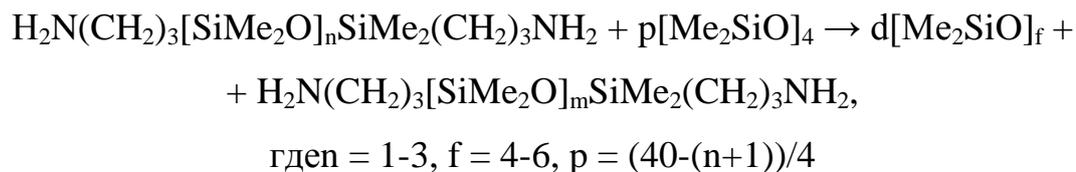
Полученный силилкарбамат в присутствии платиновых катализаторов образует интермедиат, состав которого в данном патенте не приводится, а продуктом его гидролиза является БАПДС.

Синтез  $\alpha,\omega$ -бис(аминоалкил)олигоорганосилоксанов возможен непосредственным гидросилилированием N-силилированных производных ненасыщенных аминов с соответствующими олигосилоксанами с концевыми Si-H группами по рассмотренным выше принципам [26].

Основным методом синтеза  $\alpha,\omega$ -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов является равновесная соолигомеризация диметилциclosилоксанов с 1,3-бис-(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисулоксаном в присутствии нуклеофильных инициаторов – полидиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолятов калия или тетраметиламмония [24, 31].



В работе [32] предложена соолигомеризация октаметилциклотетрасилоксана с короткоцепными  $\alpha,\omega$ -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанами с числом атомов кремния 2, 3 и 4 по схеме:



Контроль за ходом процесса осуществляли по изменению вязкости 1%-го раствора реакционной смеси в толуоле. При использовании в качестве инициатора полидиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолята калия конверсия октаметилциклотетрасилок-

сана во всех случаях ( $n = 1, 2, \text{ и } 3$ ) через 30 – 50 мин составляет 94 – 95 % и остается неизменной, что указывает на достижение реакционной смесью состояния равновесия. Изменение удельной вязкости 1%-го раствора во времени имеет экстремальный характер, при этом экстремум соответствует максимальной конверсии по исходному циклотетрасилоксану, это показывает, что при достижении его равновесного расхода молекулярная масса образующегося олигомера выше равновесной. Это возможно в том случае, если реакционная способность исходного аminosилоксана ниже, чем циклотетрасилоксана [32]. Таким образом, авторы делают вывод о повышении реакционной способности короткоцепных диаminosилоксанов при увеличении  $n$  от 1 до 3, о чем свидетельствует уменьшение максимального значения удельной вязкости реакционной смеси [32].

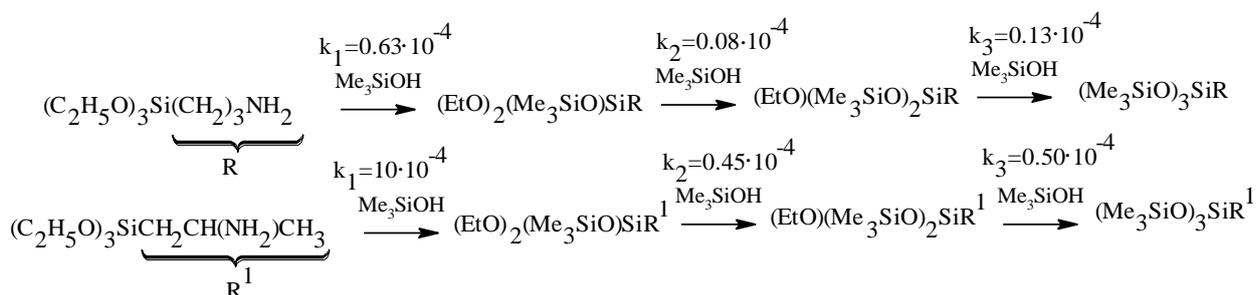
### **1.1.5 Присоединение аминоалкилалкоксисиланов к $\alpha,\omega$ -дигидрокси-олигоорганосилоксанам**

В последнее время внимание исследователей привлекает синтез  $\alpha,\omega$ -((3-аминопропил)диалкокси)полидиметил- и поли(3,3,3-трифторпропил)метилсилоксанов присоединением (3-аминопропил)алкоксисиланов к соответствующим олигомерным силоксанам с концевыми Si-OH группами, а также полимеризацией напряженных органоциклоксиланов в присутствии воды и (3-аминопропил)алкоксисиланов в одну стадию [33, 34]. Однако закономерности протекания этих процессов изучены недостаточно.

Присоединение моно-, ди-, три- и тетраалкоксисиланов к  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксанам и силанолам реакцией переэтерификации в определенных условиях можно проводить по одной, двум, трем или четырем алкоксигруппам. Такая возможность обусловлена различием констант скоростей переэтерификации на разных ступенях.

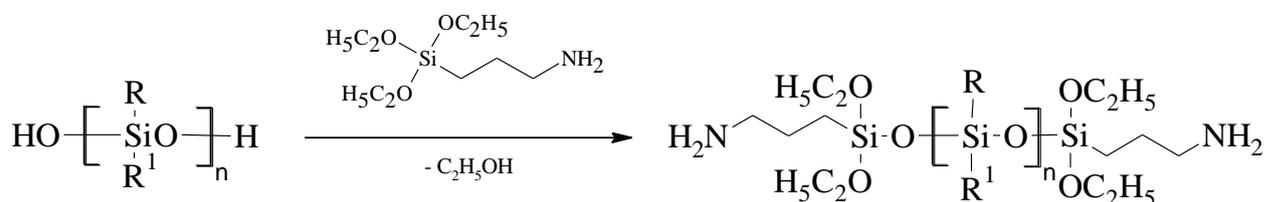
На примере переэтерификации (3-аминопропил)триэтоксисилана и 2-аминопропилтриэтоксисилана триметилсиланолом исследовано изменение

констант скоростей процесса в зависимости от степени замещения этоксигрупп на триметилсилоксигруппы:



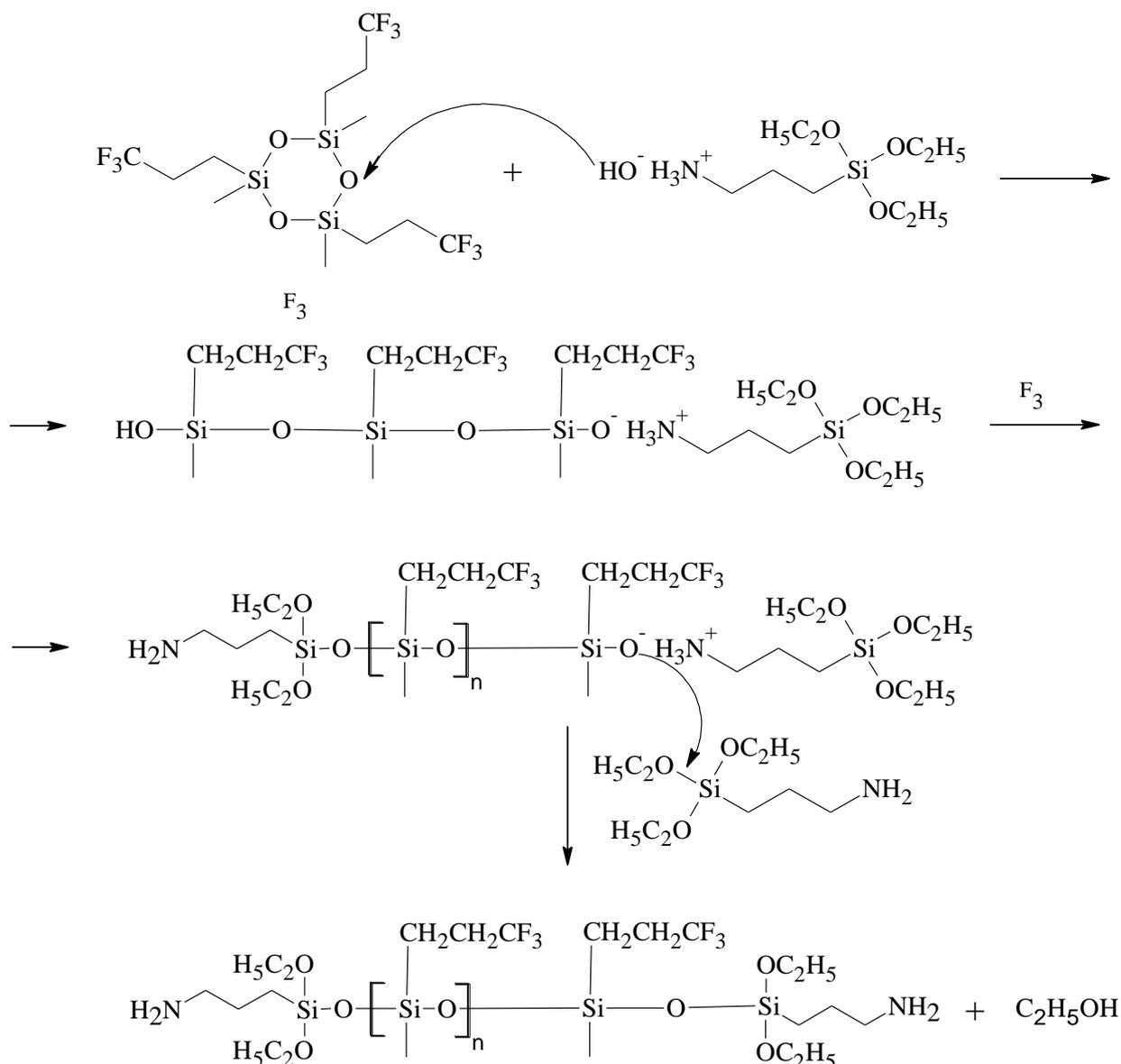
Как видно из значений констант скоростей  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  после замещения этоксигрупп на триметилсилоксигруппу реакционная способность оставшихся этоксигрупп в обоих изомерах значительно снижается [35].

Большой разрыв между значениями  $k_1$  и  $k_2$ ,  $k_3$ , а также более высокая кислотность кремнийорганических спиртов в сравнении с их углеродными аналогами [36] позволяет проводить переэтерификацию по одной этоксигруппе (3-аминопропил)триэтоксисилана [34, 37]:



Неравновесной полимеризацией 1,3,5-триметил-1,3,5-трис(3',3',3'-трифторпропил)циклотрисилоксана ( $\text{F}_3$ ) в присутствии воды и (3-аминопропил)триэтоксисилана синтезированы олигомеры следующего строения [34]:



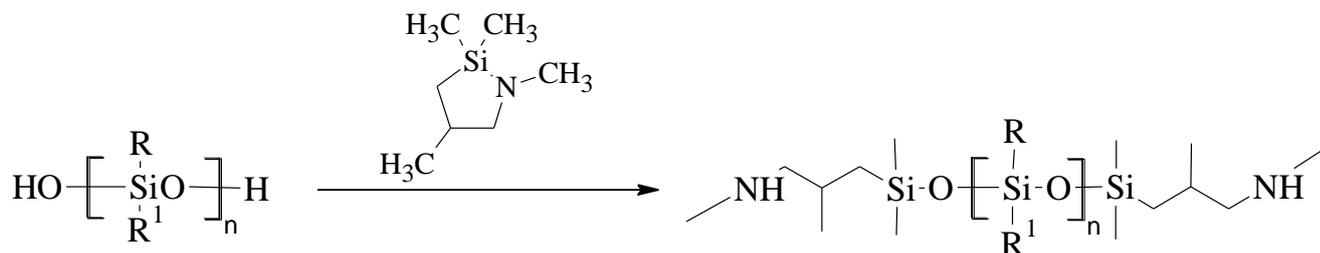


Образование примеси полимера В происходит лишь при повышении температуры реакционной массы с  $60^{\circ}\text{C}$  до  $125^{\circ}\text{C}$  и его содержание увеличивается с увеличением времени прогрева при вакуумировании. Поэтому авторы предлагают проводить процесс конденсации остаточных Si-OH групп при максимальной температуре за минимальное время [34].

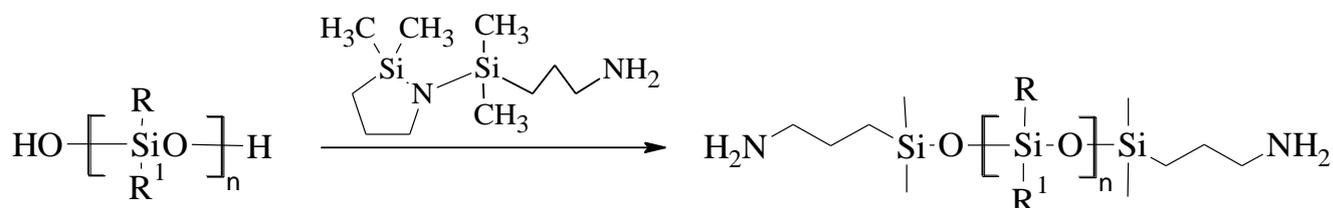
### 1.1.6 Присоединение циклических азасилонов к $\alpha,\omega$ -дигидрокси-олигоорганосилоксанам

Менее распространенным в сравнении с предыдущими, является метод синтеза  $\alpha,\omega$ -бис(аминоалкил)олигоорганосилоксанов заключающийся во

взаимодействии концевых силанольных групп в исходном  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигоорганосилоксане с 1-аза-2-силациклопентанами [24]:



Реакцию проводят в небольшом избытке циклического азасилана при температуре  $90^\circ\text{C}$  с количественным выходом целевого продукта [38]. Аналогичным образом получены силоксаны с концевыми первичными аминоалкильными группами по схеме:



N-((3-аминопропил)диметилсилил)-2,2-диметил-1-аза-2-силациклопентан получают взаимодействием (галогенпропил)диметилхлорсилана или бис(галогенпропил)тетраметилдисилазана с аммиаком [39].

## 1.2 Триметилсилилирование органических и кремнийорганических аминов

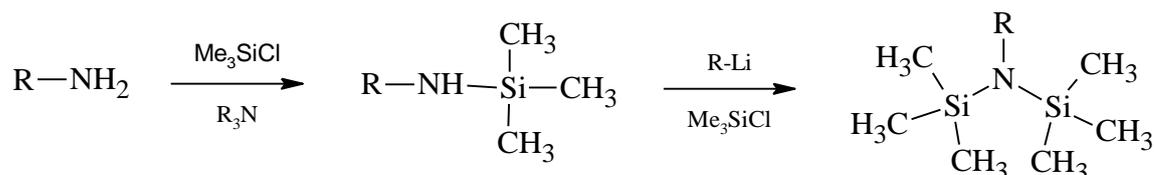
Кремнийазотсодержащие соединения можно разделить на три группы. К первой относятся аminosиланы со связью Si-N- силильные производные аммиака, первичных и вторичных аминов имеющие общую формулу  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-NR}^4\text{R}^5$ . Ко второй группе относятся амины, в которых аминогруппа находится в органическом заместителе у атома кремния -  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si-R-NH}_2$ . Они имеют химические свойства присущие органическим аминам, хотя и проявляют повышенные основные свойства за счет положительного индуктивного эффекта атома кремния на атом углерода [40]. К третьей группе можно отнести соединения,

в которых аминогруппа, находящаяся в органическом заместителе у атома кремния связана одновременно и с атомом кремния по связи Si-N, т.е. соединения содержащие фрагменты Si-R-NR'-Si.

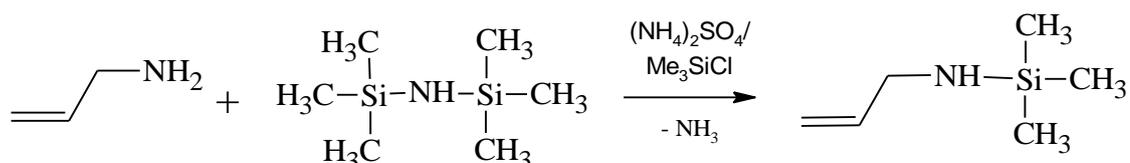
В аminosиланах со связью Si-N азот обладает пониженной основностью. Это связано с тем, что помимо положительного индуктивного эффекта атома кремния существует сильное  $d_{\pi}-p_{\pi}$  взаимодействие неподеленной пары электронов азота с d-орбиталями атома кремния. Так, методом ИК спектроскопии показано, что в присутствии трисилиламинов не происходит сдвига частоты валентных колебаний связи C-D, обусловленных образованием водородных связей с атомом азота, в отличие от органических аминов. Кроме того скелет  $Si_3N$  является плоским в отличие от пирамидального  $C_3N$ , что объясняется делокализацией неподеленной электронной пары азота на d-орбиталях атомов кремния [36].

Синтез соединений со связью Si-N может быть осуществлен взаимодействием органохлорсиланов с аммиаком или первичными и вторичными органическими аминами. При взаимодействии органохлорсиланов с аммиаком как правило образуются силазаны со связью Si-NH-Si. Реакция проходит ступенчато через образование преимущественно моносилилированных производных в случае первичных аминов и дисилазанов в случае аммиака. В настоящей работе наибольший интерес представляют триметилсилильные производные аллиламина и продукты их гидросилилирования. Поэтому основное внимание уделено синтезу и свойствам указанных соединений.

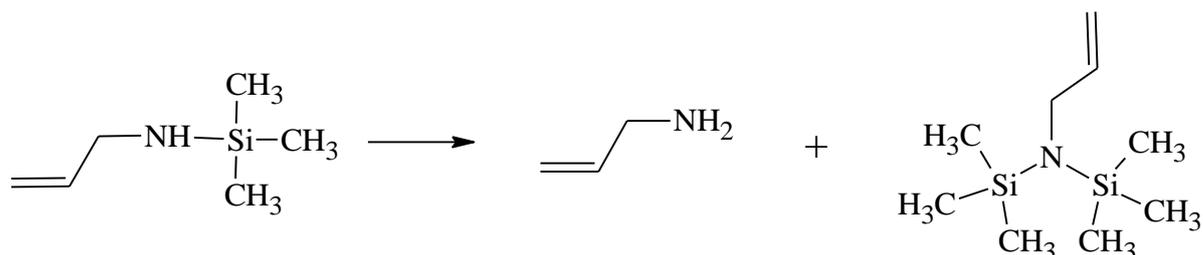
При взаимодействии первичных аминов (включая аллиламин) с триметилхлорсиланом образуются N-(триметилсилил)органиламин:



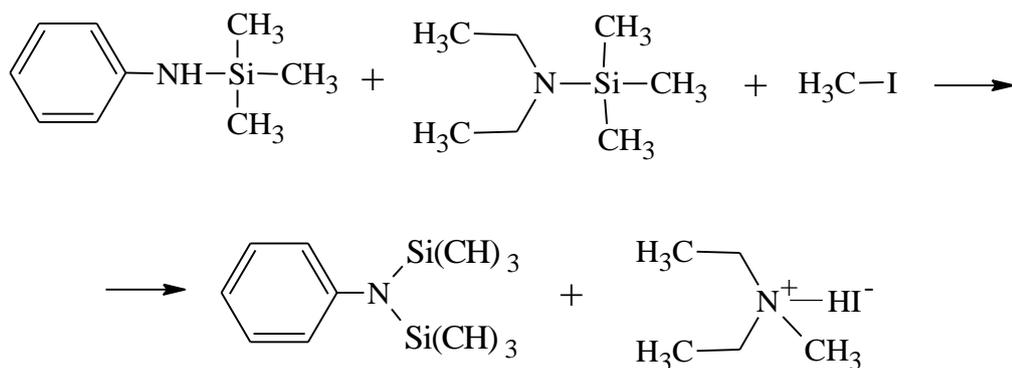
N,N-бис(триметилсилил)органиламин может быть получен по реакции N-(триметилсилил)органиламина с бутиллитием и последующей реакцией его литиевого производного с триметилхлорсиланом [41]. Однако в связи с образованием хлоргидратов аминов при использовании хлорсиланов предпочтительным силилирующим агентом является гексаметилдисилазан [24, 42 – 44]:



Образовавшийся N-(триметилсилил)аллиламин в условиях данной реакции способен вступать в реакцию диспропорционирования и образовывать N,N-бис(триметилсилил)аллиламин:

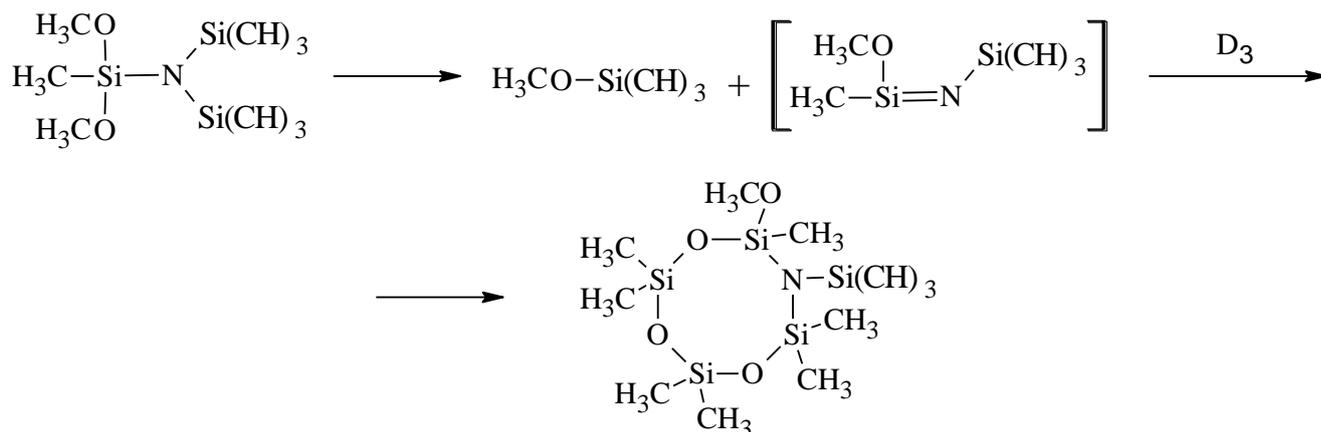


В присутствии  $\text{CH}_3\text{I}$  выход продукта диспропорционирования повышается до 77% [41]. Не все моносилилированные амины способны к диспропорционированию, например, N-(триметилсилил)анилин. В этом случае биссилильное производное анилина с выходом более 85 % получено при использовании в качестве силилирующего агента N-(триметилсилил)диэтиламина в присутствии йодистого метила [41]:



Кремнийорганические амины  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-\text{R}-\text{NH}_2$  при различных алкильных заместителях у атома кремния ( $\text{R}^1 - \text{R}^3$ ) в реакциях силилирования проявляют свойства аналогичные органическим аминам.

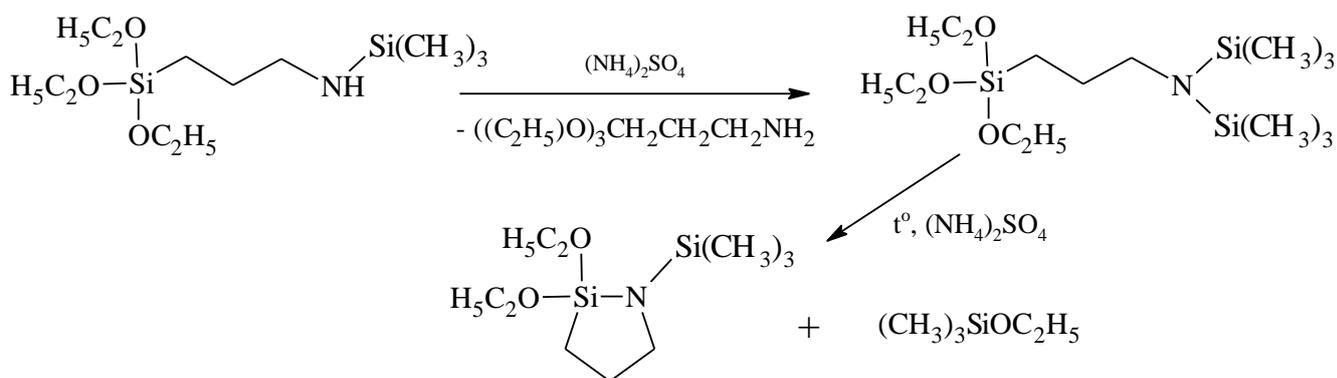
Аминосиланы ( $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{Si}-\text{NH}_2$ ) также образуют триметилсилилированные производные – дисилазаны, так, например, взаимодействием диметоксиметилхлорсилана и гексаметилдисилазана в присутствии бутиллития синтезирован 2-(диметоксиметилсилил)-1,1,3,3-гексаметилдисилазан, при нагревании которого выше  $450^\circ\text{C}$  происходит 1,2-элиминирование триметилметоксисилана и образование, по мнению авторов, неустойчивого N-(триметилсилил)-метилметоксисиламина [45]:



В результате сопирилиза 2-(диметоксиметилсилил)-1,1,3,3-гексаметилдисилазана с гексаметилциклотрисилоксаном ( $\text{D}_3$ ) образуется 6-метокси-2,2,4,4,6,8,8-

гептаметил-7-триметилсилил-1,3,5-триокса-7-аза-2,4,6,8-тетрасилациклооктан [45].

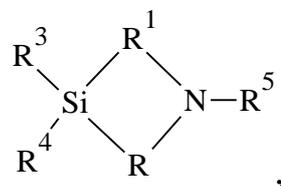
Иначе ведут себя N-триметилсилилированные кремнийорганические алкиламины с алкоксигруппами у атома кремния. Как было показано выше, при гидросилилировании N-(триметилсилил)аллиламина или N,N-бис(триметилсилил)аллиламина триэтоксисиланом не удалось выделить соответствующие силилированные аминоалкилалкоксисиланы [22]. Позже выяснили, что указанные соединения при попытке выделить перегонкой превращаются в 1-(триметилсилил)-2,2-диэтокси-1-аза-2-силациклопентан с образованием триметилэтоксисилана [46]:



При триметилсилилировании аминоалкилтриалкоксисиланов гексаметилдисилазаном образуются соответствующие циклические азасиланы с отщеплением триметилалкоксисиланов [37, 46]. Тем не менее смесь N-(триметилсилил)-3-аминопропилтриэтоксисилана и N,N-бис(триметилсилил)-3-аминопропилтриэтоксисилана была получена взаимодействием 3-аминопропилтриэтоксисилана с триметилхлорсиланом в среде триэтиламина, затем была разделена с помощью вакуумной дистилляции на колонке Вигре [46].

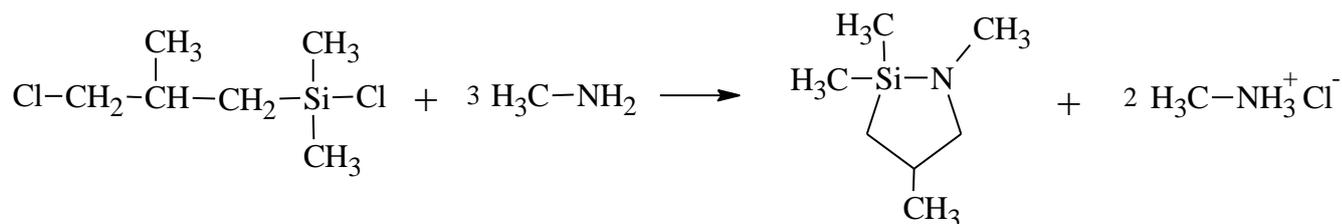
### 1.3 Циклические азасиланы, синтез и свойства

Азасилациклоалканы это гетероциклические соединения общей формулы:

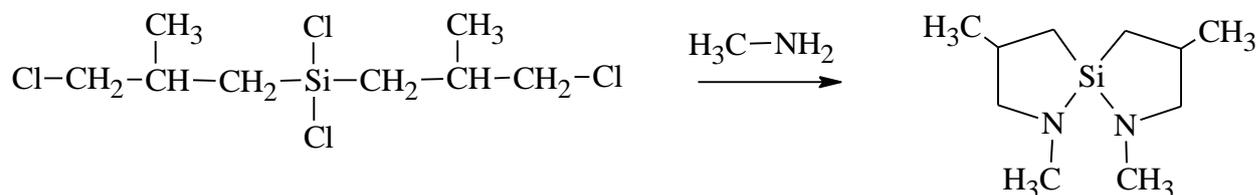


где  $R^3$ ,  $R^4$  углеводородные заместители, непосредственно связанные с атомом кремния или через атом кислорода,  $R^5$  – углеводородный или триорганосилильный заместитель,  $R$  и  $R^1$  – алкильный фрагмент нормального или разветвленного строения,  $R$  или  $R^1$  может отсутствовать, тогда гетероцикл имеет 1-аза-2-силациклоалкановую структуру (группировку Si-N). В настоящем обзоре преимущественно рассмотрены циклические азасиланы содержащие высокореакционную Si-N связь в цикле, представляющие собой потенциальный источник аминоалкильных групп в синтезе аминифункциональных силоксанов, как это было показано выше. 1-Аза-2-силациклоалканы также применяются для модификации наночастиц и синтеза сшивающих агентов для холодной вулканизации [47, 48].

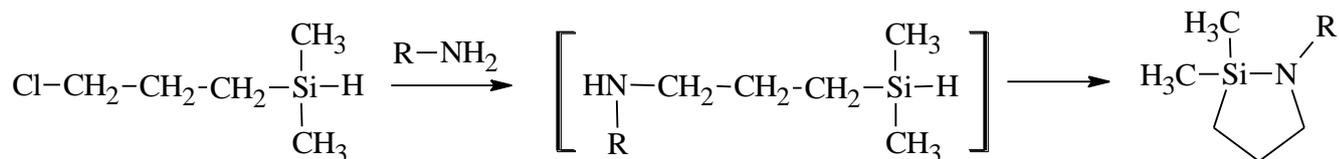
Существует два основных метода синтеза азасилациклоалканов. Первый состоит во взаимодействии аммиака, первичного амина или анилина с силаном, одновременно содержащего хлоралкильную группу Si-R-Cl и Si-Cl или Si-H, или неопределенный углеводородный заместитель у атома кремния. Так, 1,2,2,4-тетраметил-1-аза-2-силациклопентан был синтезирован по следующей схеме [49, 50]:



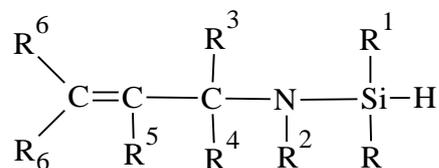
По такому же принципу синтезирован 1,3,6,8-тетраметил-1,6-диаза-5-сила[4.4]спирононан [50]:



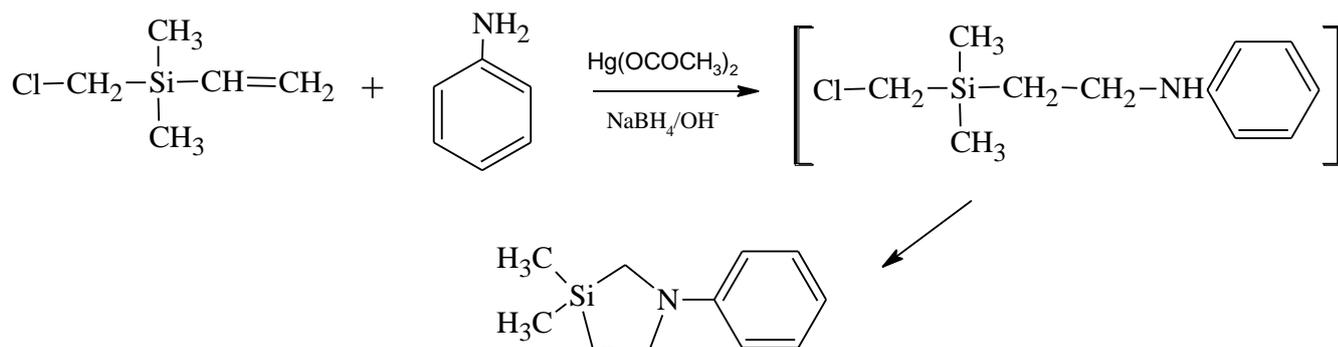
Примером циклизации по Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl и Si-H группам является синтез 1-аза-2-силациклопентана реакцией 3-хлорпропилдиметилсилана с амином R-NH<sub>2</sub> (R = Ph, PhCH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>) [51]:



По мнению авторов, образуется интермедиат содержащий вторичную аминогруппу, которая взаимодействует с Si-H внутри молекулы. В патенте [52] описан способ получения 1-аза-2-силациклопентанов путем внутримолекулярного гидросилилирования N,N-замещенных аminosиланов общего строения:

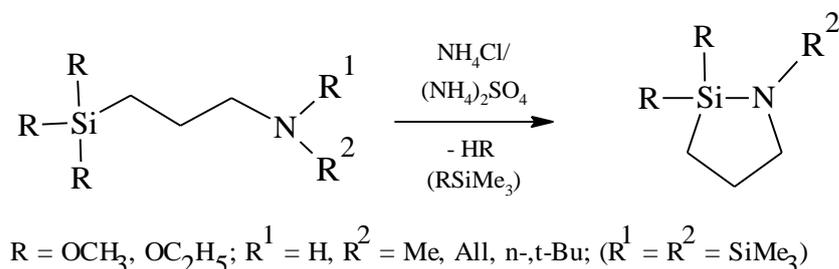


Образование N-фенилзамещенного азасилациклопентана из диметил(хлорметил)винилсилана и анилина в присутствии ацетата ртути исследовано в работе [53]. Реакция проходит по схеме:



Аналогично получен азасилациклопентан из диметил(3-хлорпропил)аллилсилана, а присоединение анилина идет по правилу Марковникова.

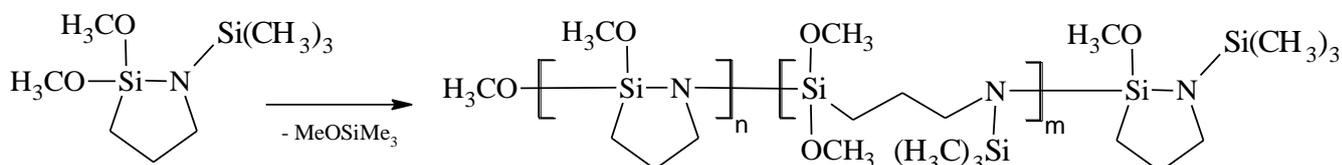
Второй метод представляет собой реакции элиминирования спиртов и триметилалкоксисиланов в процессе нагревания N-алкиламиноалкоксисиланов, аминоалкилалкоксисиланов, или их N-триметилсилилированных производных в присутствии хлорида, сульфата аммония или фосфония [46, 47, 54]. Общую схему реакции можно представить следующим образом:



Выход циклических азасиланов в зависимости от заместителя у атома азота составлял от 19 до 47 %.

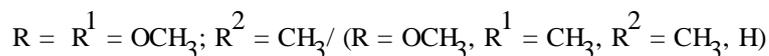
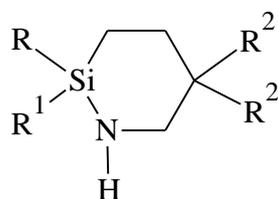
Попытки синтезировать 2,2-диэтокси-1-аза-2-силациклопентан или 2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентан ( $R^2 = \text{H}$ ) нагреванием соответствующих (3-аминопропил)триалкоксисиланов оказались неудачными [46, 47, 54]. В процессе реакции образовывался спирт и полимер неизвестной структуры. Образование полимера связано с преимущественным протеканием реакции не внутримолекулярного элиминирования, как в случае N-замещенных производных алкоксисиланов, а межмолекулярной конденсации. Однако как показано в патенте [37] 1-

(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентан при повышенных температурах в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  также полимеризуется:



Из структуры данного полимера можно сделать вывод об одновременном протекании двух процессов: межмолекулярной конденсации с образованием триметилметоксисилана и полимеризации с раскрытием цикла по связи Si-N.

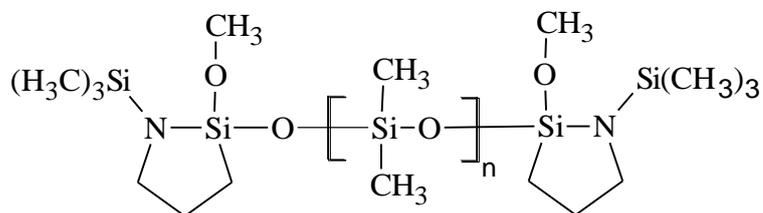
Способность к циклизации аминofункциональных алкоксисиланов и стабильность образующихся 2,2-диалкокси-1-аза-2-силациклопентанов по-видимому связана не только с наличием заместителя у атома азота, но и с размером цикла и со строением углеродной цепи. Так, например, нагреванием соответствующих аминоалкилалкоксисиланов в присутствии метоксида натрия синтезированы 1-аза-2-силациклогексаны следующего строения [48]:



При этом выход гетероцикла выше в случае разветвленной углеродной цепи в исходном силане и наличии двух метоксигрупп ( $\approx 50\%$ ), чем с неразветвленной углеродной цепью и одной метоксигруппой ( $\approx 13\%$ ).

Образование 1-аза-2-силациклопентанового фрагмента происходит и в олигодиметилсилоксановых системах. Для этого продукт присоединения (3-аминопропил)триалкоксисилана по одной алкоксигруппе к  $\alpha,\omega$ -дигидрокси-олигодиметилсилоксану обрабатывают гексаметилдисилазаном в присутствии солей аммония и отгоняют образующийся триметилалкоксисилан [37]. В

результате получают полимер с концевыми функциональными азасилациклопентановыми группировками:



В процессе реакции образуются и разветвленные структуры по механизмам аналогичным при полимеризации 1-(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентанов, как было показано выше. Данные продукты использовались в качестве высокорекреационных сшивающих агентов.

Корпорацией Dow Corning синтезирован ряд низкомолекулярных и олигомерных сшивающих агентов на основе 1-аза-2-силациклопентанов, содержащих ненасыщенные заместители у атома кремния или азота в гетероцикле по реакции гидросилилирования [55 – 58].

#### 1.4 Сегментированные полиуретаны и полимочевины

К настоящему времени накопилось огромное число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств полиуретанов и полимочевин, хотя число работ, касающихся первой группы полимеров существенно больше. В целом, способы получения полиуретанов и полимочевин разделяют на изоцианатные и неизоцианатные. Подавляющее количество исследовательских работ посвящено изоцианатным методам, однако в связи с высокой токсичностью изоцианатов и сложной санитарно-гигиенической и экологической обстановкой в мире в последнее время интенсивное развитие получили неизоцианатные методы [59].

Большое разнообразие полиуретанов в литературе разделяют на три большие группы: полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолей, полиуретаны на основе олигомерных гликолей и сегментированные полиуретаны. К последней группе относят полиуретаны, синтезированные по двухстадийной

схеме на основе олигомерных гликолей с использованием удлинителей цепи [60]. В настоящем обзоре рассмотрены изоцианатные сегментированные полиуретаны и полимочевины.

Линейные полисилоксанмочевины и полисилоксануретаны являются примерами термопластичных сегментированных сополимеров, свойства которых хорошо изучены. Большой интерес к данным материалам вызван возможностью сочетания ценных свойств полисилоксанов и полимочевин (полиуретанов), а также большим числом подходящих исходных мономеров.

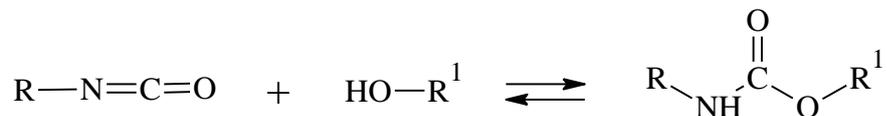
Чистые полиорганосилоксаны обладают очень низкой прочностью из-за слабого межмолекулярного взаимодействия макромолекул. При увеличении их молекулярной массы повышаются эластичные свойства силоксанов, что приводит к повышению механических свойств. Существенно повысить устойчивость к динамическим нагрузкам и прочность на раздир позволяет введение полярных органических блоков в полисилоксаны путем направленного синтеза блок-сополимеров типа АБ и АБА, например, сегментированных полисилоксанмочевин. Изменением соотношения блоков и их строения можно получать материалы с высокими механическими свойствами. Кроме того, внимание исследователей к данному классу полимеров привлекают также их высокие оптические характеристики, биосовместимость, гидрофильность, адгезия к различным поверхностям, а также высокие показатели при использовании в солнечных модулях, газоразделительных мембранах и в качестве модификаторов различных полимеров [61].

В общем, ценные свойства сегментированных полиуретанов, в том числе полисилоксануретанмочевин обусловлены совокупностью физико-химических свойств составных сегментов, определяющих энергию когезии, способность к кристаллизации, внутреннюю морфологию и степень микрофазового разделения вследствие термодинамической несовместимости полярных мочевиновых (уретановых) и неполярных или малополярных мягких сегментов. Степень фазового разделения в сополимерах зависит не только от массового соотношения сегментов, образования водородных связей между полярными группировками,

степени химической сшивки, но и от условий их синтеза [62, 63] и термической истории [64]. Домены жестких полярных сегментов выступают в качестве прочных физических сшивок в системе. Образование микрофазы было показано различными методами: электронной микроскопией, дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК), с помощью ИК спектроскопии, мало- и широкоугловым рассеянием рентгеновских лучей (SAXS, WAXD) [65] и динамическим механическим анализом (ДМА) [66 – 69].

#### 1.4.1 Реакции образования уретанов, мочевины и сопровождающие их побочные химические процессы

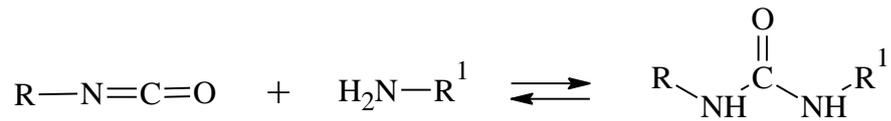
Рассмотрим основные закономерности образования сегментированных изоцианатных полиуретанов и полимочевин на основе карбофункциональных силоксановых олигомеров, сложных и простых полиэфиров, олигодиенов с концевыми ОН-группами. Общая схема уретанообразования:



Данный процесс обратим и при повышенных температурах вновь образуется изоцианат [70]. Уретаны являются сложными эфирами, несуществующей в свободном состоянии, карбаминовой кислоты  $\text{NH}_2\text{-COOH}$ . Активность спиртов в реакции с изоцианатами падает в ряду:

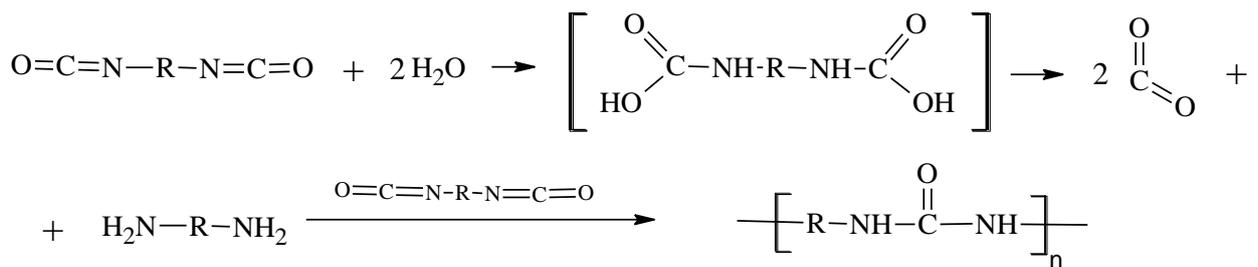
первичные > вторичные > фенол

Фенол с изоцианатами образует нестабильные уретаны. Если в качестве нуклеофила использовать первичные или вторичные амины реакция с изоцианатом протекает более энергично с образованием замещенной мочевины [71, 72]:

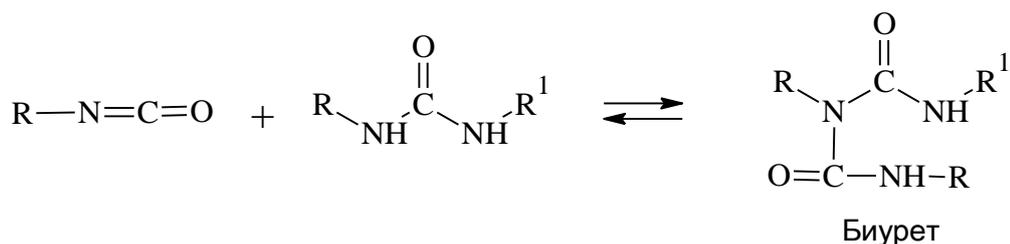
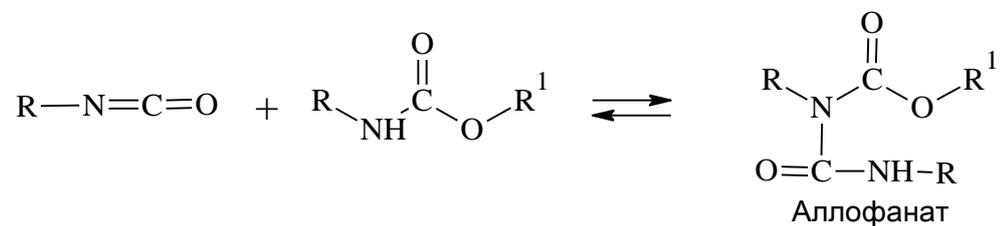


Реакция образования уретанов и мочевины сопровождается протеканием побочных химических превращений связанных как с присутствием в исходных реагентах примесей воды или других активных в реакциях с изоцианатами соединений, так и с условиями проведения процесса. За счет побочных реакций возможно образование замещенных аллофанатов, биуретов, карбодиимидов, уретидиндионов, изоциануратов, уретониминов [72, 73].

Изоцианаты под действием влаги воздуха образуют  $\text{CO}_2$  и амины, которые в свою очередь образуют с изоцианатом замещенные мочевины и полимочевины:

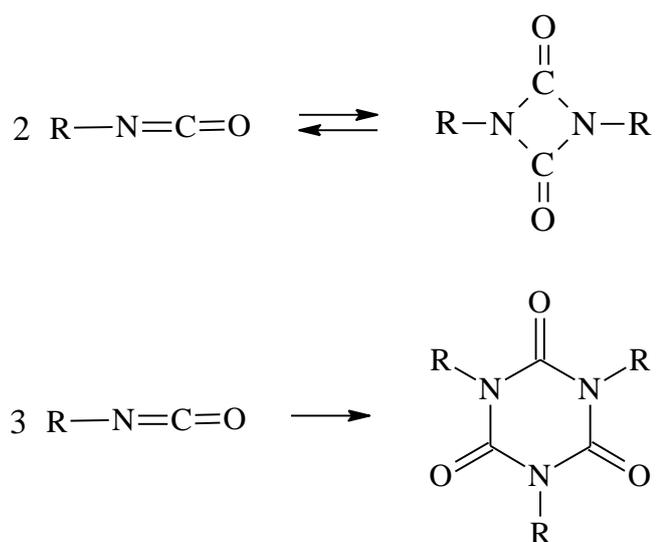


Уретановая и мочевиновая группировки имеют активный водород способный вступать в химическую реакцию с изоцианатом при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ , образуя при этом аллофанаты и биуреты, соответственно [72, 74]:



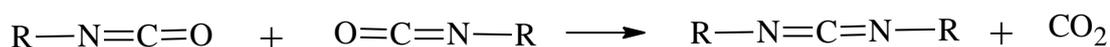
Образование аллофанатных и биуретовых связей приводит к сшиванию полиуретанов и полимочевин. Иногда при синтезе этих полимеров в расплаве добавляют избыток диизоцианата, при условии формирования изделия из реакционной массы.

Изоцианаты способны димеризоваться и тримеризоваться с образованием уретидиндионов и изоциануратов [75]:

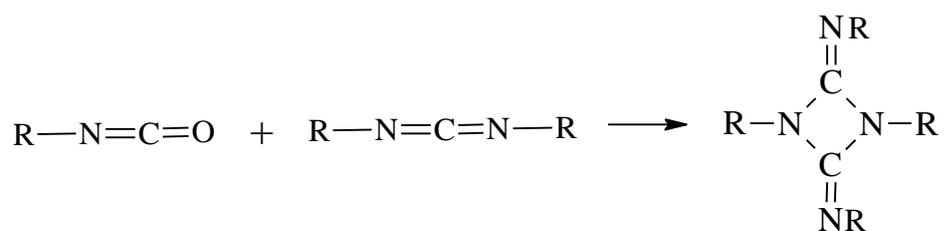


Димеризация катализируется триалкилфосфинами и в меньшей степени третичными аминами. При повышении температуры уретидиндион распадается на исходный изоцианат, в отличие от очень устойчивого и малореакционного тримера – изоцианурата.

При высоких температурах изоцианаты конденсируются с образованием замещенных карбодиимидов [76 – 78]:



В присутствии катализатора 1-этил-3-метил-3-фосфолин-1-оксид образование карбодиимидов протекает при комнатной температуре [79 – 81]. Карбодиимид может вступать в реакцию с изоцианатами, образуя уретонимины:



Таким образом, изоцианаты являются очень реакционноспособными соединениями в реакциях как с исходными спиртами, аминами и изоцианатами, так и с образовавшимися уретанами и мочевинами. Это необходимо учитывать при выборе условий синтеза полиуретанов, полимочевин и исследовании их физико-химических и физико-механических свойств.

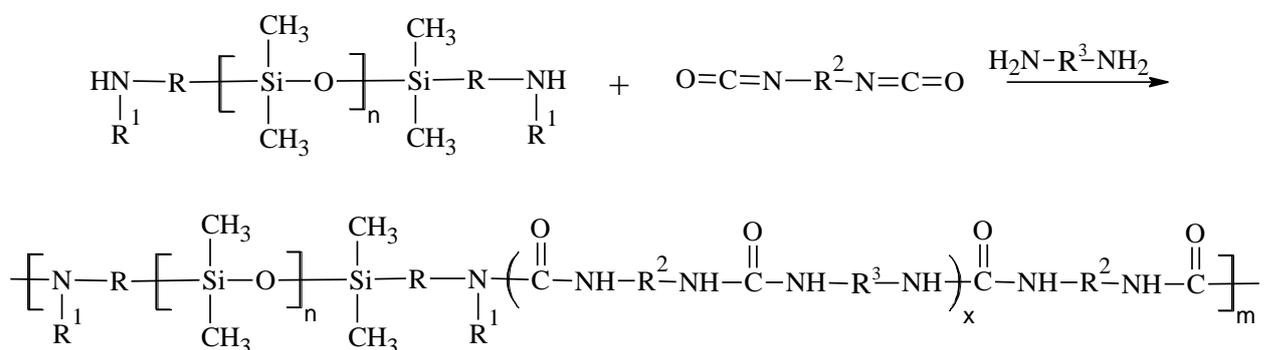
#### 1.4.2 Синтез полисилоксанмочевин и полисилоксануретанов

Успешное использование уникальных свойств полидиметилсилоксана в большинстве случаев возможно после химической, например сшивание, или физической – наполнение оксидом кремния, модификации чистого силоксана. Другой возможный подход заключается в синтезе блочных и сегментированных сополимеров, в которых полидиметилсилоксан используется в качестве мягкого сегмента, а второй компонент служит в качестве жесткого сегмента. Если блоки или сегменты в силу своей природы не совместимы, то происходит микрофазовое разделение с образованием твердых доменов, которые обеспечивают механическую прочность сополимеров.

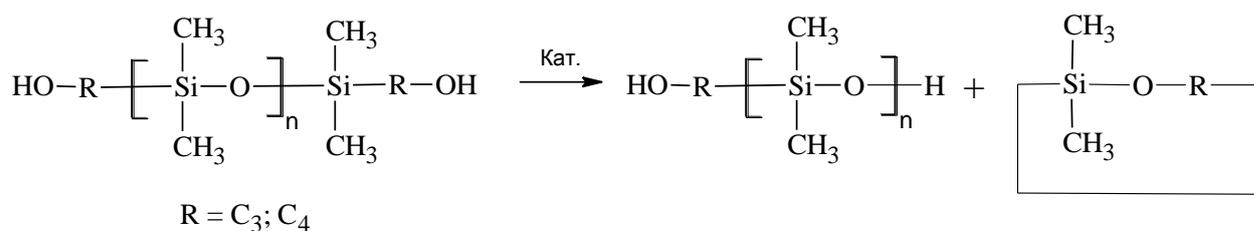
Существует два основных способа проведения процесса поликонденсации: в массе и растворе. Первый получил широкое распространение в производстве из-за экологичности, но этот процесс имеет ряд недостатков. Так скорость поликонденсации напрямую зависит от скорости диффузии компонентов, в особенности, если они не смешиваются, при этом чаще скорость диффузии снижается с ростом степени поликонденсации и возникает стехиометрический разбаланс, что в свою очередь снижает молекулярную массу полимера. Также в этом случае процесс необходимо вести при повышенных температурах, что

увеличивает долю побочных химических реакции. Наоборот, проведение поликонденсации в удачно подобранном растворителе позволяет получить высокомолекулярный продукт в одной фазе, при минимальных температурах. Как правило, в качестве реакционной среды применяют апротонные биполярные растворители, однако для синтеза полисилоксанмочевин показано успешное использование экологически безопасного изопропилового спирта [82].

Существует два основных метода синтеза полисилоксанмочевин и полисилоксануретанов: одностадийный и двухстадийный. В одну стадию взаимодействием силоксанового олигомера с молекулярной массой 500 – 7000 г/моль с концевыми карбофункциональными -NH-, NH<sub>2</sub>- группами в случае мочевины [83, 84] и OH- группами в случае уретана, с ароматическими, алифатическими и циклоалифатическими диизоцианатами и низкомолекулярными диаминами или гликолями, выступающими в качестве удлинителей цепи:



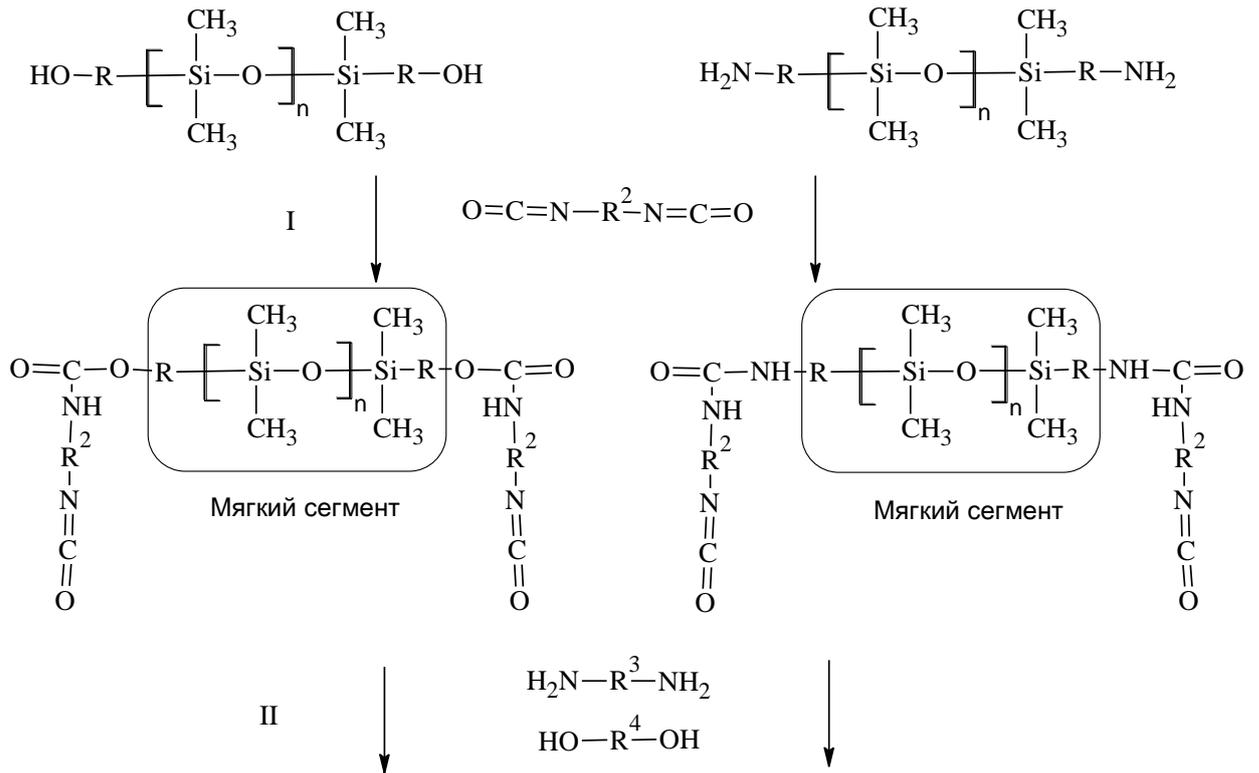
В отношении синтеза полисилоксануретанов, существует очень важная проблема, которой не уделяется должного внимания. Это стабильность концевых гидроксильных групп в исходном полидиметилсилоксане. Было показано, что концевые гидроксипропильные или гидроксипропильные группы в полидиметилсилоксане способны отщепляться вместе с концевым атомом кремния, образуя стабильные пяти- и шестичленные гетероциклы, и как следствие происходит потеря функциональности концевых групп олигомера [85]:



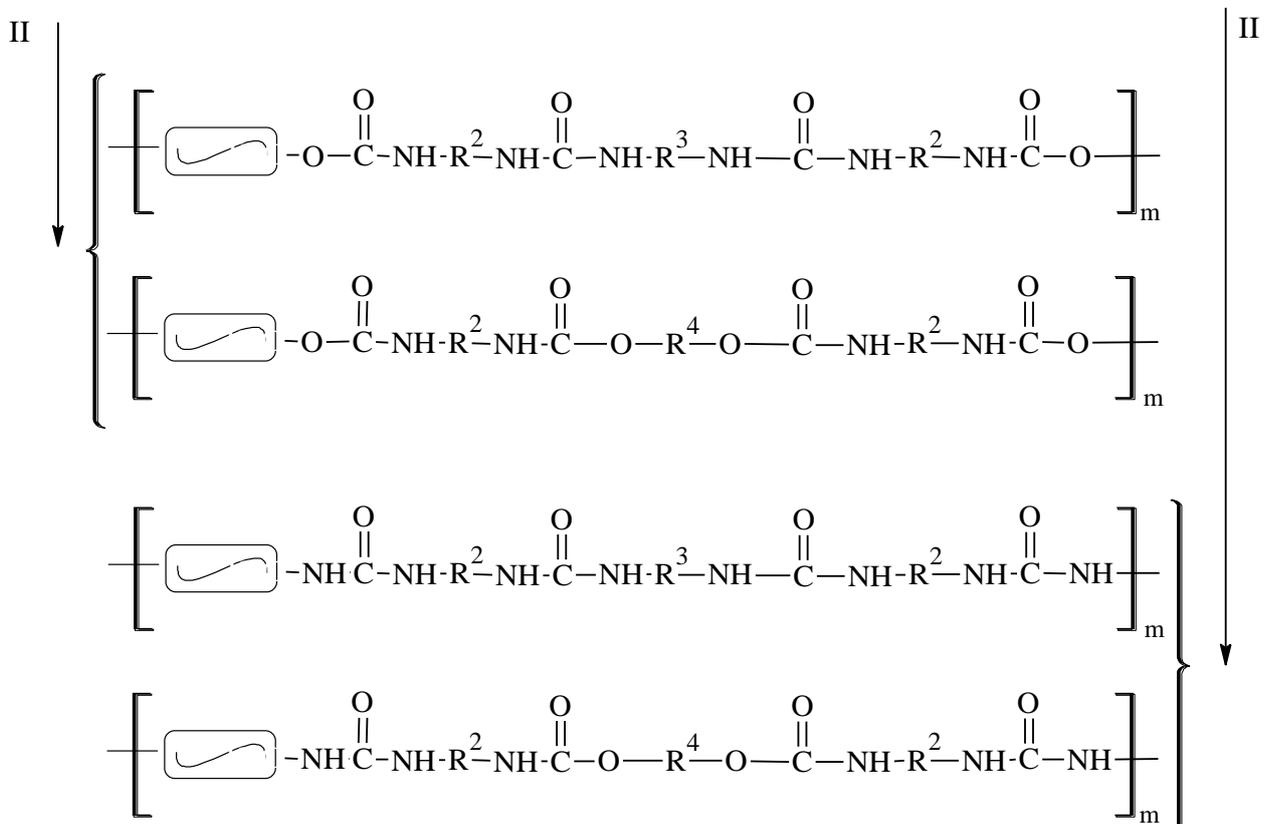
Полидиметилсилоксаны с длинными концевыми гидроксилалкильными группами ( $\geq \text{C}_6$ ) не проявляют указанных свойств.

Также стоит отметить влияние растворителя на молекулярную массу и физико-механические свойства сегментированных полисилоксанмочевин. Обнаружено, что при использовании тетрагидрофурана в качестве реакционной среды образуются более высокомолекулярные продукты, чем в бис(2-диэтоксиэтиловом) эфире [84]. Также к более высокой степени поликонденсации и лучшим физико-механическим показателям полиэфируретанов приводит применение смеси диметилформамида и этилацетата с соотношением 1:0,5 [60].

Двухстадийный синтез включает в себя стадию приготовления форполимера с концевыми изоцианатными группами, для этого диизоцианат берут в избытке по отношению к олигогликолю. Этот метод позволяет получать сегментированные сополимеры с расширенным жестким сегментом, при этом распределение по размерам сегментов наиболее узкое в отличии от одностадийного процесса. Эта структурная закономерность может придать конечному полимеру лучшие механические свойства, так как при этом жесткие сегменты легче объединяются и образуют более прочные физические сшивки [86]. На первой стадии полисилоксан с концевыми аминоалкильными или гидроксилалкильными группами взаимодействует с избытком диизоцианата, образуя макродиизоцианат:

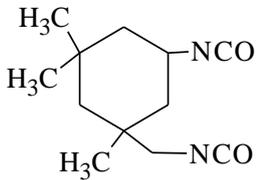
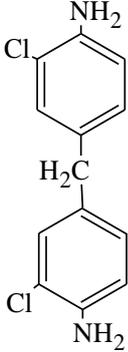
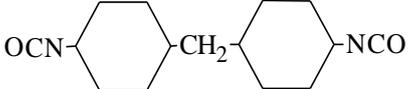
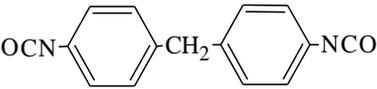
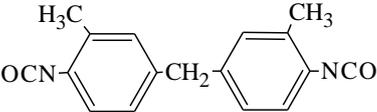
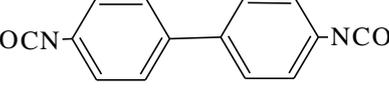


На второй стадии получают высокомолекулярные полисилоксанмочевины, уретаны или уретанмочевины взаимодействием форполимера с органическими диаминами и диолами:

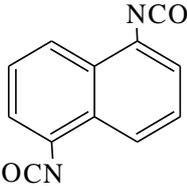
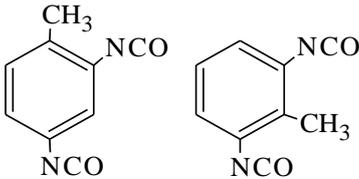
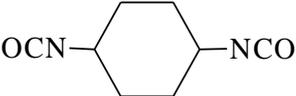


где  $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  – составные элементы жесткого сегмента (таблица 1.3).

Таблица 1.3. Диизоцианаты, диолы и диамины, используемые в синтезе полиуретанов и полимочевин.

$R^2$	$R^3$	$R^4$
<p><math>\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}</math> 1,6-гексаметилендиизоцианат</p>	<p><math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}</math> Этиленгликоль</p>	<p><math>\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2</math> Этилендиамин</p>
<p><math>\text{OCN}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}</math> 2,2,4-триметил-1,6-гексаметилендиизоцианат</p>	<p>Диэтиленгликоль <math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}</math> 1,4-бутандиол</p>	<p><math>\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2</math> 1,6-гексаметилендиамин</p>
<p> Изофарондиизоцианат</p>	<p><math>\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}</math> 1,6-гександиол</p>	<p></p>
<p> 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат</p>		<p>4,4'-метилден-бис-(2-хлоранилин)</p>
<p> 4,4'-метилдендифенилдиизоцианат</p>		<p>Пиперазин</p>
<p> 3,3'-диметил-дифенилметан-4,4'-диизоцианат</p>		
<p> 3,3'-толидин-4,4'-диизоцианат</p>		

## Продолжение таблицы 1.3

 <p>Нафталин-1,5-диизоцианат</p>  <p>2,4-, 2,6-толуилендиизоцианат</p>  <p>Циклогексилдиизоцианат</p>		
--	--	--

Очевидно, что изоцианатный способ синтеза позволяет получать большое число полиуретанов и полимочевин с различной структурой и составом, жесткостью, размером и способностью к кристаллизации жестких сегментов. Изменение какого-либо из указанных параметров при неизменности других позволило в определенной степени установить зависимость «состав – свойство эластомера». Однако, данная зависимость достаточно сложна и требует учета многих параметров, в частности природы сегментов и их взаимодействия, степени сегрегации, условий поликонденсации и переработки эластомера с привлечением различных методов анализа. Поэтому для детального исследования свойств полисилоксановых сегментированных уретанов и мочевинок целесообразно рассмотреть основные закономерности изменения свойств хорошо изученных полиуретанов на основе олигодиенов, простых и сложных олигоэфиров.

### **1.4.3 Исследование водородных связей в сегментированных полиуретанах и полимочевинах**

В настоящее время трудно встретить научные работы, посвященные исследованию свойств полиуретанов и полимочевин в зависимости от их состава и строения, где бы не рассматривалась важная роль водородных связей различного типа и факторов влияющих на их реализацию [63, 87, 88].

Хорошо известно, что свойства сегментированных полиуретанов и полимочевин сильно зависят от их внутренней морфологии [89]. Кроме того, было показано, что в этих сополимерах существуют микрофазы из мягких и жестких сегментов [90, 91]. Принято считать, что одним из основных факторов, наряду с термодинамической несовместимостью, определяющих появление микрофазовой сегрегации является сильное водородное связывание между очень полярными мочевиными и уретановыми сегментами цепи [92 – 96] и / или кристаллизация жестких сегментов [94, 97]. Степень водородного связывания и его тип зависят от состава, структуры мягких и жестких участков цепи полимера и температуры. Таким образом, степень влияния водородных связей на свойства полиуретанов трудно четко отделить от влияния иных факторов. Тем не менее, около 90 % атомов водорода N-H в полиуретанах образуют водородные связи [98], что оказывает существенный вклад в энергию когезии эластомеров, в ориентацию жестких сегментов внутри доменов и их перестройку при тепловом и (или) механическом воздействии. Кроме того оценка степени водородного связывания в сегментированных полиуретанах позволяет судить о полноте микрофазового разделения и ориентации жестких сегментов в доменах [87, 99]. Схемы образования водородных связей между уретановыми и мочевиными группами на основе сложных и простых полиэфиров:



Как показано на примере модельных соединений различные типы водородных связей значительно отличаются по величине смещения частоты валентных колебаний связи N-H. В качестве модельного уретана исследовали N-фенилуретан. Образование водородных связей между молекулами N-фенилуретана (самоассоциация) привело к смещению полосы валентных колебаний связей N-H на  $90 - 110 \text{ см}^{-1}$  [88]. При образовании водородной связи уретан – сложный эфир смещение  $\nu(\text{N-H})$  в сторону низких частот составляет  $80 - 90 \text{ см}^{-1}$ , а для связи уретан – простой эфир  $120 - 140 \text{ см}^{-1}$  [108]. Сдвиг полосы N-H при образовании водородных связей с кислородом простого эфира всегда больше, чем при образовании самоассоциатов или связей с кислородом C=O сложного эфира, однако рассчитанные значения константы равновесия для первого случая относительно малы. Например, значение константы равновесия для самоассоциатов N-фенилуретана, отнесенной к числу акцепторных групп в молекуле, составляет 2,0 л/моль, а для связей с кислородом дибутилового эфира и диметилового эфира диэтиленгликоля 1,1 и 0,7 л/моль, соответственно [108]. По мнению авторов [87] это свидетельствует о том, что водородные связи с кислородом простого эфира слабее, чем с карбонильным кислородом. Однако, значение констант равновесия в случае, когда в качестве протоноакцепторного кислорода выступает тетрагидрофуран или диоксан резко возрастает до 4,3 и 3,0 л/моль соответственно [108]. По-видимому, константа равновесия зависит не только от протоноакцепторных свойств кислорода в простых эфирах, но и от его пространственной доступности для протонов N-H, а преимущественный тип водородных связей в полимерах зависит и от содержания различных протоноакцепторных групп.

Аналогичных исследований водородных связей N-H с кислородом силоксанов Si-O-Si методом ИК спектроскопии полисилоксанмочевин не найдено, по-видимому, в связи с крайне низкой энергией такого взаимодействия.

Квантово-механические расчеты также подтверждают различия в энергии водородных связей в зависимости от типа протоноакцепторных групп, хотя результаты существенно различаются с изменением метода расчета [113].

Энергия водородных связей (метод расчета 1 / метод 2, кДж/моль) снижается в рядах:

*Карбамид – карбамид (81,1/65,1) > 1,3-диметилмочевина – 1,3-диметилмочевина (67,7/58,5) > 1,3-диметилкарбамат – 1,3-диметилкарбамат (52,0/46,5);*

*Карбамид – метилацетат (44,6/34,4) > 1,3-диметилмочевина – метилацетат (35,8/29,7) > 1,3-диметилкарбамат – метилацетат (29,8/25,9);*

*1,3-диметилмочевина – диэтиловый эфир (36,1/29,4) > 1,3-диметилкарбамат – диэтиловый эфир (27,5/23,6).*

Из приведенных данных следует, что с увеличением количества протонов N-H с одного в 1,3-диметилкарбамате до четырех в карбамиде сильно повышается энергия водородных связей, что сказывается на физических свойствах этих соединений. Так карбамид плавится при 138°C, 1,3-диметилмочевина при 108°C, а 1,1,3,3-тетраметилмочевина, не образующая водородных связей, при -3°C [114].

Значение энергии водородной связи между N-H 1,3-диметилмочевины и кислородом в гексаметилдисилоксане по данным квантово-механического расчета составляет 7,5 кДж/моль [115]. Крайне низкая протоноакцепторность кислорода силоксанов по отношению к протонам гидроксильной группы фенола показана в работе [116]. Так основность кислорода снижется в ряду:



Снижение основности кислорода в кремнийорганических аналогах связано с эффектом  $d_\pi$ - $p_\pi$  взаимодействия. Как известно, с увеличением числа атомов кислорода в алкоксисиланах эффект  $d_\pi$ - $p_\pi$  взаимодействия уменьшается [117], что вероятно должно привести к увеличению и их основности.

Методом ИК спектроскопии также исследовано изменение частоты валентных колебаний N-H при нагревании, растяжении и растворении образца полиуретана [87, 108, 109]. Данным методом обнаружено образование

водородных связей между N-H и с  $\pi$ -сопряженной системой арила и с Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> анионами в иономерных полиуретансемикарбазидах [118].

В работе [119] исследовано влияние структуры диизоцианата на скорость образования водородных связей в полиуретанах на основе политетраметиленоксидгликоля с  $M_n=1000$  г/моль методом ИК спектроскопии по изменению во времени интенсивности сигналов свободной от взаимодействия с водородом C=O группы ( $1720 - 1730$  см<sup>-1</sup>) и связанной водородными связями ( $1670 - 1690$  см<sup>-1</sup>) (рисунок 1.1).

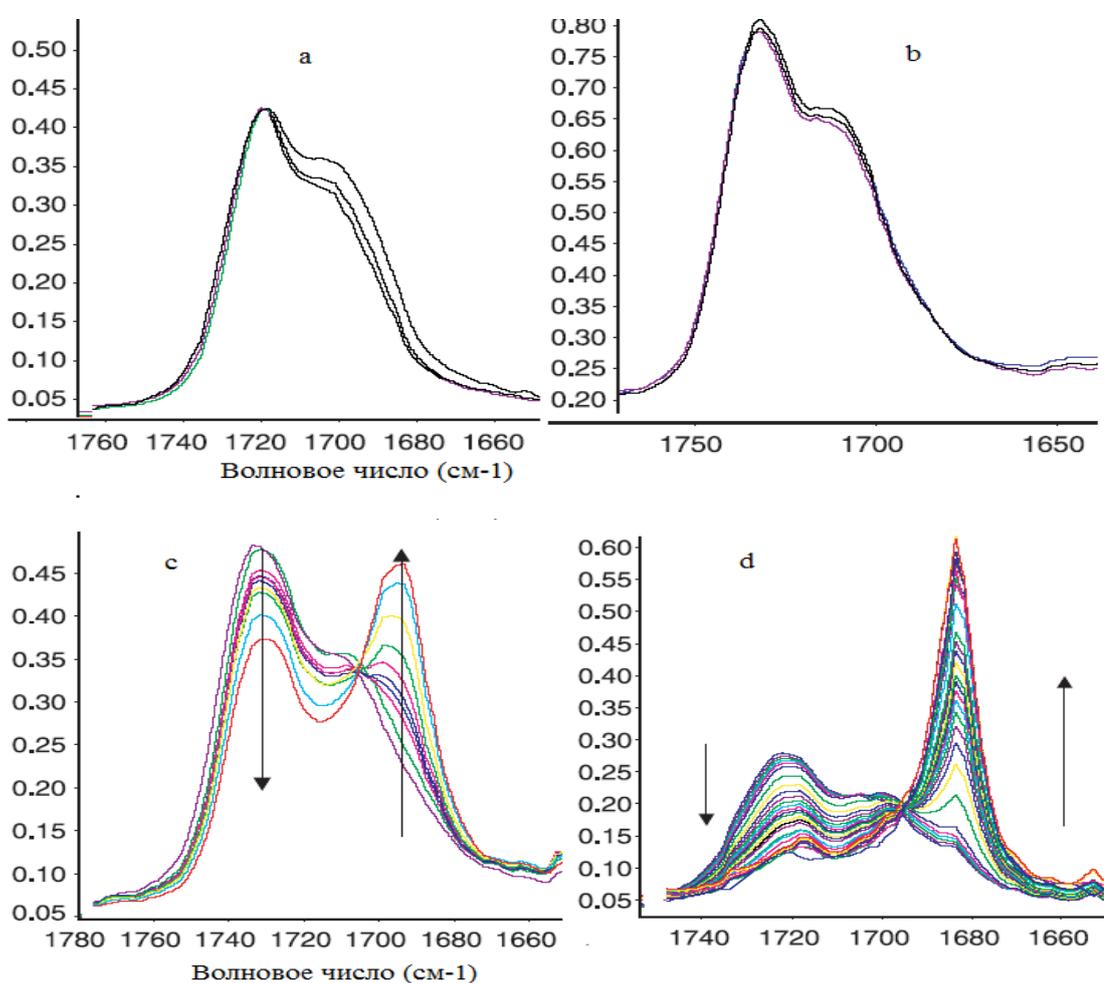


Рисунок 1.1. Карбонильная область в ИК спектре полиуретанов на основе 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата после 0; 60; 14400 мин (а), 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата после 0; 60; 14400 мин (b), 1,4-фенилендиизоцианата с 0 до 8200 мин (c), транс-1,4-циклогексилдиизоцианата с 0 до 240 мин (d).

Из приведенных данных следует, что скорость образования водородных связей и их количество сильно зависит от природы диизоцианата. Так в случае 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (рисунок 1.1 а, б) наблюдается медленное незначительное увеличение доли C=O групп связанных с водородом, в то время как уретан на основе 1,4-фенилендиизоцианата (рисунок 1.1 с) существенно быстрее образует водородные связи и наконец, максимальное количество водородных связей с наибольшей скоростью образует уретан на основе транс-1,4-циклогексилдиизоцианата (рисунок 1.1 d).

Также при исследовании влияния структуры норборнандиизоцианата, изофарондиизоцианата, 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата, 1,6-гексаметилендиизоцианата и их содержания в полиуретанах на степень водородного связывания было показано, что при увеличении содержания диизоцианата с 10 до 50 % концентрация связанных C=O групп увеличивается одинаково для двух первых, несколько меньше для третьего и наиболее интенсивно для четвертого [120]. Стоит отметить, что интенсивность полос связанных C=O для полиуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата всегда больше, чем интенсивность полосы несвязанных C=O групп. Данное различие обусловлено симметричностью диизоцианатов и их способностью к кристаллизации. Влияние строения диизоцианата на физико-механические и морфологические свойства полиуретановых эластомеров на основе сложного полиэфира представлены в работе [121], где с помощью ИК дихроизма показана наибольшая обратимость ориентационных процессов при деформации в случае использования 1,5-нафтилендиизоцианата и *n*-фенилендиизоцианата, в то время как при использовании 4,4'-дифенилметандиизоцианата перестройка необратима. Это по-видимому и объясняет причину низкой устойчивости к циклическим нагрузкам эластомеров на основе МДИ.

Также с помощью ИК спектроскопии исследовано влияние природы и плотности химической сшивки на степень самоассоциации уретановых групп и сделан вывод, что химическая сшивка полиэфируретанов, осуществляемая путем введения низкомолекулярных полифункциональных сшивающих агентов, не

компенсирует снижение некоторых физико-механических характеристик, обусловленного ухудшением возможности образования ассоциатов жестких сегментов [122].

Образование водородных связей в уретанах и мочевинах приводит к снижению частоты валентных колебаний карбонильной группы C=O. Как и в случае N-H, полоса поглощения карбонила при связывании с протоном смещается в область низких частот [115]. Это хорошо видно на примере модельных соединений на основе 1,4-фенилена (рисунок 1.2) [119]. Так вершина полосы поглощения C=O в модельном сложном эфире, не образующем водородных связей, соответствует  $1722\text{ см}^{-1}$ , в уретане  $1695\text{ см}^{-1}$  и модельной мочеvine  $1635\text{ см}^{-1}$ . Полиэфируретанмочевины имеют близкие соответствующие значения частот поглощения C=O свободных ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) от водородных связей и связанных ( $1640\text{ см}^{-1}$ ) ими в мочевиновых самоассоциатах [112, 123, 124].

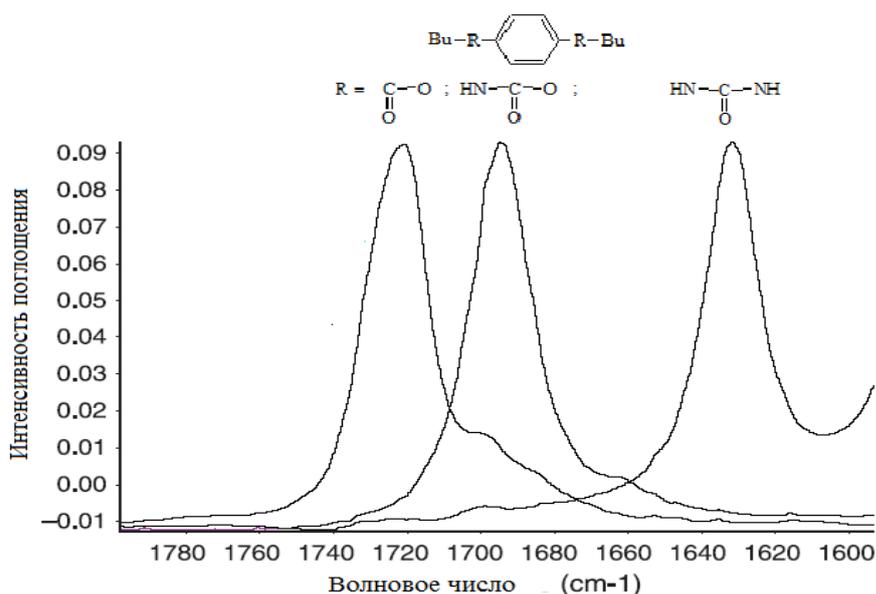


Рисунок 1.2. Карбонильная область в ИК спектрах модельного сложного эфира, уретана и мочевины.

Исследование водородных связей, проведенное с использованием модельного N-фенилуретана позволяет заключить, что в полиуретане на основе сложного полиэфира в основном формируется связь между N-H и C=O

сложноэфирной группы, а на основе простого полиэфира – между N-H и C=O уретановых групп [125]. На основании этих данных сделано предположение о различной ориентации жестких сегментов в этих эластомерах. Как уже отмечалось, с помощью ИК спектроскопии может быть оценена степень сегрегации жестких сегментов, также по ширине полос поглощения N-H можно судить о степени кристалличности доменов, а по частоте валентных колебаний – о взаимной ориентации групп N-H и C=O [88]. Однако, методом ИК спектроскопии не удастся установить однозначную взаимосвязь между водородными связями в полиуретанах и температурами их стеклования и плавления, морфологическими переходами при температурном сканировании [87, 124]. Тем не менее обнаружено, что при повышении температуры ( $>50^{\circ}\text{C}$ ) происходит диссоциация водородных связей [126 – 128]. В работе [129] авторы полагают, что при возникновении водородных связей между N-H и кислородом простого полиэфира с увеличением концентрации уретановых групп вращение гибких сегментов полифуритной составляющей цепи из-за возросшего межмолекулярного взаимодействия сильно ограничено и её  $T_c$  должна возрастать, а кристаллизационная способность падать. Полученные ими экспериментальные данные с помощью ДСК свидетельствуют о незначительном понижении температуры плавления, но уменьшении кристаллизационной способности и неизменности  $T_c$  при увеличении концентрации уретановых групп. Стоит отметить, что при увеличении молекулярной массы полифурита при постоянном содержании жесткого сегмента  $T_c$  понижается, а кристаллизационная способность увеличивается. Исследования полиэфирмочевин, где с увеличением молекулярной массы полиэфира уменьшалось содержание изоцианатной составляющей, а удлинитель цепи не использовался показали, что при увеличении длины полиэфирного сегмента в два раза его температура стеклования и максимум ( $\text{tg } \delta$ ) механических потерь (при  $-60^{\circ}\text{C}$ ) не изменился, однако по данным ДСК температура плавления повысилась с  $-25$  до  $0^{\circ}\text{C}$ , а температура плавления жесткого сегмента понизилась с  $116$  до  $103^{\circ}\text{C}$  [130]. Из представленных данных сложно однозначно выделить роль водородных связей между уретановыми или

мочевинными группами в изменении температур стеклования и плавления составных сегментов. Таким образом, необходимо очень осторожно рассматривать соотношение структура – свойство в полиуретанах и полимочевинах только с позиции влияния водородных связей. Так, например, термодинамическая несовместимость жестких и гибких сегментов является причиной фазового разделения и образования доменной структуры [87]. Как правило, для детального исследования влияния различных факторов на свойства сегментированных полиуретанов наряду с ИК исследованиями водородных связей применяют и другие физико-химические методы: ДСК, ДМА, ТМА, SAXS [65] и WAXS и др.

В работе [114] методом ДСК исследовали кристаллические 1,3-диметилмочевину, полиэтиленоксид и их смеси различного состава. Оказалось, что с повышением содержания полиэтиленоксида в смеси температура плавления диметилмочевины ( $T_{пл} = 108^{\circ}\text{C}$ ) понижается до  $89^{\circ}\text{C}$  при содержании 50 % мас., а при увеличении содержания диметилмочевины температура плавления полиэтиленоксида ( $T_{пл} = 49^{\circ}\text{C}$ ) в смеси понижается до  $34^{\circ}\text{C}$  при его содержании 10 %. Это объясняется разрушением водородных связей в диметилмочевине появлением кислорода простого полиэфира и образованием нового типа водородных связей. Из представленного исследования можно предположить, что снижение температуры плавления компонентов связано вовсе не с энергией различных типов водородных связей, а с возникновением дефектов в кристаллических структурах в виде внедрения инородного компонента. Наиболее подробное описание исследований водородных связей в полимерных смесях представлено в обзоре [110].

#### **1.4.4 Морфология, физико-химические и физико-механические свойства сегментированных полиуретанов и полимочевин**

Полимеры с высоким молекулярным весом очень часто не смешиваются между собой. Несовместимость для таких систем наблюдается в растворе, расплаве и твердом состоянии вследствие очень малого значения энтропии смешения ( $\Delta S$ ). Из выражения свободной энергии

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

видно, что даже небольшие положительные изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) из-за эндотермического эффекта при смешении оказывается достаточным для положительного изменения свободной энергии. Это определяет термодинамическую несовместимость полимеров [62]. Движущей силой формирования доменной структуры в блок-сополимерах является термодинамическая несовместимость блоков [64].

Процесс образования микродоменов в сополимерах также обусловлен низкой энтропией смешения сильнополярных, например, мочевиновых сегментов с неполярными силоксановыми сегментами, связанными в единую цепь полисилоксанмочевин. Однако это не выгодно по энтропийным причинам. Таким образом, возникновение доменов и их размеры зависят от вклада внутренней энергии и энергии взаимодействия сегментов в свободную энергию. Основными параметрами определяющими морфологию полиуретановых и полимочевинных эластомеров являются природа и размеры сегментов, а также характер взаимодействия между ними [131, 132] и растворителем [133]. Образование доменов в таком сополимере схематично представлено на рисунке 1.3.

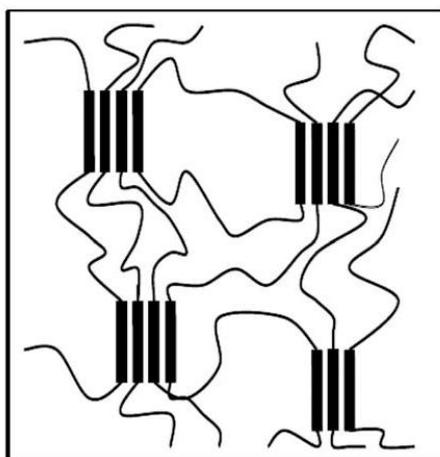


Рисунок 1.3. Схематичное изображение доменов образованных жесткими мочевиновыми или уретановыми сегментами.

Морфология многофазной системы играет важную роль в определении конечных свойств материала. Направленное изменение морфологии полимеров позволяет получать эластомеры с комплексом заданных свойств. Однако морфология сегментированных полиуретанов и полимочевин сложна и зависит от большого числа факторов, в том числе степени фазового разделения, которая в сегментированных сополимерах сильно зависит от длины, симметрии и химической природы исходного олигомера, удлинителя цепи, диизоцианата, условий синтеза, а также энергии водородных связей между сегментами [134].

Доменная морфология полиуретановых и полимочевинных эластомеров обеспечивает своего рода физическую сшивку полимерных цепей, при этом стоит отметить, что совокупность всех физических (надмолекулярных) и химических связей составляет общую энергию когезии материала, тем не менее сегрегация полярных сегментов приводит к дискретности свойств в объёме эластомеров, в том числе энергии когезии. Из сказанного следует, что в целом свойства эластомера с доменной морфологией обусловлены свойствами каждой фазы и результатом их взаимодействия. Это хорошо согласуется с многочисленными исследованиями морфологии сегментированных полиуретанов методами ДСК, ДМА, ТМА, рентгеноструктурного анализа и менее распространёнными методами импульсного ЯМР [135], двойного лучепреломления [136], высоковольтной электронной микроскопии [137] и малоуглового рассеяния света [138].

В научной литературе содержится большое число ДСК-исследований сегментированных полиуретановых эластомеров. Данным методом показано как наличие гетерофазности, так и изменение характера фазовых переходов первого и второго рода каждой фазы в зависимости от химического состава, строения, способа получения эластомеров и термической истории образца [139].

На примере полиэфируретанов с различным содержанием жестких сегментов методом ДСК показано наличие двух переходов при температурном сканировании. Низкотемпературный соответствует  $T_c$  полиэфирного блока, а высокотемпературный – плавлению жестких доменов из уретановых сегментов.

При этом увеличение содержания жестких сегментов с 30 до 50 % привело к понижению  $T_c$  полиэфирной фазы с  $-59,3$  до  $-62,7^\circ\text{C}$ , соответственно, в то время как для исходного полиэфиргликоля  $T_c = -69^\circ\text{C}$ , а эндотермический пик плавления ( $213,5^\circ\text{C}$ ) наблюдается только при большем содержании 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандиизоцианата [140]. Данный результат свидетельствует о экстремальной зависимости  $T_c$  полиэфирной фазы от содержания жестких сегментов, что обусловлено различной степенью сегрегации и различной подвижностью участков полимерных цепей. ДСК полиуретановых эластомеров дает информацию лишь о взаимодействии между фазами и внутри фаз, но в отличие от ДМА не характеризует морфологию образцов и непрерывность фаз. Данные ДМА указывают на лучшую сегрегацию жестких доменов в эластомере с содержанием последних 50 %, а также на наличие аморфной и кристаллической фазы в жестких доменах. Эти выводы также подтверждаются данными SAXS и WAXD. Также понижение  $T_c$  мягкой фазы наблюдается и с увеличением молекулярной массы олигоэфирной составляющей полиуретана при постоянном содержании жестких сегментов [129].

Показательным с точки зрения влияния природы и размера заместителей в жестких сегментах на характер их сегрегации является сравнение малоугловых дифрактограмм образцов полиуретанмочевинных иономеров [118]. При использовании в качестве удлинителя цепи 2-(2-гидроксиэтил)-4-фенилсемикарбазида в образцах полиуретанов наблюдается эффект экранирования полярных уретановых и мочевиновых группы, препятствующий образованию водородных связей, поэтому дискретный максимум на дифрактограмме 1 (рисунок 1.4) имеет протяженный характер и указывает на слабую рассеивающую способность элементов структуры образца. При замене фенильного заместителя на более полярный радикал пиридиния приводит к существенному усилению межмолекулярного взаимодействия между жесткими блоками, в результате чего гетерогенность структуры сегментированных полиуретанмочевин резко возрастает, дифрактограммы 2 – 4 (рисунок 1.4). При этом влияние природы

противоиона ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) сказывается только на внутренней структуре и плотности упаковки жестких доменов.

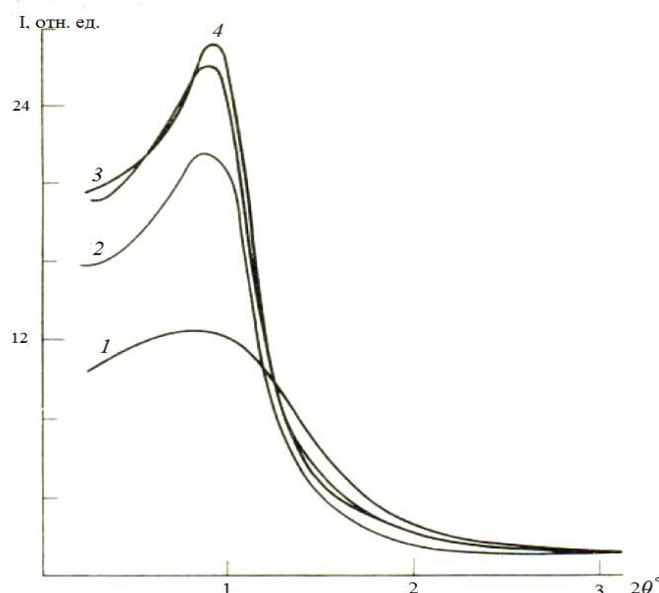


Рисунок 1.4. Малоугловые дифрактограммы образцов полиуретанмочевин с использованием различных удлинителей цепи: а) 2-(2-гидроксиэтил)-4-фенилсемикарбазида (1); б) N-(1-(2-гидроксиэтил)гидразинокарбонилметил)-пиридиний с противоионами  $\text{Cl}^-$  (2)  $\text{Br}^-$  (3)  $\text{I}^-$  (4) [118].

Также хорошо известный в литературе «зигзаг» - эффект, который служит примером влияния геометрического расположения полимерных молекул на эффективность взаимодействия между полярными уретановыми или мочевиными группами. Указанный эффект заключается в различии степени сближения карбонильного кислорода и N-H в уретанах с четным и нечетным числом атомов углерода в исходном диоле или диизоцианате [72, 141]. При четном числе атомов углерода взаимодействие между указанными группами реализуется в большей степени.

Исследование влияния способа синтеза полиуретановых иономеров на процесс формирования микроструктуры и термомеханические свойства показало, что по данным SAXS эластомер, полученный одностадийным методом обладает

наилучшим микрофазовым разделением с узкой дисперсностью по размерам доменов, и имеет наибольшую деформацию в высокоэластическом состоянии и наименьшую температуру текучести в сравнении с эластомерами, полученными предполимерным методом [142]. По мнению авторов данное противоречие свойств и структуры связано с различным механизмом образования жестких доменов в процессе синтеза. Стоит отметить, что данный результат не согласуется с мнением о более высоких механических свойствах полиуретанов, полученных по двухстадийной схеме [86]. Также в работе [143] сделаны выводы о изменении типа надмолекулярной структуры и свойств структурных элементов в зависимости от способа и температуры синтеза.

Эффективным путем регулирования свойств сегментированных полиэфируретанов является применение в качестве гибких сегментов смесей кристаллизующихся олигоэфиргликолей заданного состава и молекулярной массы. Методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей показано, что в полиуретанах на основе как простых, так и сложных полиэфиров на дифрактограммах отсутствуют четко выраженные максимумы рассеяния, а при использовании смеси этих полиэфиров в различных соотношениях в полиуретанах происходит изменение степени сегрегации в домены, их размеров и плотности упаковки [144, 145]. Также путем изменения природы компонентов жестких блоков показана возможность изменения термических и вязкоупругих свойств полиэфируретанов на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и бис-(2-оксиэтил)фосфиновой кислоты [132], где использовались удлинители цепи с различной полярностью: 1,4-бутандиол, дигидразидизофталевой кислоты или бис-(оксиметил)фосфиновой кислоты. Оказалось, что по данным SAXS и изменению плотности с увеличением полярности удлинителей цепи увеличивается плотность упаковки жестких доменов, а фосфорсодержащие удлинители цепи понижают способность жестких блоков к самоассоциации в жесткие домены, снижая механические и высокотемпературные характеристики полиуретанов.

Очевидно, что на механические свойства оказывают существенное влияние как мягкие, так и жесткие сегменты [146], однако при разных степенях

деформации преобладающую роль играют первые или вторые. Показано, что вклад жесткого компонента в механизм деформации полиуретановых эластомеров зависит от его содержания и степени растяжения образца, а преобладающая роль гибкого компонента обнаруживается лишь в размягченных образцах с содержанием жестких блоков, не превышающем 30 % [147].

На ряду с изучением зависимости процесса сегрегации жестких сегментов от их химического состава и структуры исследовано влияние температуры на процесс образования и свойства жестких доменов. ТМА исследования образца полиэфируретанмочевины показали, что перед развитием вязкого течения наблюдается некоторый подъем зависимости и затем ее замедление (рисунок 1.5 а), что связано с появлением пластичности, подавляемым дополнительным структурированием при повышении температуры [64]. Это подтверждается данными SAXS (рисунок 1.5 б), совершенствование надмолекулярной структуры происходит до 220°C и далее она разрушается. В приведенной работе отмечено, что интенсивность рассеяния под фиксированным углом увеличивается до некоторой значения, далее почти не изменяется во времени (рисунок 1.5 в). После охлаждения интенсивность резко падает, но остается на более высоком уровне, чем для исходного состояния, что связывают с обратимым изменением плотности доменов и необратимыми процессами совершенствования структуры. При частичной кристалличности жестких доменов процесс их совершенствования и дальнейшего разрушения с повышением температуры существенно осложняется в отличие от полиэфируретанов с полностью аморфными доменами [90].

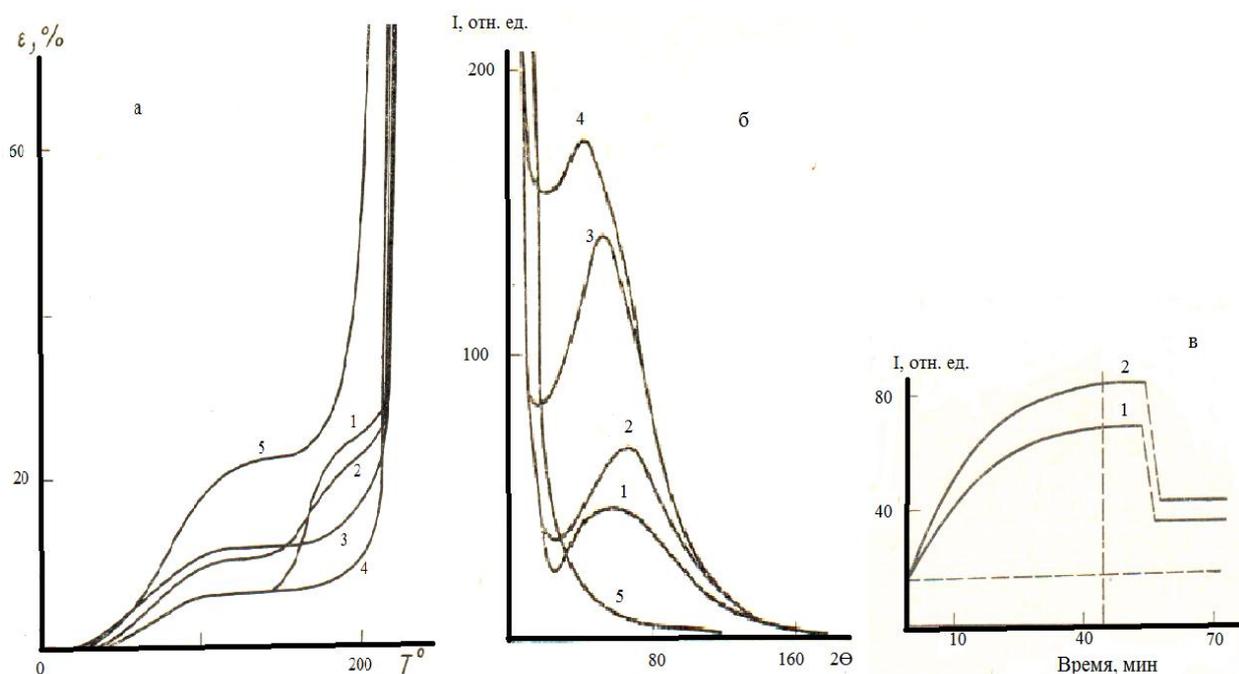


Рисунок 1.5. **а** – ТМА кривые полиэфируретанмочевин в исходном состоянии (1) и образцов, предварительно прогретых в режиме ТМА (без наложения нагрузки) до 150 (2), 170 (3), 190 (4) и 210°С (5). Нагрузка 0,32 МПа, скорость нагрева 3 град./мин; **б** – SAXS кривые (в пересчете на точечную коллимацию) полиэфируретанмочевин в исходном состоянии (1) и образцов, предварительно прогретых до 170 (2), 190 (3), 220 (4) и 250°С (5); **в** – Изменение интенсивности рентгеновского рассеяния полиэфируретанмочевины для угла  $2\theta=40'$  во времени при нагревании от комнатой температуры до 170 (1), 190°С (2) и выдерживании при этих температурах. (Показаны уровни  $I$  после охлаждения образцов).

Стоит отметить особенность влияния природы мягкого сегмента в полиуретанах на температуру и интервал стеклования чистого исходного олигомера и в составе полиуретана. При сравнении  $T_c$  полиуретанов на основе карбоцепных олигомеров различной молекулярной массы и полиэфируретанов выяснилось, что переход от олигоэфиров к полиуретановым эластомерам сопровождается скачкообразным повышением  $T_c$ , что свидетельствует о резком снижении подвижности олигомерного блока в составе цепи, а при переходе от олигодиена к эластомеру  $T_c$  не изменяется, тем не менее в обоих случаях наблюдается увеличение интервала стеклования [131, 148, 149]. Это связано с крайне низкой

совместимостью полибутадиеновой и уретановой составляющей [150, 151]. Таким образом, полярность и размер гибких блоков обуславливает степень микрофазового разделения, а их термоэластические свойства определяют деформационное поведение системы в целом [152]. Исследования формы структурных элементов с помощью метода SAXS и результаты просвечивающей электронной микроскопии также показывают четкую границу между мягкой полиизобутиленовой матрицей и жесткими доменами [153]. При этом структурирование жестких блоков, происходящее в результате перестройки сетки водородных связей при растяжении, играет существенную роль в деформационном поведении таких систем [131].

Наличие водородных связей сказывается на морфологии и свойствах полиуретанов и полимочевин, но не является доминирующим, тем не менее, они влияют на внутреннюю организацию доменов, ориентационное поведение сегментов и как следствие механические свойства образца [154]. Это подтверждают результаты работы [155], где наблюдается резкое различие в термомеханических свойствах полиэфируретанов и полиэфир-мочевин в зависимости от структуры изомеров толуилنديизоцианата (рисунок 1.6).

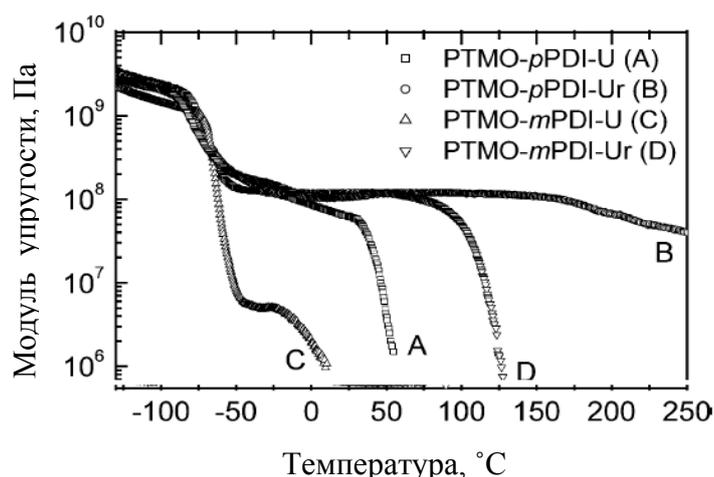


Рисунок 1.6. Кривые ДМА для: полиэфируретанов на основе 1,4-толуилنديизоцианата (A), 1,3-толуилنديизоцианата (C) и полиэфирмочевин на основе 1,4-толуилنديизоцианата (B), 1,3-толуилنديизоцианата (D).

Очевидно сильное влияние симметрии диизоцианата на образование водородных связей внутри доменов из жестких сегментов на свойства полиуретанов и полимочевин, при сохранении термодинамической несовместимости составляющих сегментов [120, 155, 156]. По мнению авторов более высокие механические характеристики полиэфирмочевин обусловлены образованием прочных бидентантных водородных связей между мочевиными группами.

Еще одним ярким примером влияния водородных связей между жесткими и мягкими сегментами на механические свойства является сравнение кривых растяжения полиэфирмочевин и полисилоксанмочевин [114, 115]. В приведенных исследованиях для синтеза полисилоксанмочевины и полиэтиленоксидмочевины использовали полидиметилсилоксан ( $M_n = 800$  г/моль), полиэтиленоксид ( $M_n = 800$  г/моль) с концевыми карбофункциональными аминогруппами, соответственно, и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат. Оба полученных сополимера имели одинаковое содержание мягких и жестких сегментов 75,3 % и 24,7 %, соответственно. Как можно видеть из рисунка 1.7 полисилоксанмочевина обладает довольно высоким значением модуля (125 МПа) и напряжением при разрыве (17,8 МПа) с удлинением 550 %, а полиэтиленоксидмочевина оказалась крайне не прочной и для нее напряжение при разрыве составило 0,25 МПа.

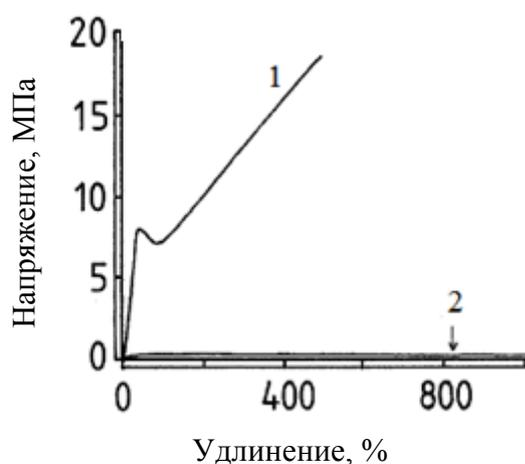


Рисунок 1.7. Кривые растяжения: 1 – полисилоксанмочевины, 2 – полиэтиленоксидмочевины.

Авторы полагают, что данное различие в прочностных свойствах полученных сополимеров объясняется очень хорошим фазовым разделением в полисилоксанмочевине [157] и отсутствием такового в полиэтиленоксидмочевине из-за частичного смешивания мягких и жестких сегментов, которое в свою очередь обусловлено сильным водородным связыванием жесткого мочевинового блока с мягким эфирным блоком [93, 110, 158]. К схожим выводам о наибольшем микрофазовом смещении в полиэфируретанах в сравнении с полибутадиенуретаном пришли и авторы работ [131, 148]. Методами ДСК и ДМА показано, что степень микрофазового разделения тем выше, чем больше молекулярная масса олигоэфирного блока [159]. В политетраметиленоксидмочевинах без удлинителей цепи в отличие от полиэтиленоксидмочевины наблюдается хорошее разделение фаз даже при содержании жестких сегментов 6% [130, 156]. Результаты, приведенные в работах [112, 160, 161] ясно показывают, что доминирующим фактором в фазовом разделении в полимочевинах и полиуретанах на основе полиэфиров является кристаллизация жестких сегментов, а прочностные свойства данных полимеров тем выше, чем полнее разделение фаз мягких и жестких сегментов. Не возможно оставить без внимания результаты исследования свойств сегментированных полиуретанов на основе олигосилоксанов и олиготетраметиленоксида, где частичное смешение уретановых сегментов и олигоэфирных блоков за счет водородных связей снижает степень фазового разделения в эластомере в сравнении с чистым полисилоксануретаном [158]. В результате прочность при растяжении этих эластомеров увеличивается, как из-за указанного эффекта олигоэфирных блоков, так и за счет их частичной кристаллизации, что согласуется с данными ДСК и ДМА. Прочность при растяжении полиуретанов на основе олигодиметилсилоксана, олигоэтиленоксида и олиготетраметиленоксида увеличивается с повышением молекулярной массы последнего [162].

Как уже говорилось выше, разделение фаз в блок-сополимерах связано с термодинамической несовместимостью блоков. Сегментированные полдиметилсилоксануретаны и тем более полидиметилсилоксанмочевины содержат сильнополярные уретановые и мочевиновые группировки и неполярные очень

гибкие диметилсилоксановые блоки, обладающие крайне низкой совместимостью. По данным ТМА, ДМА и рентгеноструктурного анализа полисилоксанмочевины и полисилоксануретаны обладают очень хорошим микрофазным разделением как в присутствии низкомолекулярных удлинителей цепи, так и без них [93, 157, 110, 113, 163, 134, 127, 164] и как следствие высокими физико-механическими свойствами характерными для сегментированных полиуретанов и полиуретанмочевин.

В работе [134] методами ДМА и SAXS подробно исследовано влияние молекулярной массы силоксанового блока (900, 2500, 7000 г/моль), и количества различных по составу и структуре удлинителей цепи на свойства сегментированных полисилоксануретанов и полисилоксанмочевин на основе 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата (таблица 1.4). По данным ДМА образцы полисилоксанмочевин обладают более протяженным плато высокой эластичности в сравнении с полисилоксануретанами. Стоит отметить, что в процессе нагрева образцов содержащих силоксановые блоки с массой 7000 г/моль происходит их кристаллизация при  $-55^{\circ}\text{C}$ . Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей свидетельствуют о гетерогенной морфологии этих эластомеров и в случае уретанов наблюдаются более острые пики, чем в мочевилах, что связано с меньшей контрастностью электронной плотности фаз в последних. Как и в случае с полиэфируретанмочевинами [165], оба метода указывают на увеличение степени разделения фаз с ростом молекулярной массы полидиметилсилоксана при постоянном содержании жестких сегментов или при увеличении их содержания при постоянной молекулярной массе силоксана.

Хорошее микрофазовое разделение наблюдается в полидиметилсилоксанмочевинах и при очень низком содержании жестких сегментов (1,43 – 14,40 %), при этом предел прочности при растяжении линейно зависит от их содержания и не зависит от структуры удлинителя цепи [166].

Таблица 1.4. Изменение модуля Юнга (Е), предела прочности ( $\sigma$ ) и удлинения при разрыве ( $\epsilon$ ) в зависимости от состава полисилоксануретанов и полисилоксанмочевин. (Обозначения: С – полидиметилсилоксан. Удлинитель цепи: БД – 1,4-бутандиол; ЭГ – этиленгликоль; ПГ – пропиленгликоль; ЭД – этлендиамин; ГД – 1,6-диаминогексан, ДП – 2-метил-1,5-диаминопентан).

Сополимер	Е, МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	Сополимер	Е, МПа	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
Полисилоксануретаны				Полисилоксанмочевины			
С0.9-БД30	25.0	5.3	400	С0.9-ЭД25	56.0	6.8	400
С2.5-БД30	16.0	6.0	220	С2.5-ЭД25	18.2	8.6	265
С7.0-БД30	2.3	2.4	166	С7.0-ЭД25	13.5	7.1	130
С2.5-ЭГ30	6.0	4.9	150	С2.5-ЭД16	5.5	4.2	455
С2.5-ЭГ40	22.0	8.0	72	С2.5-ЭД20	9.7	5.3	240
С2.5-ЭГ50	67.0	12.2	40	С2.5-ЭД25	18.2	8.7	265
С2.5-ЭГ30	6.0	4.9	150	С2.5-ЭД25	18.2	8.7	265
С2.5-БД30	16.0	6.0	220	С2.5-ГД25	16.3	10.0	280
С2.5-ПГ30	6.0	3.3	110	С2.5-ДП25	20.2	8.0	260

Таким образом, сегментированные полиуретаны и полимочевины представляют особый класс полимеров из-за большого разнообразия химического строения полимерной цепи, определяющей морфологию эластомеров [108].

Совокупность всего разнообразия представленных в обзоре факторов определяет конечные свойства эластомеров. Поэтому для получения полиуретанов и полимочевин с необходимым комплексом свойств, а также предсказания их изменения в зависимости от вариации того или иного параметра нужно учитывать в отдельности влияние межмолекулярных связей, в том числе водородных, природы, состава, структуры и соотношения исходных компонентов, метода и условий поликонденсации, типа растворителя, гетерофазности,

термической и механической истории образца эластомера. Это становится возможным лишь при комплексном использовании методов физико-химического и физико-механического анализа.

### **Вывод из обзора литературы**

Большой научный и практический интерес представляет исследование новых методов синтеза олигодиметилсилоксанов, содержащих аминоалкильные заместители у атома кремния с использованием (3-аминопропил)триалкоксисиланов и (3-аминопропил)метилдиалкоксисиланов, а также получение на их основе сегментированных полисилоксанмочевин. Выбор данного подхода к синтезу олигомеров обусловлен несколькими причинами. Во-первых, (3-аминопропил)алкоксисиланы являются доступными промышленными продуктами, стоимость которых более, чем на порядок ниже стоимости (3-аминопропил)диалкилалкокси- или хлорсиланов. Во-вторых, сочетание в одной молекуле нескольких алкоксигрупп, способных к ступенчатому силанолизу и гидролизу, 3-аминопропильной группы, катализирующей указанные реакции, и способность указанных силанов к циклизации с образованием N-триметилсилилированных производных 1-аза-2-силациклопентанов, существенно расширяют синтетические возможности по созданию силоксановых полимеров различного состава и структуры. Как следствие, на основе синтезированных таким образом, аминифункциональных силоксановых олигомеров, возможно получение как линейных, так и сшитых по остаточным алкоксигруппам полисилоксанмочевин, представляющих научный интерес с точки зрения зависимости физико-химических и механических свойств сегментированных полисилоксанмочевин от их состава, метода синтеза исходных аминосилоксанов, строения и внутренней морфологии.

## 2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1 Синтез мономерных кремнийорганических аминов и 1-аза-2-силациклопентанов

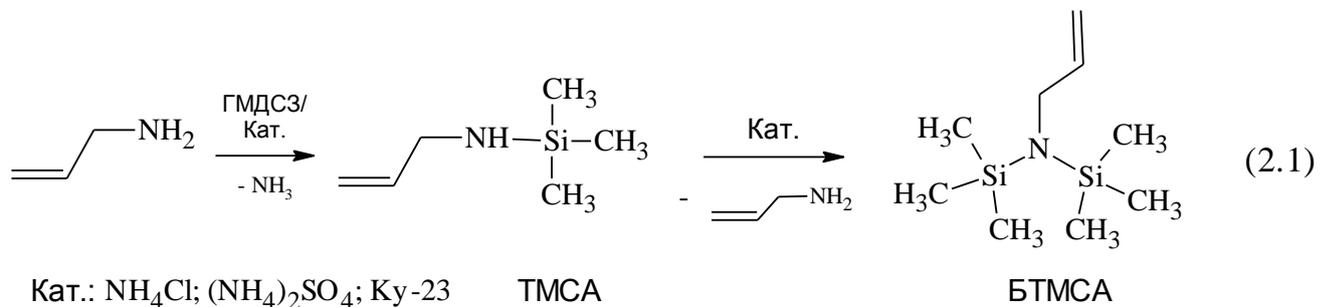
Первая часть настоящего исследования посвящена синтезу азотсодержащих кремнийорганических мономеров, которые могут быть использованы для синтеза полидиметил(3-аминопропил)силоксанов заданного состава и строения с применением различных синтетических схем. В качестве целевых мономеров нами были выбраны 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан, продукты переэтерификации (3-аминопропил)три- и (3-аминопропил)диалкоксисиланов триметилсиланолом, а также 1-аза-2-силациклопентаны.

#### 2.1.1 Синтез 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БАПДС).

1,3-Бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан  $O[SiMe_2(CH_2)_3NH_2]_2$  является важнейшим реагентом для синтеза  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов. Классическая схема его синтеза включает в себя: 1) триметилсилилирование аллиамина, 2) гидросилилирование N-триметилсилилаллиламина 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном в присутствии Pt катализатора и 3) снятие триметилсилильной защиты аминогруппы путем обработки продуктов гидросилилирования спиртами. Как было показано в обзоре литературы, предварительное триметилсилилирование аллиламина позволяет повысить выход 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана с 50 % [27] до 78 % [22, 23]. В качестве силилирующих агентов обычно применяются триметилхлорсилан (ТМХС) или гексаметилдисилазан в присутствии хлорида или сульфата аммония. При использовании ТМХС реакцию проводят в присутствии акцептора хлороводорода – триэтиламина, что требует дополнительной стадии фильтрации от твердого триэтиламина гидрохлорида, поэтому использование в качестве силилирующего реагента – гексаметилдисилазана ( $HN(SiMe_3)_2$ ) предпочтительнее.

Нами была исследована реакция триметилсилилирования аллиламина с гексаметилдисилазаном в присутствии различных катализаторов:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и сшитой сульфокатионитной смолы КУ-23 с содержанием сульфогрупп 3,8 мг-экв/г. Для удаления влаги и образования аммониевой соли сульфокатионит предварительно обрабатывали избытком  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ . С нашей точки зрения, использование сульфокатионита представляет исключительный интерес, так как позволяет полностью отделять катализатор фильтрованием.

Реакцию (схема 2.1) проводили при 55 – 60°C. Содержание катализаторов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  составляло 0,70 % и 1,73 % мас. соответственно, что обеспечивает равенство концентрации хлорид-анионов и сульфат-анионов в соответствующих реакционных массах. Содержание сульфокатионита составляло 1,73 % мас. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью ГЖХ. На рисунке 2.1 показано изменение содержания N-(триметилсилил)аллиламина  $\text{All-NH}(\text{SiMe}_3)$  в реакционной массе в присутствии различных катализаторов.



Из рисунка 2.1 видно, что с наибольшей скоростью и максимальным выходом N-(триметилсилил)аллиламина равным 75 % реакция протекает в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , а за это же время (6 ч) в присутствии  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выход целевого продукта составил 47 %. Наименьший выход N-(триметилсилил)аллиламина (35 %) наблюдается в случае использования сульфокатионитной смолы КУ-23, но дать однозначную оценку эффективности данного катализатора затруднительно вследствие неравенства концентраций каталитически активных единиц (таблица 2.1).

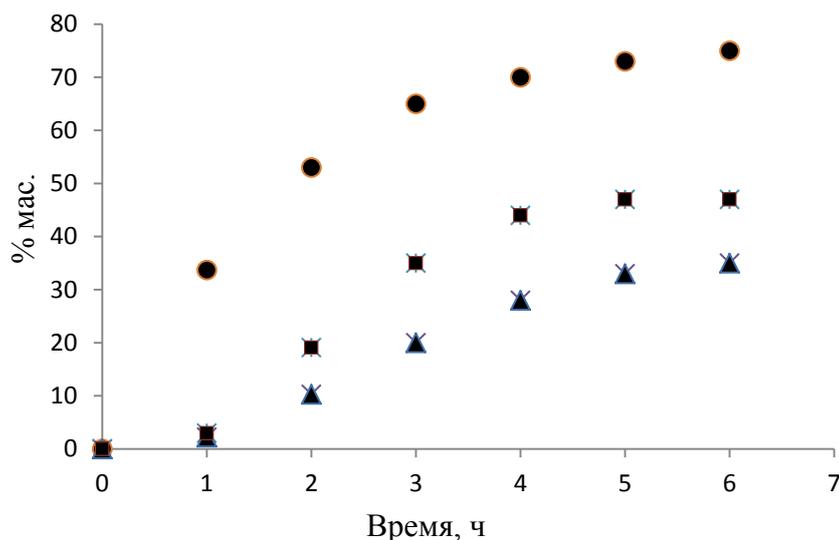


Рисунок 2.1. Изменение содержания N-(триметилсилил)аллиламина в реакционной массе при 60°C по данным ГЖХ в присутствии катализаторов:

● – 0,7 % NH<sub>4</sub>Cl, ■ – 1,73 % (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ▲ – 1,73 % КУ-23.

Таблица 2.1. Концентрации катализаторов триметилсилилирования аллиламина 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном.

Катализатор	Анион	Концентрация в реакционной массе	
		Катализатора, %, мас.	Анионов, моль-экв/кг
NH <sub>4</sub> Cl	Cl <sup>-</sup>	0,70	0,131
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,73	0,131
КУ-23 (3,8 мг-экв SO <sub>3</sub> H/г)	-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,73	0,812·10 <sup>-3</sup>

Следует также отметить, что наряду с целевым N-(триметилсилил)аллиламином в процессе триметилсилилирования в системах с (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и КУ-23 наблюдалось образование N,N-бис(триметилсилил)аллиламина All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по схеме 2.1, однако его содержание не превышало 3,0 и 1,5 мас. %, соответственно.

All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> также может быть использован для синтеза 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана, поэтому нами был проведен синтез All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> по реакции диспропорционирования All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) в присутствии тех же количеств NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и КУ-23. В результате кипячения реакционной массы при 110 – 120°С в течении 8 ч по данным ГЖХ содержание All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> составило 11 %, 78 % и 69 % при использовании NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и КУ-23, соответственно. Несмотря на низкое содержание сульфо-групп в реакционной массе, соль аммония на основе сульфокатионита КУ-23 проявляет высокую эффективность в реакции диспропорционирования. Следует отметить, что в отличие от (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при использовании КУ-23 в качестве катализатора не наблюдалось окисление аллиламина, выраженное сильным окрашиванием реакционной массы в насыщенный желто-коричневый цвет. Низкая эффективность NH<sub>4</sub>Cl в реакции диспропорционирования вероятно связана с резким снижением его концентрации в результате термической диссоциации при 120°С на летучие NH<sub>3</sub> и HCl, которые вновь взаимодействуют уже вне зоны протекания реакции. Целевой All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> был выделен и очищен двукратной фракционной перегонкой. Структура All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) и All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> подтверждена методом спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>29</sup>Si (рисунок 2.2).

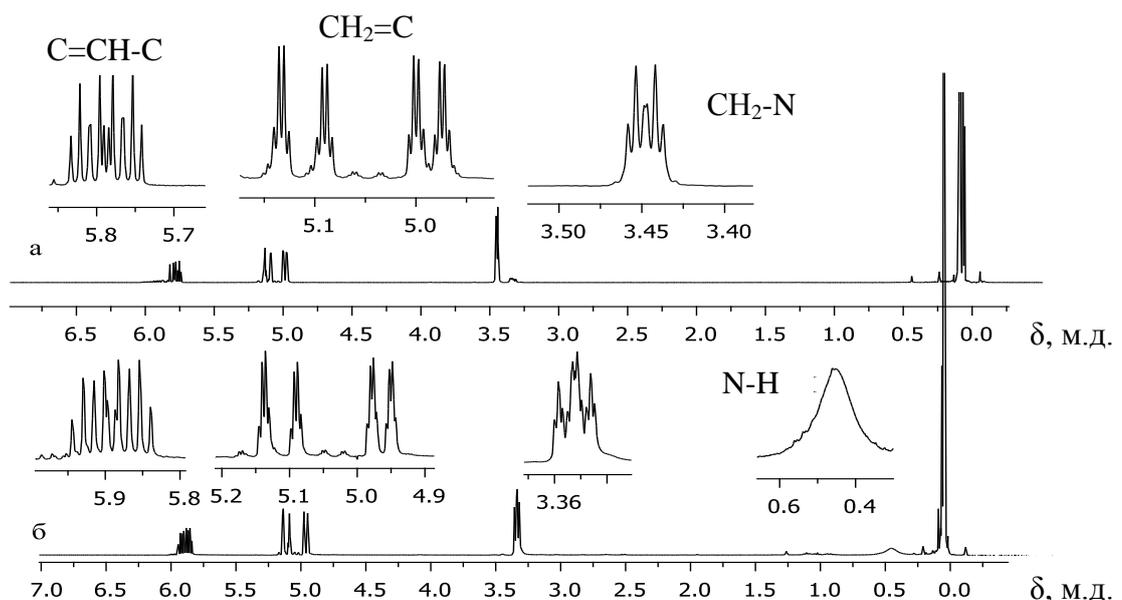
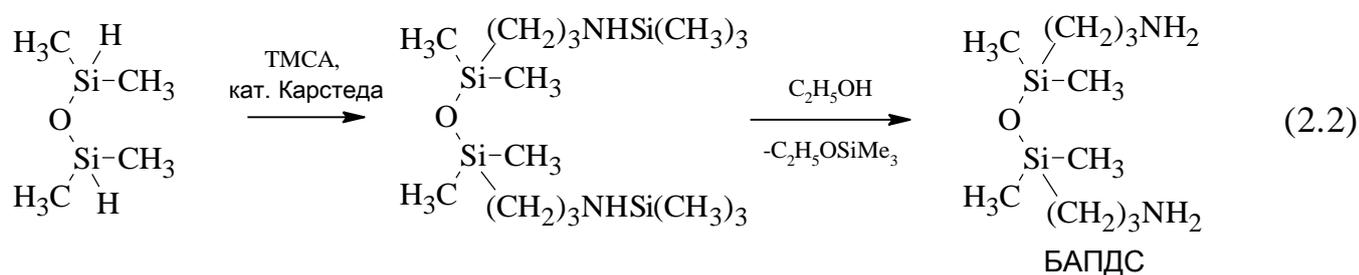


Рисунок 2.2. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): а – БТМСА, б – ТМСА, синтезированных с использованием КУ-23.

Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) и All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> содержат единственный сигнал атома кремния триметилсилильной группы у атома азота с  $\delta = 4,25$  м.д. и  $\delta = 6,52$  м.д., соответственно.

На втором этапе по известной методике [43] гидросилилированием All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) и All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 1,1,3,3-тетраметилдисилоксаном с последующей обработкой этиловым спиртом был синтезирован 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (схема 2.2).



Гидросилилирование проводили при 70 – 75°C в течение 7 ч в присутствии катализатора Карстеда (25,7 мг Pt на 1 кг реакционной массы). В реакции использовали ТМСА и БТМСА, синтезированные с применением различных катализаторов триметилсилилирования (NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, КУ-23) и очищенные двукратной дистилляцией, при этом по данным ГЖХ содержание основного вещества составляло 97 %, а 3 % соответствовало примеси 1,1,1,3,3,3-гексеметилдисилазана. Как видно из таблицы 2.2 выход 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана достигает максимального значения при гидросилилировании All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) и All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, синтезированных с использованием КУ-23. Это, вероятно, связано с уменьшением содержания примесей летучих солей аммония в исходных All-NH-(SiMe<sub>3</sub>) и All-N-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, дезактивирующих платиновый катализатор, что подтверждается отсутствием продуктов реакции гидросилилирования при предварительном добавлении в реакционную массу 0,01 % мас. хлорида или сульфата аммония. Чистота и состав O[SiMe<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> подтверждены методами ГЖХ и спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ .

Таблица 2.2. Зависимость выхода  $O[SiMe_2(CH_2)_3NH_2]_2$  от типа катализатора, используемого в синтезе ТМСА и БТМСА.

Катализатор	Выход БАПДС, %	
	ТМСА	БТМСА
$NH_4Cl$	70	-
$(NH_4)_2SO_4$	78	77
КУ-23	86	87

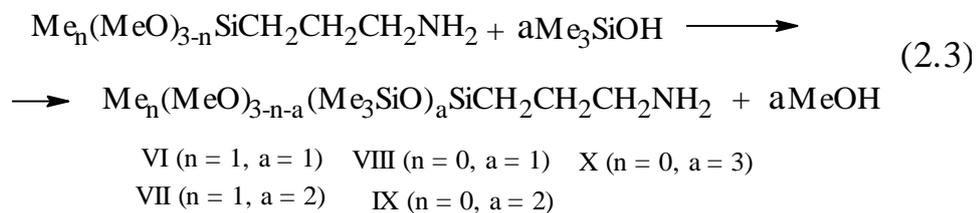
Таким образом, показано, что использование сшитой сульфокатионитной смолы в процессе триметилсилилирования аллиламина является хорошей альтернативой традиционно используемым  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ . Использование аммониевой соли на основе КУ-23 в данной реакции позволяет существенно упростить процесс удаления катализатора, снизить количество побочных продуктов – гидрохлорида и гидросульфата аллиламина, а также исключить загрязнение продуктов реакции и оборудования летучими солями аммония ( $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ) и тем самым повысить эффективность использования платинового катализатора в реакциях гидросилилирования  $All-NH-(SiMe_3)$  и  $All-N-(SiMe_3)_2$ . Не вступившие в реакцию исходные компоненты могут быть использованы повторно. Еще одним преимуществом использования КУ-23 является возможность его многократного использования в реакции триметилсилилирования аллиламина.

### 2.1.2 Синтез низкомолекулярных (3-аминопропил)силоксанов

Особый практический интерес для синтеза кремнийорганических олигомеров, наряду с три- и бифункциональными аминопропилалкоксисиланами представляют монофункциональные (3-аминопропил)алкоксисиланы. Такие силаны могут быть использованы для блокирования ОН-содержащих силоксановых олигомеров, MQ-смол, кремнеземов с образованием соответствующих (3-аминопропил)функциональных производных, а в случае  $\alpha,\omega$ -

дигидроксиполидиметилсилоксанов (каучуки типа СКТН) такая реакция будет приводить к образованию  $\alpha,\omega$ -бис-(3-аминопропил)полидиметилсилоксанов.

Для синтеза монофункциональных алкоксисиланов, а также для выявления соответствия между структурой аминоксодержащего силоксанового фрагмента и химическими сдвигами соответствующих ядер в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  силанолизом (3-аминопропил)метилдиметоксисилана (АПДМС) и (3-аминопропил)триметоксисилана (АПТМС) триметилсиланолом  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  синтезирован ряд силоксанов (VI–X). Реакцию проводили по известной общей схеме 2.3 [35, 167]:



Продукты монозамещения  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (VI) и  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (VII) легко образуются при комнатной температуре. Дизамещенные  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (VIII) и  $(\text{Me}_3\text{SiO})_2(\text{MeO})\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (IX) только при температурах (60 – 80°C), а трехзамещенное соединение  $(\text{Me}_3\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (X) при продолжительном кипячении  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiOH}$ . Однако с повышением температуры возрастает скорость гомоконденсации триметилсиланола с образованием гексаметилдисилоксана и воды, и возрастает роль побочной реакции гидролиза.

$(\text{Me}_3\text{SiO})\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (XI), синтезирован каталитической перегруппировкой  $\text{O}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$  и двукратного избытка гексаметилдисилоксана в присутствии гидроксида тетраметиламмония по схеме 2.4.

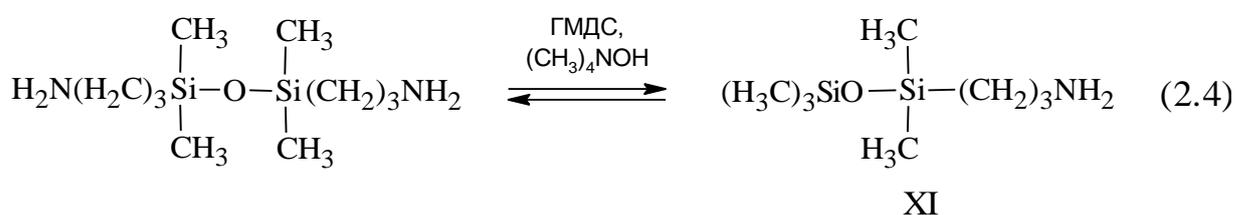


Таблица 2.3. Структура и выход аминосилоксанов с общей формулой:



Исходный силан/ дисилоксан	Структура синтезированных силоксанов	$\delta$ , м.д. в ЯМР $^{29}\text{Si}$ ( $\text{CDCl}_3$ )		Побоч- ный продукт, (% мас.)	Вы- ход, %
		$\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	$\text{SiMe}_3$		
$\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ IV		-2,60*	-		
	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ VI	-12,75	6,36	VII (5)	88
	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO} \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ VII	-21,98	6,65	0	100
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ V		-42,45*	-		
	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ VIII	-49,81	8,59	IX (9)	81
	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO} \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ IX	-57,87	7,65	X (1,5)	94
	$\begin{array}{c} (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO} \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO} \end{array}$ X	-65,81	7,05	0	100
$\text{O}[\text{SiMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_2$ III	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{SiO}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ XI	6,44	6,85	-	77

\*- для исходных АПДМС и АПТМС.

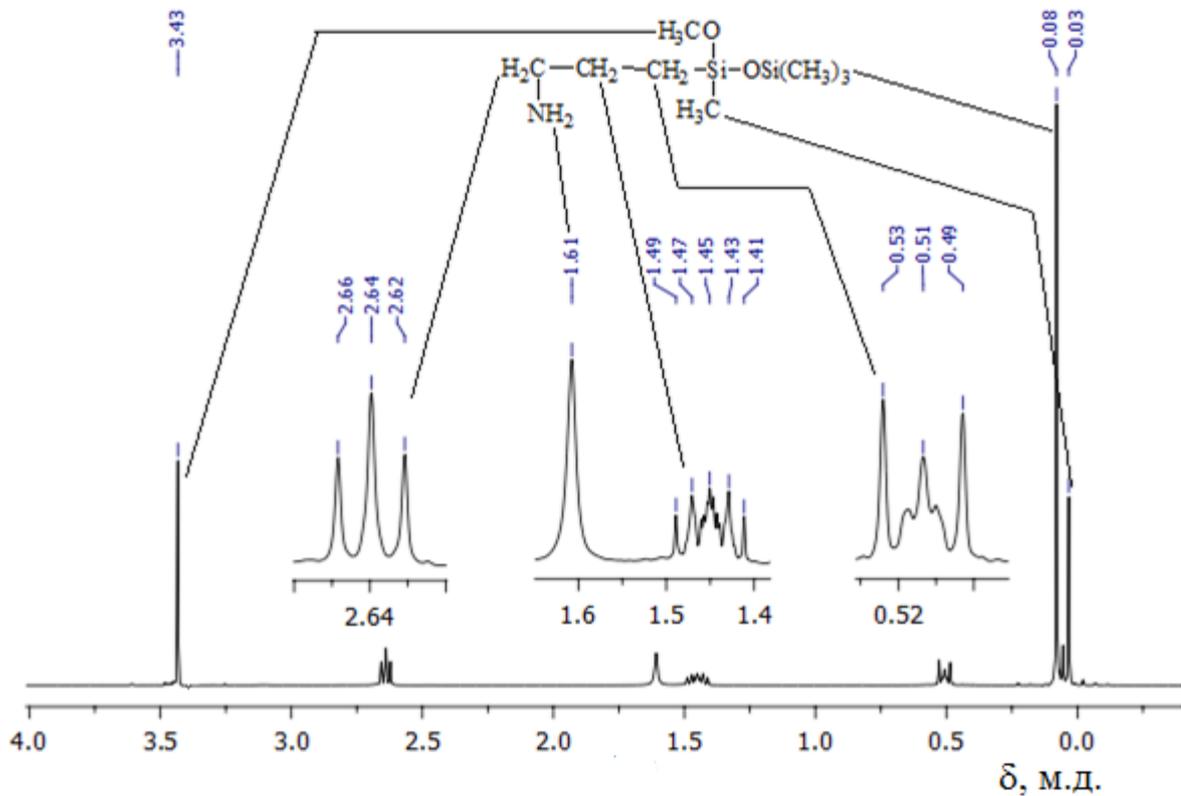


Рисунок 2.3. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) соединения VI.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  для продуктов триметилсилилирования VII–XI имеют структуру аналогичную структуре спектра соединения VI (рисунок 2.3) с близкими значениями  $\delta$  для соответствующих протонов.

Согласно данным, представленным в таблице 2.3, значения химического сдвига в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  очень чувствительны к изменению типа заместителей у атома кремния. В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  соединений IV–XI наблюдается резкое изменение значений  $\delta$  для атома кремния, связанного с 3-аминопропильной группой, по мере замещения метоксигрупп в молекуле на триметилсилоксигруппы (таблица 2.3). При замещении одной метоксигруппы в исходных  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  и  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  АПТМС на триметилсилоксигруппу разность химических сдвигов замещенного и незамещенного силана  $\Delta\delta$  составляет 10,15 м.д и 7,36 м.д., соответственно. Дальнейшее замещение еще одной метоксигруппы увеличивает значения  $\Delta\delta$  до 19,38 м.д. и 15,42 м.д., соответственно. А последовательное замещение одной и двух метоксигрупп в VIII

(таблица 2.3) на метильные группы (VI и XI) соответствует значениям  $\Delta\delta$  37,06 и 56,25 м.д.

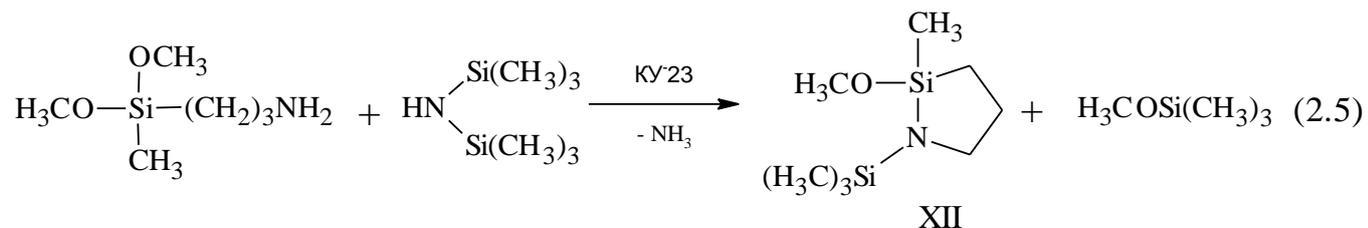
Таким образом, реакция силанолиза (3-аминопропил)алкоксисиланов является удобным способом получения силоксанов заданного состава с высоким выходом (более 80%). В связи с этим данный метод представляется перспективным для использования в синтезе олигомеров с различным положением 3-аминопропильных групп в цепи на основе  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанов. Резкие изменения значений  $\delta$  в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  при образовании новой силоксановой связи Si-O-Si за счет замещения метоксигруппы на триметилсилоксигруппу позволяют качественно и в определенной степени количественно анализировать состав и структуру олигомерных продуктов реакции силанолиза  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  и  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ .

### **2.1.3 Синтез N-триметилсилилированных производных циклических 1-аза-2-силациклопентанов**

В обзоре литературы описана реакция образования 1-аза-2-силациклопентанов с триметилсилильной группировкой у атома азота под действием гексаметилдисилазана на (3-аминопропил)триалкоксисиланы. Однако работы, посвященные исследованию структуры и химических свойств данных гетероциклических соединений, а также перспективы их использования в синтезе олигоорганосилоксанов с заданным положением 3-аминопропильных групп в научной литературе отсутствуют. Поэтому в настоящей работе проведен синтез ряда новых 1-аза-2-силациклопентанов взаимодействием (3-аминопропил)-алкоксисиланов различного строения с гексаметилдисилазаном, исследована их структура методом спектроскопии ЯМР и химические свойства.

При взаимодействии  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  с  $\text{NH}(\text{SiMe}_3)_2$  (молярное соотношение 1:1) в присутствии хлорида аммония при  $80^\circ\text{C}$  с выходом 86,5% образуется 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентан (XII), а также эквимольные количества триметилметоксисилана –  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  и аммиака. Учитывая результаты триметилсилилирования аллиламина с использованием в

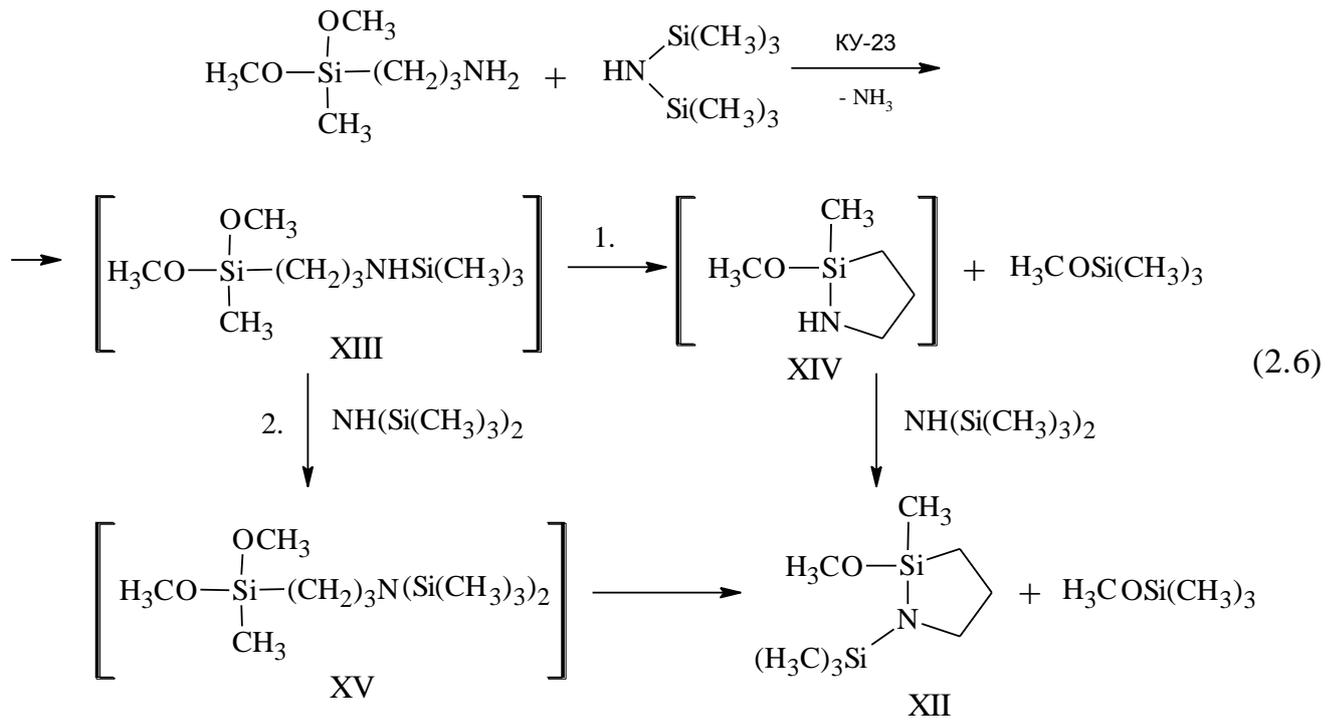
качестве катализатора КУ-23, большой интерес представляло его применение в синтезе 1-аза-2-силациклопентанов на основе (3-аминопропил)алкоксисиланов. Замена хлорида аммония на сульфокатионит КУ-23, предварительно обработанный ГМДСЗ, позволяет сократить время реакции на 4 ч и повысить выход целевого продукта на 10 % (схема 2.5):



При использовании  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  данная реакция протекает с заметной скоростью только при температуре  $120^\circ\text{C}$ . В отсутствие катализатора при продолжительном нагревании исходного (3-аминопропил)метилдиметоксисилана до  $180^\circ\text{C}$  или его смеси с гексаметилдисилазаном до  $130^\circ\text{C}$  изменения состава реакционной смеси обнаружено не было.

1-(Триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентан (XII) образуется и под действием N-(триметилсилил)аллиламина на  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  с одновременной отгонкой смеси  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  и аллиламина в мольном соотношении 1:2 соответственно (по данным ГЖХ и кислотно-основного титрования).

Можно предложить два пути образования 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана XII (схема 2.6).



Методом газо-жидкостной хроматографии не удалось обнаружить возможных промежуточных продуктов силилирования (3-аминопропил)-метилдиметоксисилана: 3-(N-триметилсилил)пропилметилдиметоксисилана (XIII), 2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XIV) и 3-(N,N-бис(триметилсилил))пропилметилдиметоксисилана (XV). Однако, исключить образование этих соединений нельзя, и их отсутствие может быть обусловлено высокой реакционной способностью данных соединений в условиях реакции и проведения хроматографического анализа.

Состав и строение 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана XII подтверждается данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{13}\text{C}$ . Как было показано на рисунке 2.3 в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  исходного  $\text{Me}(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  присутствуют триплеты сигналов протонов групп  $\text{CH}_2$ , у атома кремния и азота, а также мультиплет средней  $\text{CH}_2$ . Протоны метиленовых групп  $\text{C}^3\text{H}_2$  и  $\text{C}^5\text{H}_2$  соединения XII магнитно неэквивалентны, поэтому в его ЯМР  $^1\text{H}$  спектре (рисунок 2.4) присутствуют по две группы сигналов равной интегральной интенсивности от  $\text{C}^3\text{H}$ ,  $\text{C}^3\text{H}'$  с  $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,32$  м.д. и  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}'$  с  $\Delta_5 = (\delta_5 - \delta_5') = 0,18$  м.д. и мультиплет, соответствующий  $\text{C}^4\text{H}_2$ . Магнитная

неэквивалентность геминальных протонов метиленовых групп обусловлена асимметричностью атома кремния и циклической структурой.

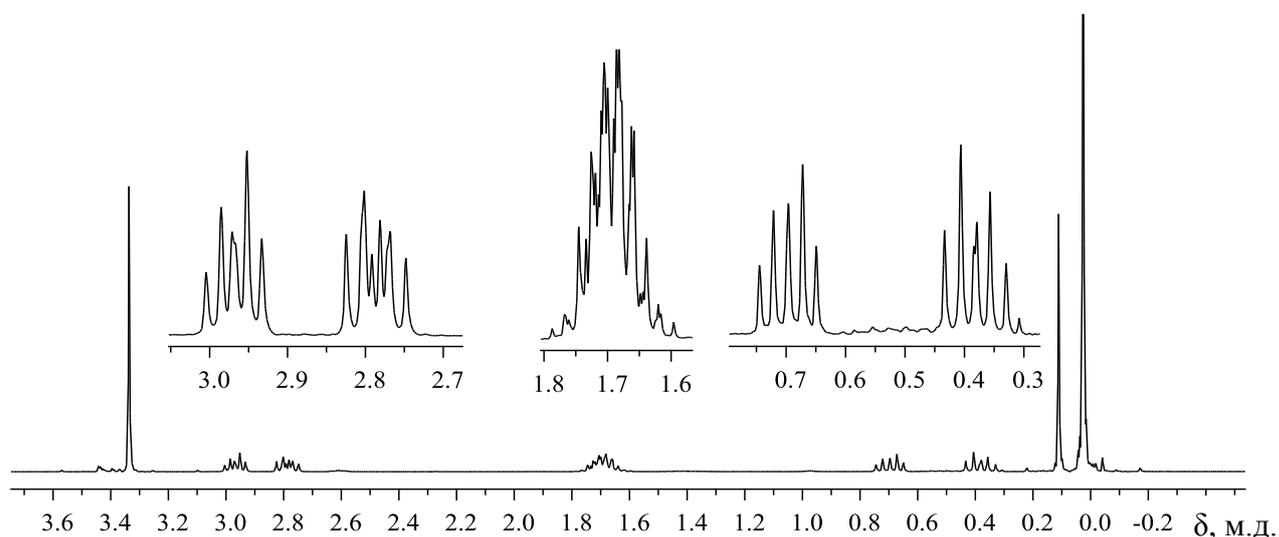


Рисунок 2.4. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII).

Циклическая структура 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) доказана результатами 2D ЯМР НМВС экспериментов  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . В спектре  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  (рисунок 2.5) имеется кросс-пик атома азота с протонами метильной группы, связанной с атомом кремния в цикле, (спиновое взаимодействие через систему трех связей  $\text{H}-\text{C}-\text{Si}^2-\text{N}$ ). В спектре  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  (рисунок 2.6) ключевыми для доказательства циклической структуры являются кросс-пики протонов  $\text{C}^5\text{H}$ ,  $\text{C}^5\text{H}'$  и атома кремния  $\text{Si}^2$  с  $\delta = 13, 30$  м.д. (взаимодействие через систему связей  $\text{Si}^2-\text{N}-\text{C}^5-\text{H}$ ). Следует отметить, что в исходном ациклическом АПДМС кросс-пики атомов  $\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ , разделенных четырьмя  $\sigma$ -связями, отсутствуют.

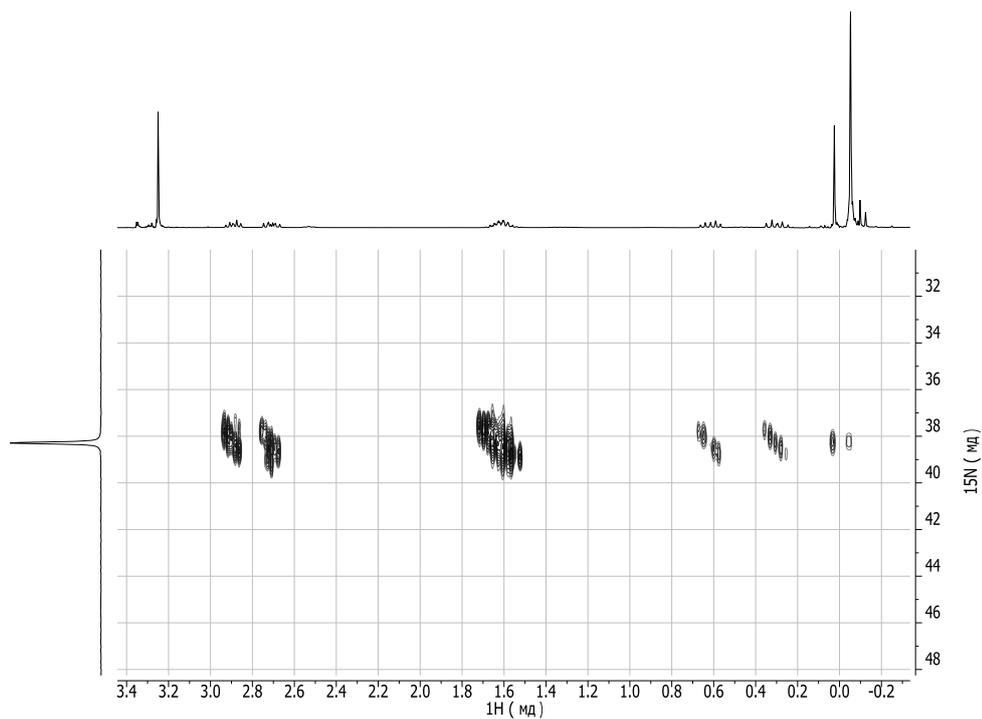


Рисунок 2.5. 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII).

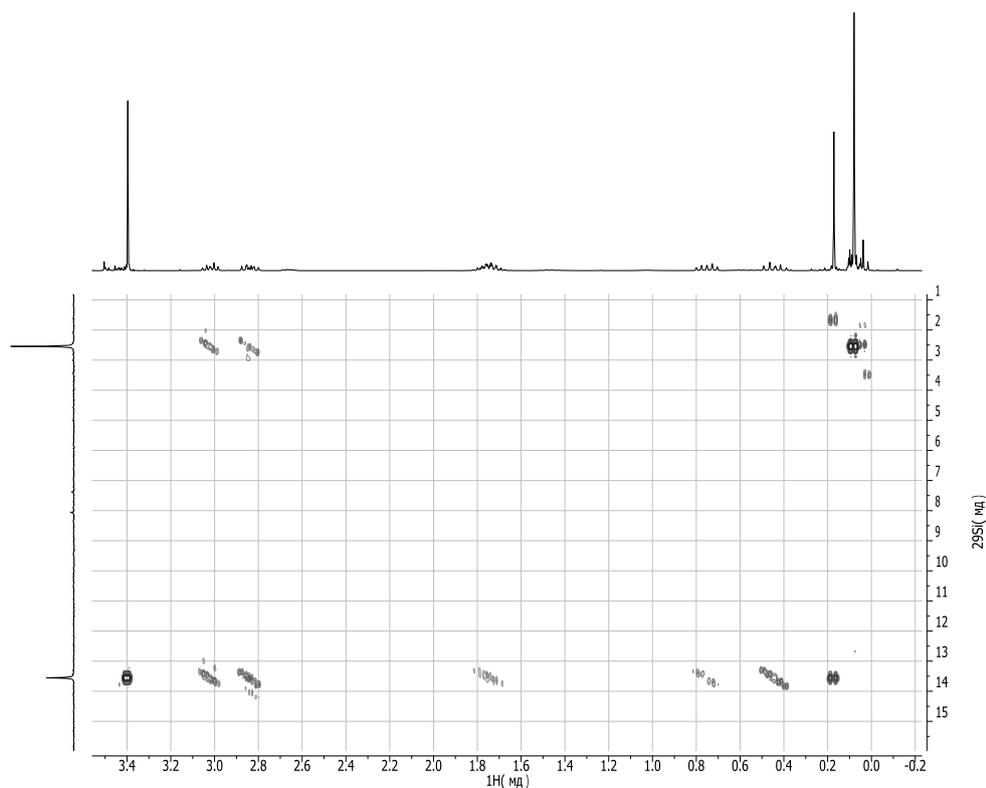
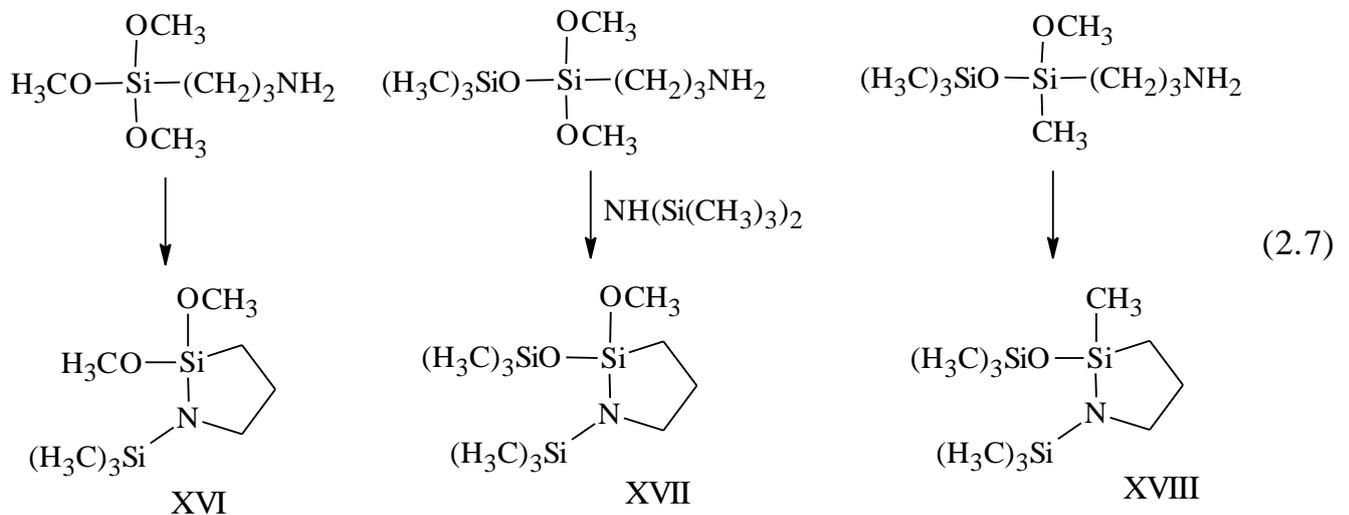


Рисунок 2.6. 2D ЯМР  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$  HMBC ( $\text{CDCl}_3$ ) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII).

Наличие различных конформаций циклической структуры не оказывает существенного влияния на характер спектра ЯМР  $^1\text{H}$  1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана. Это подтверждается спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  1-(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентана (XVI), не содержащего асимметрического атома кремния, и у которого не наблюдается расщепление сигналов протонов  $\text{CH}_2$ -групп, обусловленное наличием конформеров. 1-(Триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентан (XVI) получен взаимодействием  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  с  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (схема 2.7). 1-(Триметилсилил)-2-метокси-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVII) и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVIII), содержащие в качестве заместителя у атома кремния триметилсилокси-группу, синтезированы аналогичным способом на основе дисилоксанов  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  и  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , соответственно (схема 2.7).



Сигналы групп  $\text{CH}_2$  в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана (XVIII) аналогичны сигналам этих групп в спектре 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII). Так, в спектре 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана (XVIII) присутствуют по две группы сигналов протонов с

равной интегральной интенсивностью для  $C^3H$ ,  $C^3H'$  с  $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,12$  м.д. и  $C^5H$ ,  $C^5H'$  с  $\Delta_5 = (\delta_5 - \delta_5') = 0,17$  м.д. и мультиплет, соответствующий  $C^4H_2$ .

Сигналы  $CH_2$ -групп в спектре ЯМР  $^1H$  XVII (рисунок 2.7) отличаются от спектров для соединений XII (рисунок 2.3) и XVI (рисунок 2.8): сигнал протонов  $C^5H_2$  имеет форму триплета, а  $C^3H$  и  $C^3H'$  присутствуют в виде пары групп сигналов протонов с  $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,19$  м.д. Полученные данные свидетельствуют о том, что наличие двух различных заместителей у атома кремния в XVII оказывает влияние только на протоны группы  $C^3H_2$ .

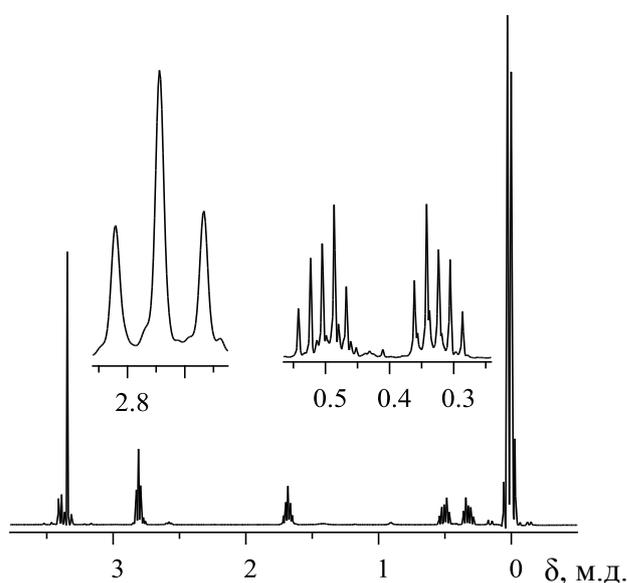


Рисунок 2.7. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) 1-(триметилсилил)-2-метокси-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана (XVII).

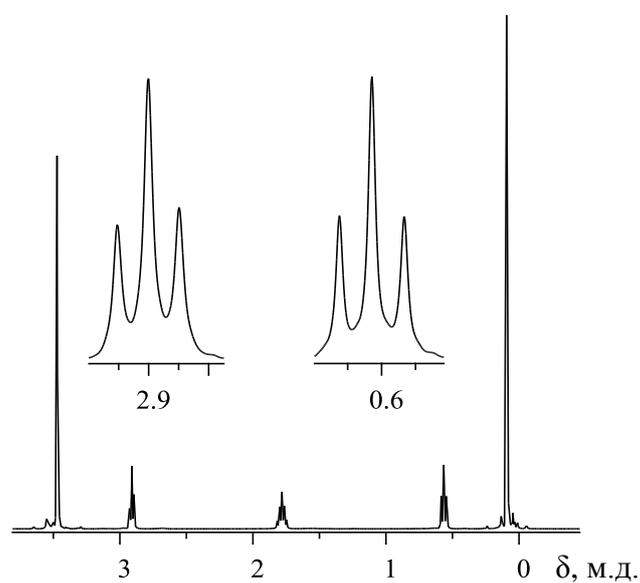


Рисунок 2.8. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ) 1-(Триметилсилил)-2-метокси-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана (XVI).

Для объяснения особенностей ПМР-спектров 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) и 1-(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентана (XVI) были проведены квантово-химические расчеты химических сдвигов протонов этих соединений в приближении PBE1PBE/сс-pVTZ.

1-(Триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентан (XII) может существовать в двух формах (рисунок 2.9), различающихся положением заместителей у атома кремния пятичленного цикла (XII (а) и XII (б)).

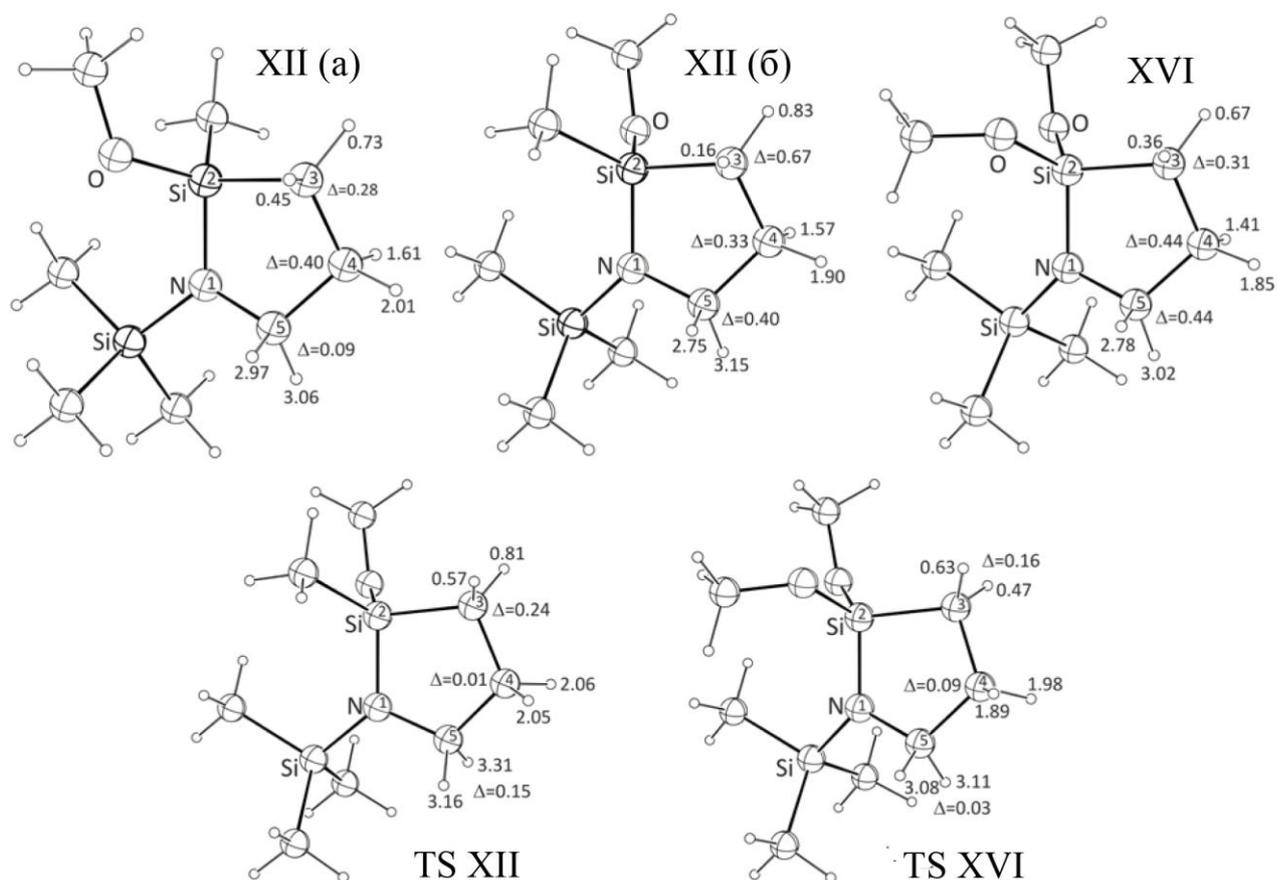


Рисунок 2.9. Молекулярная структура 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) (в двух формах) и 1-(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентана (XVI) и переходных состояний (TS XII и TS XVI) процессов инверсии пятичленного цикла для обоих соединений; указаны значения химических сдвигов протонов (относительно ТМС), символом  $\Delta$  обозначена разность химических сдвигов геминальных протонов цикла.

Полная энергия (E) формы XII (б) лишь на 0,3 ккал/моль меньше полной энергии формы XII (а). Изменение положения заместителей у атома кремния существенно влияет на различия экранирования геминальных протонов. Например, в форме XII (а) химические сдвиги протонов у атома углерода 5

различаются лишь на 0,09 м.д., тогда как в форме XII (б) различие в химических сдвигах этих же протонов составляет уже 0,40 м.д.

Значительные различия в экранировании протонов пятичленного цикла наблюдаются и в 1-(триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентане (XVI):  $\Delta = 0,31 \div 0,44$  м.д. для пар геминальных протонов. Присутствие в ПМР спектре соединения XVI для протонов групп  $C^3H_2$  и  $C^5H_2$  одиночных триплетов свидетельствует о близости экранирования протонов этих групп, что не согласуется со значительными разностями экранирования этих протонов в основном состоянии соединения XVI. Следовательно, в условиях измерения спектра должны происходить конформационные превращения, выравнивающие экранирование протонов групп  $C^3H_2$  и  $C^5H_2$ . В данном случае мы предположили, что таким превращением может быть инверсия цикла.

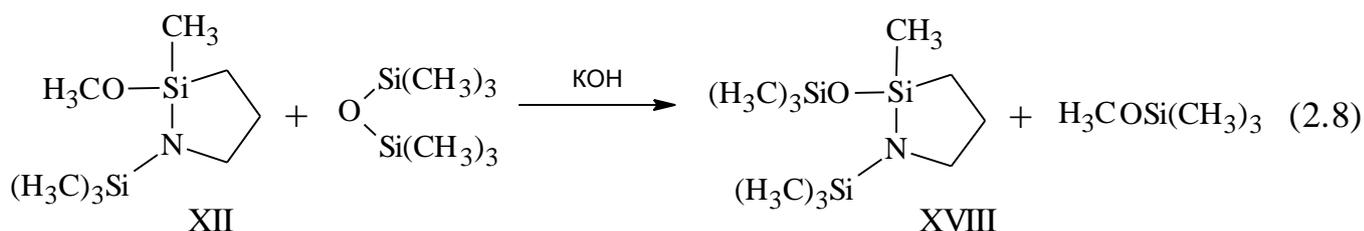
Для расчета энергии активации инверсии цикла в соединениях XII и XVI были найдены переходные состояния этого процесса (TS XII и TS XVI на рисунке 2.9). Этот конформационный переход не требует значительных затрат энергии: полная энергия активации инверсии для соединения XII составляет 3,7 ккал/моль (для расчета использовалась энергия формы XII (б)), а для соединения XVI она равна 3,2 ккал/моль. То есть инверсия может протекать с высокой скоростью при комнатной температуре.

Переходные состояния TS XII и TS XVI обладают почти плоской геометрией цикла. Благодаря этому протоны групп  $C^3H_2$  и  $C^5H_2$  в соединении XVI оказываются в почти одинаковых положениях, чему также способствуют два одинаковых заместителя у атома кремния цикла. Вследствие этого экранирование протонов групп  $C^3H_2$  и  $C^5H_2$  в значительной степени выравнивается, как видно из значений  $\Delta$  на рисунке 2.9.

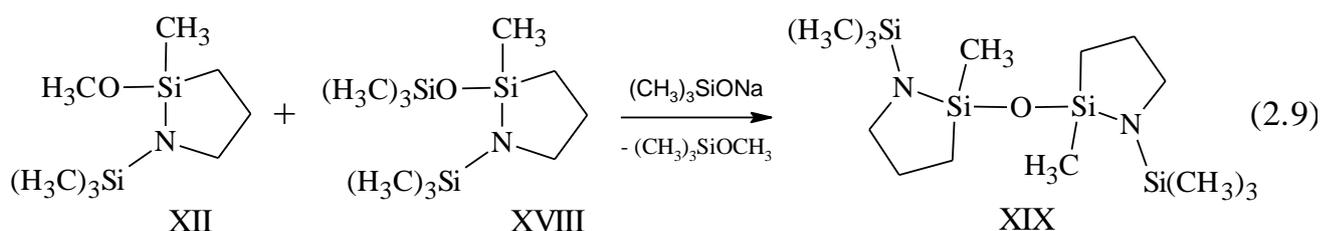
Для переходного состояния TS XII выравнивание экранирования геминальных протонов выражено меньше, так как, несмотря на почти плоскую геометрию цикла, различные заместители у атома кремния в цикле приводят к различиям в экранировании протонов и в переходном состоянии. Вследствие этого в ПМР

спектре соединения XII наблюдаются удвоенные сигналы для протонов групп  $C^3H_2$  и  $C^5H_2$ .

1-(Триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVIII) с выходом 48% получен также каталитической перегруппировкой 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) и гексаметилдисилоксана –  $O(SiMe_3)_2$  в присутствии 0,5 % (мас.) KOH при  $120^\circ C$  и отгонке  $Me_3SiOMe$  (схема 2.8).



Взаимодействием 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVIII) при  $165^\circ C$  в присутствии триметилсиланолята натрия впервые синтезирован 2,2'-оксис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентан) XIX с выходом 24 % (схема 2.9).



Таким образом, в реакции каталитической перегруппировки участвуют только группы  $Si-OMe$  в XII и  $Si-O-SiMe_3$  в XVIII с сохранением циклической структуры.

Асимметричность атомов кремния в циклических структурах приводит к идентичности сигналов  $CH_2$ -групп в спектре ЯМР  $^1H$  для XIX, XII и XVIII. В спектре ЯМР  $^1H$  соединения XIX, как и в спектре XII (рисунок 2.4) присутствуют

по две группы сигналов протонов с равной интегральной интенсивностью для  $C^3H$  ( $C^3H$ ),  $C^3H'$  ( $C^3H'$ ) с  $\Delta_3 = (\delta_3 - \delta_3') = 0,15$  м.д. и  $C^5H$  ( $C^5H$ ),  $C^5H'$  ( $C^5H'$ ) с  $\Delta_5 = (\delta_5 - \delta_5') = 0,17$  м.д. и мультиплет  $C^4H_2$  ( $C^4H_2$ ).

Присутствие двух асимметрических центров в 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентане) (XIX) приводит к расщеплению сигналов атомов кремния циклических фрагментов молекулы в спектре ЯМР  $^{29}Si$  (рисунок 2.10). Симметричный характер сигнала обусловлен наличием двух диастереомеров 1-аза-2-силациклопентанового фрагмента в соотношении 1:1.

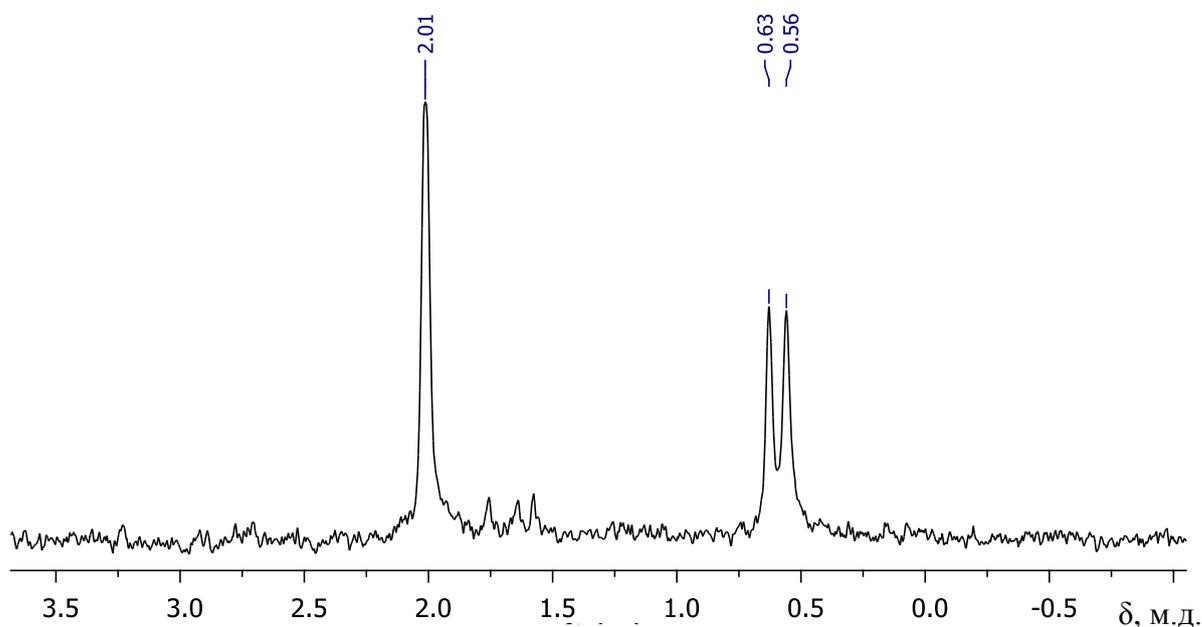
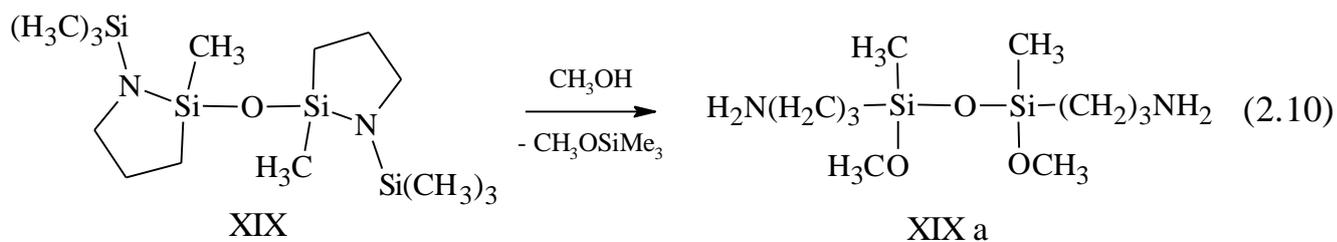


Рисунок 2.10. ЯМР  $^{29}Si$  ( $CDCl_3$ ) 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) (XIX).

Структура 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) (XIX) подтверждается и проявлением характерных химических свойств в реакции с метанолом (схема 2.10).



В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  1,3-бис(3-аминопропил)-1,3-диметокси-1,3-диметилдисилоксана (XIXa) (рисунок 2.11 а) присутствуют сигналы протонов  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  и метиленовых групп линейной пропильной группировки, что свидетельствует о раскрытии циклической структуры с присоединением двух молекул метанола. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рисунок 2.11 б) XIXa присутствует единственный сигнал с значением  $\delta = -11,96$  м.д. близким к сигналу атома кремния для  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (VI) с  $\delta = -12,75$  м.д., что свидетельствует об отсутствии атома кремния триметилсилильной группы у атома азота ( $\delta = 2,02$  м.д. в XIX) и наличии силоксановой связи  $\text{Si-O-Si}$  между 1-аза-2-силациклопентановыми группировками в соединении XIX.

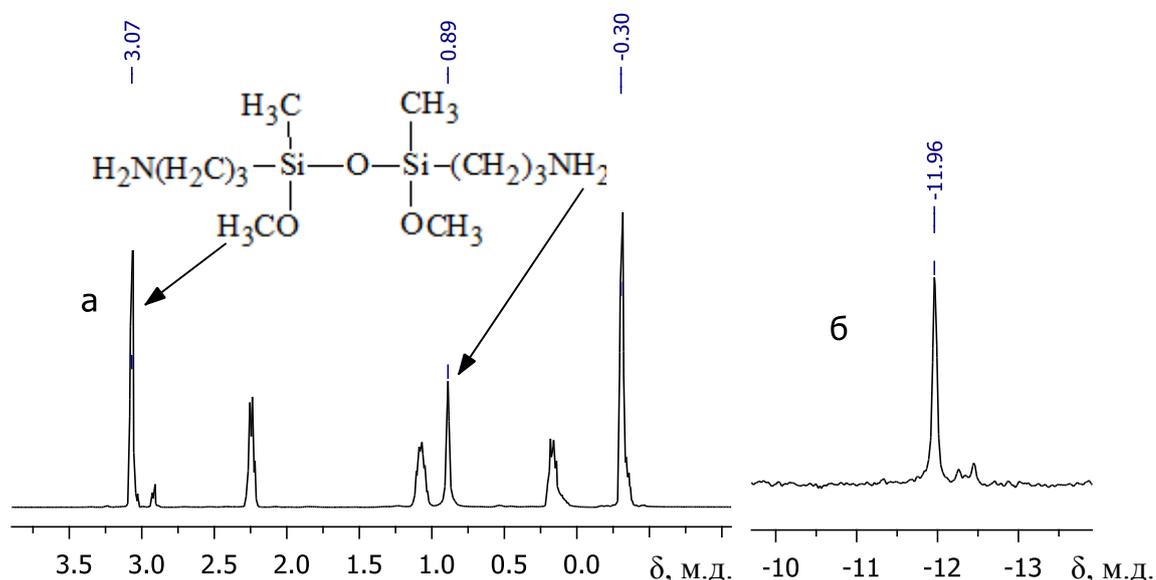


Рисунок 2.11. Спектры ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ ) 1,3-бис(3-аминопропил)-1,3-диметокси-1,3-диметилдисилоксана (XIXa): а –  $^1\text{H}$ , б –  $^{29}\text{Si}$ .

Низкий выход 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) (XIX) обусловлен протеканием побочной реакции – соолигомеризации

как исходных циклов XIX и XVIII, так и продукта каталитической перегруппировки XIX при температуре 165°C. Вакуумированный продукт соолигомеризации исследовали методом ЯМР  $^1\text{H}$  (рисунок 2.12).

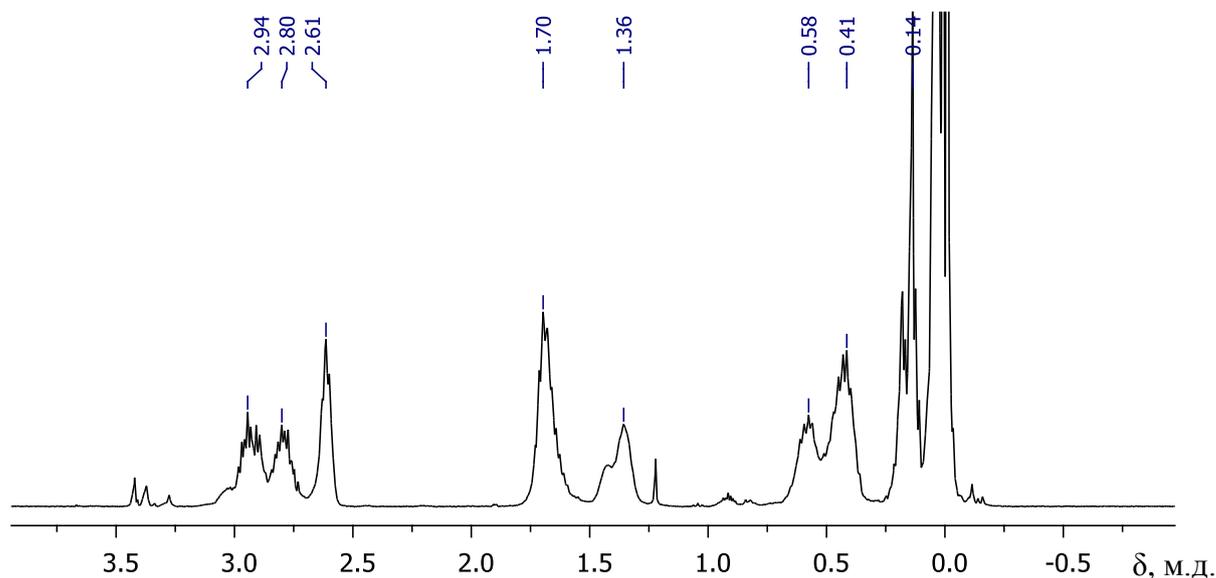
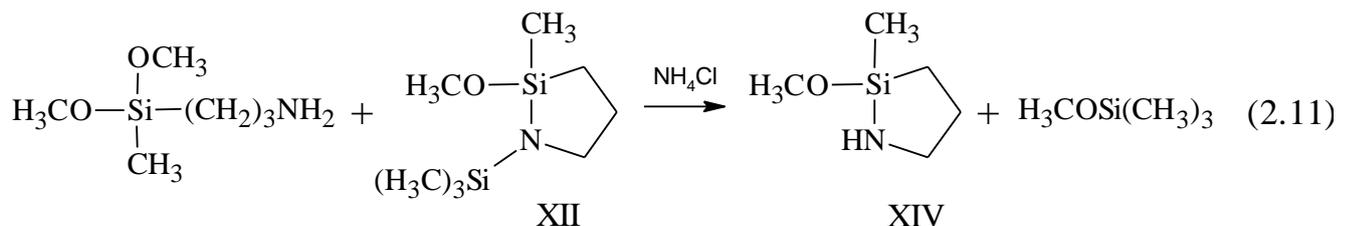


Рисунок 2.12. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) продукта соолигомеризации соединений XII, XVIII и XIX.

На данном спектре очевидно наличие элементов, присутствующих в спектрах  $(\text{Me}_3\text{SiO})(\text{MeO})\text{MeSi}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (VI) (рисунок 2.3) и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) (рисунок 2.4), и характерных для протонов метиленовых групп в линейной и циклической структуре. Учитывая это и практически полное отсутствие групп  $\text{OCH}_3$  в составе олигомера, можно сделать вывод о протекании реакции поликонденсации соединений XII, XVIII и XIX по метокси- и триметилсилильным группам  $\text{N-SiMe}_3$  с образованием  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$ . При этом сохраняется исходная циклическая структура уже в составе олигомера. Образование  $\text{Me}_3\text{SiOMe}$  и отсутствие  $\text{OCH}_3$  в полимерном продукте также говорит о том, что интенсивный сигнал метильных протонов в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  принадлежит только группе  $\text{OSiMe}_3$ . Наличие сигналов протонов групп  $\text{CH}_2$  в составе линейной структуры обусловлено раскрытием 1-аза-2-силациклопентановой структуры по связи  $\text{Si-N}$ .

Приведенные выводы подтверждает заметное увеличение вязкости со временем при 165°C с потерей растворимости и уменьшение интенсивности сигналов протонов CH<sub>2</sub> в спектрах ЯМР <sup>1</sup>H 1-аза-2-силациклопентановых фрагментов полимера.

Была предпринята попытка синтеза 2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XIV) взаимодействием (MeO)<sub>2</sub>MeSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH, взятых в мольном соотношении 2:1. Реакцию проводили при 100°C до полного расходования гексаметилдисилазана. В ходе реакции выделилось 1 моль Me<sub>3</sub>SiOMe. При анализе реакционной смеси методом ГЖХ выяснилось, что в продуктах реакции присутствуют только исходные Me<sub>3</sub>SiOMe и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентан (XII) в эквимольных количествах. Ожидаемого продукта реакции – 2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XIV) в реакционной массе обнаружить не удалось. Дальнейшее нагревание полученной смеси до 160°C привело к появлению на хроматограмме сигнала нового продукта, со временем удерживания меньшим, чем у (MeO)<sub>2</sub>MeSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII). Интенсивность нового пика возрастала с увеличением времени реакции, и максимальное содержание данного продукта составило около 20 %. Выделить данное соединение отгонкой не удалось, отгоняется смесь (MeO)<sub>2</sub>MeSi(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (XII) с содержанием неизвестного вещества около 5 %. Возможно, структура этого продукта соответствует 2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентану (XIV), образующегося по схеме 2.11:



Таким образом, полученные нами результаты, также подтверждают выводы, сделанные в работах [46, 47], о низкой стабильности соединения XIV.

При длительном нагревании реакционной смеси и отгонке образующегося триметилметоксисилана соединение XII полимеризуется. После удаления низкомолекулярных примесей АПДМС и XII отгонкой в глубоком вакууме получен полимерный продукт XX (выход 84%) растворимый в хлороформе. Данные ЯМР  $^1\text{H}$  (рисунок 2.13) показывают, что полимер XX включает в себя 1-аза-2-силациклопентановые и линейные аминопропилсилановые структурные фрагменты.

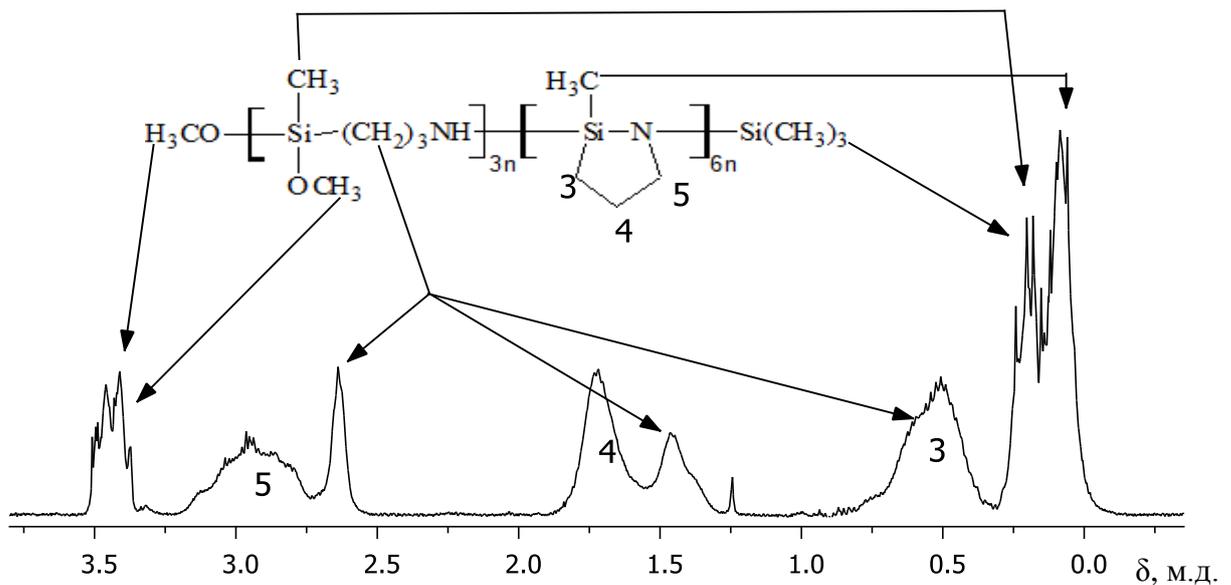
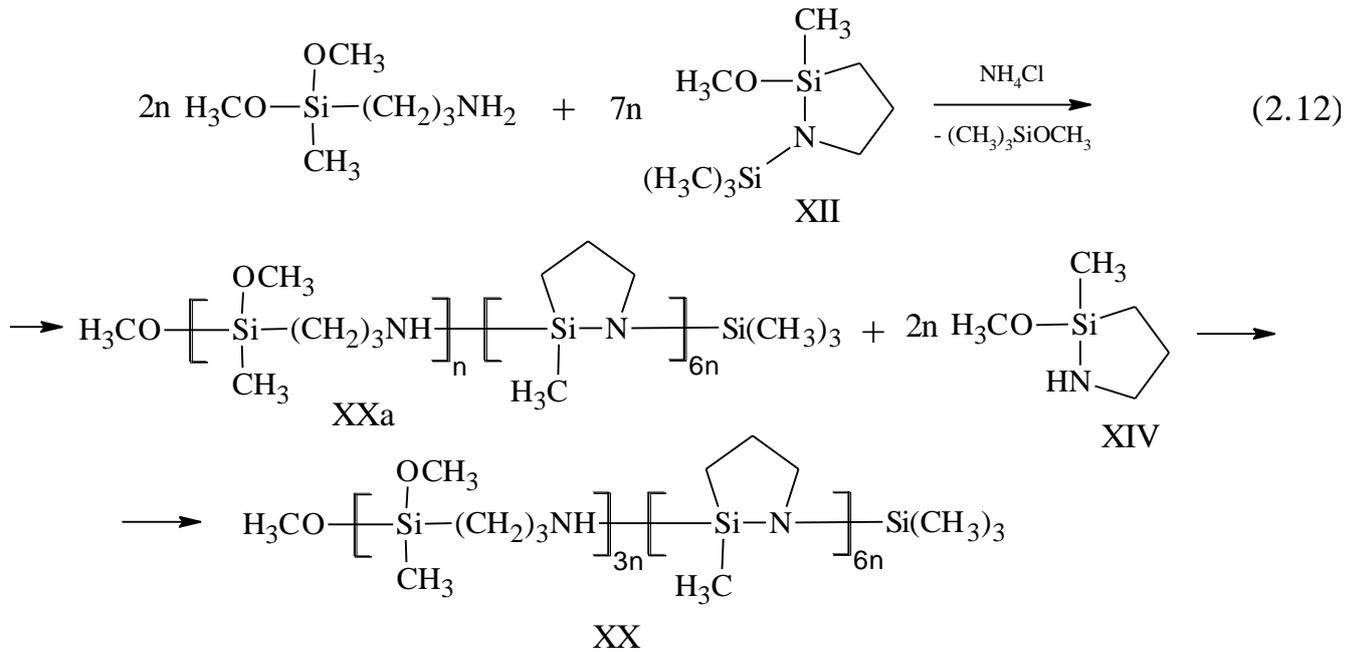


Рисунок 2.13. ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) полимера XX.

1-Аза-2-силациклопентановым фрагментам соответствуют уширенные сигналы протонов метиленовых групп  $\text{C}^3\text{H}$  ( $\text{C}^3\text{H}'$ )  $\delta_3 = 0,30 - 0,90$  м.д.,  $\text{C}^4\text{H}_2$   $\delta_4 = 1,60 - 1,90$  м.д.,  $\text{C}^5\text{H}$  ( $\text{C}^5\text{H}'$ )  $\delta_5 = 2,70 - 3,20$  м.д. Отношение интегральных интенсивностей сигналов протонов  $\text{CH}_2$ -групп в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  одинаково. Линейным 3-аминопропилсилановым фрагментам соответствуют уширенные сигналы протонов  $\text{C}^1\text{H}_2$   $\delta_1 = 0,30 - 0,90$  м.д.,  $\text{C}^2\text{H}_2$   $\delta_2 = 1,30 - 1,60$  м.д. и  $\text{C}^3\text{H}_2$   $\delta_3 = 2,55 - 2,70$  м.д. Отношение количеств линейных и циклических фрагментов по данным ЯМР  $^1\text{H}$  составляет 1:2. Предположительно, полимер XX образуется по следующей схеме 2.12:



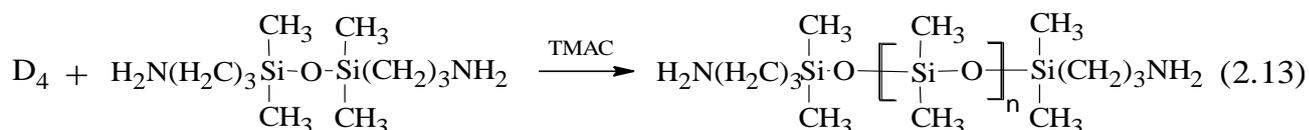
АПДМС конденсируется с XII, образуя XIV и полимер XXa. В свою очередь, XIV полимеризуется с раскрытием цикла, обогащая полимер XXa линейными аминопропилсилановыми фрагментами. Полимер XX взаимодействует с триметилсиланолом с образованием низкомолекулярных силоксанов VI и VII (таблица 2.3), что также согласуется с предложенной структурой XX.

Таким образом, N-триметилсилильные производные 1-аза-2-силациклопентана с метильной, метокси- и триметилсилоксигруппами у атома кремния в гетероцикле могут быть получены с высоким выходом по реакции соответствующих (3-аминопропил)алкосисиланов или (3-аминопропил)алкоксидисилоксанов с 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном в присутствии сшитого сульфокатионита КУ-23. Под действием нуклеофильных агентов связи Si-O в 1-аза-2-силациклопентанах расщепляются, а исходная гетероциклическая структура сохраняется, что открывает новый подход к синтезу кремнийорганических мономеров и олигомеров. При этом наличие асимметрического центра у атома кремния в 1-аза-2-силациклопентанах обуславливает появление пар мультиплетных сигналов геминальных протонов метиленовых групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  характерное исключительно для циклической структуры, что играет важную роль в идентификации структуры новых соединений.

## 2.2 Синтез олигодиметилсилоксанов, содержащих 3-аминопропильные группы

### 2.2.1 Синтез $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов

Классическим методом синтезированы диметилсилоксановые олигомеры с концевыми 3-аминопропильными группами равновесной полимеризацией октаметилциклотетрасилоксана ( $D_4$ ) в присутствии инициатора тетраметиламмонийполидиметилсилоксан- $\alpha,\omega$ -диолята (ТМАС) по схеме 2.13 [84].



Свойства синтезированных  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Свойства синтезированных  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)-олигодиметилсилоксанов

№	Структура	Значение n			$\eta^{20^\circ\text{C}}$ , сСт	Выход, %
		задано	по данным титрования*	по данным ЯМР <sup>1</sup> H		
XXI	$\text{H}_2\text{N}(\text{H}_2\text{C})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	3,3	8,9	8,7	15,8	74,4
XXII	$\text{H}_2\text{N}(\text{H}_2\text{C})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}\right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	33,8	32,5	31,2	62,3	87,4

\*- вычислено по данным кислотно-основного титрования аминогрупп после удаления исходного БАПДС вакуумной отгонкой.

Наряду с целевым линейным олигомером XXII образуются циклические диметилсилоксаны с различным размером цикла и их массовое содержание при равновесии составляет порядка 12 – 15 %. Неизменность этих значений во

времени свидетельствует о достижении равновесия линейный полимер – циклосилоксаны. Побочные циклические продукты удаляли отгонкой в глубоком вакууме. Стоит отметить, что в случае более короткого олигомера XXI в отделенных летучих продуктах методом ГЖХ обнаружено 42 % от исходного количества 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана (БАПДС), что обуславливает снижение выхода олигомера до 74 %.

Соолигомеризацию  $D_4$  и БАПДС можно представить как поликонденсационный процесс, где в качестве бифункционального мономера выступают диметилсилоксановые звенья ( $-\text{SiMe}_2\text{-O}-$ ) в  $D_4$ , а БАПДС является обрывателем роста цепи. Тогда число макромолекул с средней числовой степенью поликонденсации  $n$  равно числу вступивших в реакцию в данный момент времени молекул БАПДС ( $v_0 - v_t$ ). С учетом этого уравнение Карозерса для равновесной соолигомеризации  $D_4$  и БАПДС можно представить в виде:

$$n = \frac{4v_{0D_4} \cdot p_{D_4}}{v_0 \cdot p}, \quad (\text{формула 1})$$

где

$v_{0D_4}$  – исходное число молекул  $D_4$ ;

$p_{D_4}$  – степень превращения  $D_4$ ;

$v_0$  – исходное число молекул БАПДС;

$p$  – степень превращения БАПДС.

С учетом равновесного характера поликонденсации и образования смеси диметилциклосилоксанов  $D_4$ ,  $D_5$ ,  $D_6$  выражение степени превращения  $D_4$  примет следующий вид:

$$p_{D_4} = \frac{v_{0D_4} - \frac{\sum_{i=4}^6 iv_{tD_i}}{4}}{v_{0D_4}}, \quad (\text{формула 2})$$

где  $v_{tD_i}$  – число молекул  $D_i$  в реакционной массе в данный момент времени  $t$ .

Тогда конечное выражение для средней числовой степени поликонденсации примет вид:

$$n = \frac{4(v_{0D4} - \frac{\sum_{i=4}^6 iv_t D_i}{4})}{pv_0} = f(t), \quad (\text{формула 3})$$

Данная формула позволяет вычислять исходные количества  $D_4$  и БАПДС для синтеза полимеров с заданным значением  $n$ , а также рассчитывать среднюю числовую степень поликонденсации в любой момент времени реакции, используя, например, метод ГЖХ.

Принимая допущение о равенстве  $p_{0D4} = 1$  в формуле 1 при  $n < 10$  и  $p_{0D4} = 0,85$  при  $n > 10$  в состоянии равновесия ( $n \neq f(t)$ ) получим формулы 4 и 5:

$$n < 10, n = \frac{4v_{0D4}}{pv_0} \neq f(t) \quad (\text{формула 4})$$

$$n > 10, n = \frac{3.4v_{0D4}}{pv_0} \neq f(t) \quad (\text{формула 5})$$

Таким образом, справедливость равенства 4 и 5 свидетельствует о равновесном состоянии системы, в которой  $p_{0D4} = f(v_{0D4}/v_0)$ . В таблице 2.5 представлены расчетные значения средней числовой степени поликонденсации для олигомеров XXI и XXII. Расчет  $n$  проводили двумя методами. В первом использовали данные ГЖХ в уравнении Карозерса 4 и 5, а во втором статистическое содержание БАПДС в продуктах реакции. Как видно из таблицы 2.5 количество исходного БАПДС в продуктах реакции близко к статистическим значениям для обеих систем, что свидетельствует о протекании реакции соолигомеризации по статистическому закону независимо от исходного соотношения  $D_4$  и БАПДС, а также о близком к равновесному составу олигомеров XXI и XXII. Статистические расчеты позволяют оценить лишь количество исходного БАПДС в продуктах реакции и не учитывают образование диметилциклосилоксанов.

Таблица 2.5. Расчетные значения средней числовой степени поликонденсации олигомеров XXI и XXII.

№	Заданное значение $n$	Исходные реагенты		Конверсия $D_4, P_{D_4}, \%$	Конверсия БАПДС, $P_{\text{БАПДС}}, \%$	Расчетное значение $n$
		$m(D_4),$ г	$m(\text{БАПДС}),$ г			
XXI	3,3	49,5 (0,167 моль)	50,5 (0,204 моль)	91,1	58,0* 52,3**	5,6* 6,2**
XXII	33,7	57,5 (0,194 моль)	5,5 (0,023 моль)	83,5	97,8* 94,3**	29,3* 37,4**

\* - рассчитано на основании данных ГЖХ по формулам 4 и 5 для олигомеров XXI и XXII, соответственно.

\*\* - рассчитано согласно закону статистики.

Из таблицы 2.5 видно, что равновесное содержание БАПДС уменьшается, а органоциклосилоксанов возрастает с увеличением молекулярной массы олигомера, поэтому для расчета равновесной средней числовой степени поликонденсации олигомеров XXI и XXII необходимо вводить поправку на образование равновесного количества диметилциклосилоксанов. Так для олигомера XXII статистическое расчетное значение  $n = 37,4$  с учетом удаленных циклических продуктов  $n$  принимает значение равное 31,2 и близкое к найденному экспериментально 32,5 (таблица 2.4).

Структура олигомеров XXI и XXII подтверждена методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  (рисунок 2.14). На спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомеров XXI и XXII присутствуют сигналы концевых атомов кремния с 3-аминопропильной группой ( $\delta = 7,38$  м.д.) и атомов кремния диметилсилоксановых звеньев олигомера ( $\delta = -22,28$  м.д.).

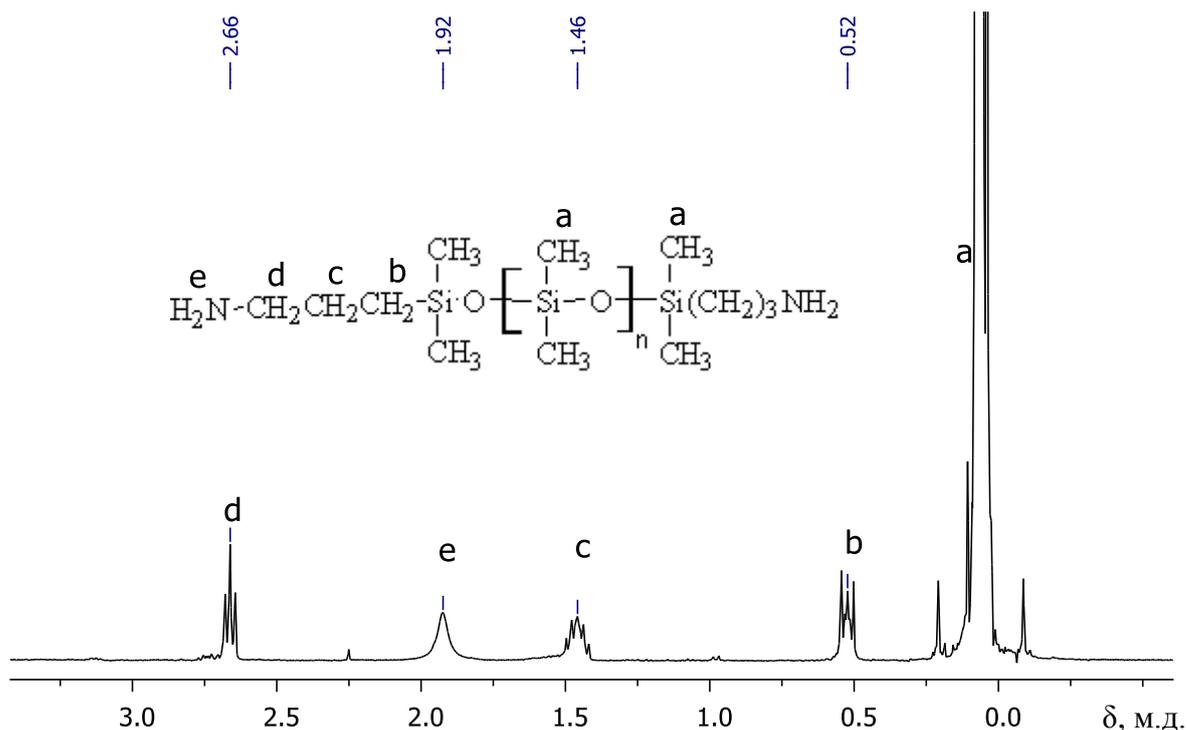


Рисунок 2.14. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\alpha, \omega$ -бис(3-аминопропил)-олигодиметилсилоксана XXII.

Согласно данным ГПХ (рисунок 2.15) все синтезированные олигомеры являются мономодальными, молекулярная масса закономерно возрастает с уменьшением доли 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана в исходной реакционной массе. Значения молекулярных масс несколько выше ожидаемых, что, очевидно, связано с различием в гидродинамических размерах клубков полистирола и полисилоксана при одной и той же молекулярной массе, а также проведением дополнительной модификации аминогрупп путем реакции с бензофеноном перед проведением анализа методом ГПХ, что приводит к незначительному возрастанию молекулярной массы олигомеров. Ширина  $M_w/M_n$  для синтезированных равновесной сополимеризацией олигомеров составляет 1,8 для олигомера XXI и 2,3 – для XXII, что близко к расчетному для равновесного состояния, равному 2.

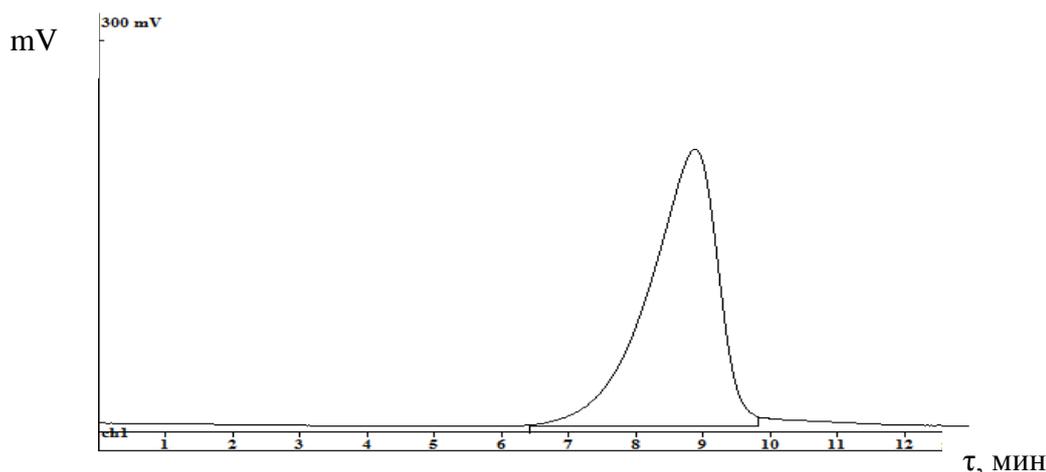


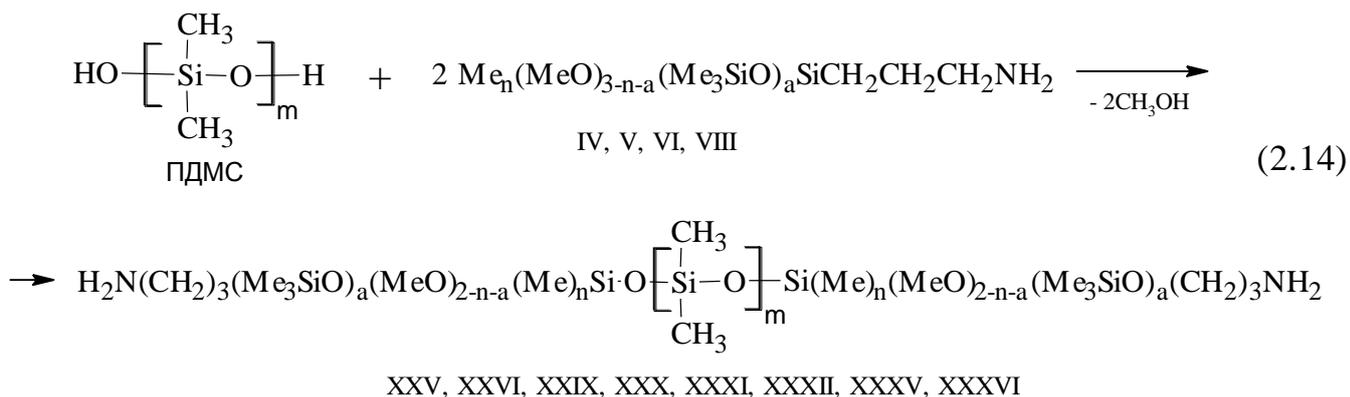
Рисунок 2.15. ГПХ олигомера XXI после удаления летучих продуктов (подвижная фаза ТГФ).

Таким образом, данный метод позволяет получать  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксаны заданного строения и состава с выходом более 80% в случае олигомеров с длиной силоксановой цепи более 30 атомов Si. При уменьшении длины силоксановой цепи до 8 атомов кремния наблюдается снижение выхода олигомеров до 74 %.

### 2.2.2 Синтез аминифункциональных олигодиметилсилоксанов силанолизом силанов и дисилоксанов, содержащих метокси- и 3-аминопропильную группы

Ранее (раздел 2.1.2) синтезированы низкомолекулярные силоксаны, содержащие 3-аминопропильную группу, реакцией силанолиза (3-аминопропил)-алкоксисиланов триметилсиланолом. Аналогичный синтетический подход может быть применен при синтезе олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами на основе  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанов.

Взаимодействием  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанов (ПДМС), содержащих 5,6 % (XXIII) и 1,2 % (XXIV) OH – групп, с различными алкоксисиланами и дисилоксанами был получен ряд олигомеров по общей схеме 2.14:



Реакции ПДМС с трехкратным избытком (3-аминопропил)алкоксисиланов по отношению к Si-OH группам проводили при комнатной температуре в течении 10 ч. Затем в вакууме отгоняли избыток исходного силана. Свойства синтезированных олигомеров XXV, XXVI, XXXI и XXXII, содержащих 3-аминопропильные и OCH<sub>3</sub>-группы у концевго атома кремния, представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6. Свойства олигодиметилсилоксанов с общей формулой:



Шифр продукта	ПДМС	Исходный амин	Значение m			$\eta^{20^\circ\text{C}}$ сСт	$M_w/M_n$
			задано	из титрования	из ЯМР <sup>1</sup> H		
XXV (n=1, a=0)	XXIII	IV	8	9	8	13,7	1,3
XXVI (n=0, a=0)		V	8	9	8	15,8	1,3
XXVII (n=1, a=1)		IV(+TMC)	8	10	9	12,2	1,3
XXVIII (n=0, a=1)		V(+TMC)	8	10	8	13,6	-
XXIX(n=1, a=1)		VI	8	9	7	12,8	-
XXX (n=0, a=1)		VIII	8	9	7	13,5	-
XXXI (n=1, a=0)	XXIV	IV	38	37	39	58,7	2,4
XXXII(n=0, a=0)		V	38	38	38	60,2	2,4
XXXIII(n=1, a=1)		IV(+TMC)	38	36	38	56,3	2,4
XXXIV (n=0, a=1)		V(+TMC)	38	38	37	57,8	-
XXXV(n=1, a=1)		VI	38	36	38	55,7	-
XXXVI (n=0, a=1)		VIII	38	37	37	58,4	-

Состав и структуру олигомеров исследовали методами спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  олигомеров XXV, XXVI, XXXI и XXXII аналогичны (рисунок 2.16) и имеют сигналы протонов 3-аминопропильных и  $\text{OCH}_3$ -групп. При этом соотношение интегральных интенсивностей протонов  $\text{CH}_2$  и  $\text{OCH}_3$  близко к 1:1,5 в случае АПДМС и 1:3 в случае АПТМС, что свидетельствует о присоединении исходных силанов к ПДМС XXIII и XXIV в основном с участием одной  $\text{OCH}_3$ -группы.

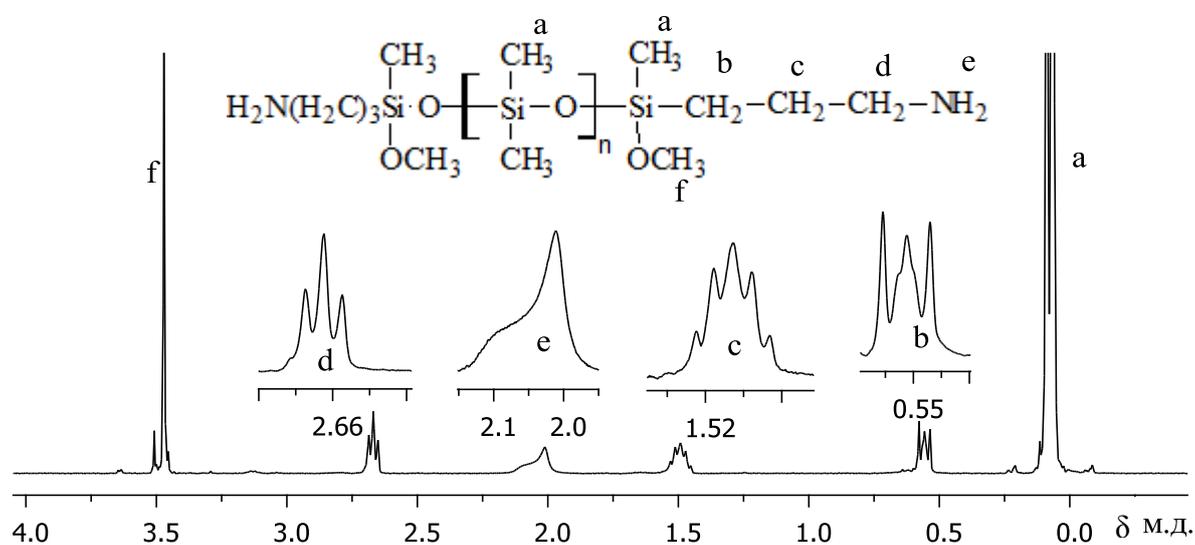


Рисунок 2.16. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) олигомера XXV.

Ранее было показано изменение значений  $\delta$  в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группой по мере замещения  $\text{OCH}_3$ -групп в исходных силанах на  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$  (таблица 2.3). В связи с этим информативными, с точки зрения положения 3-аминопропильной группы в силоксановой цепи, являются спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (рисунок 2.17).

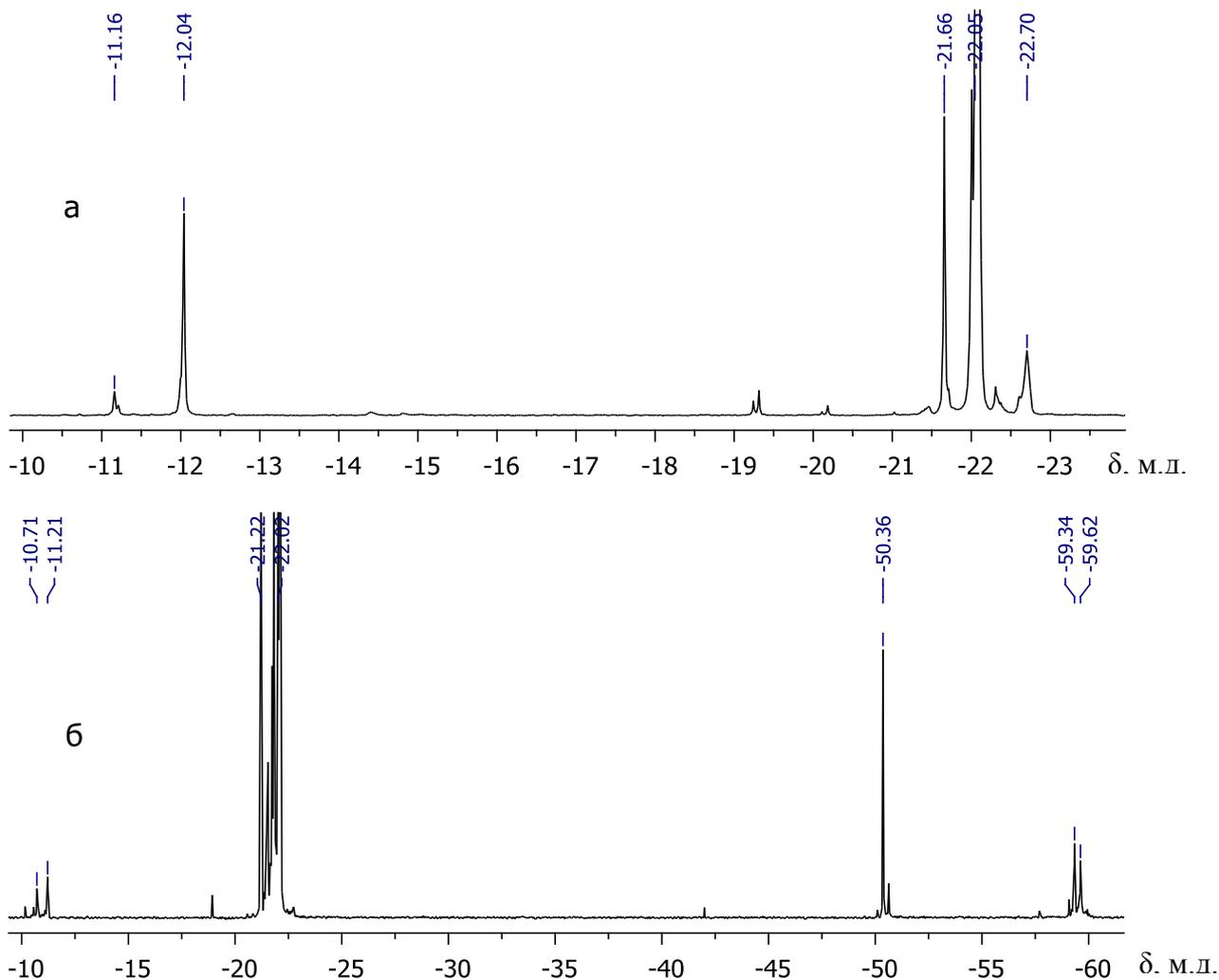


Рисунок 2.17. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): а – олигомера XXV, б – олигомера XXVI.

На примере олигомеров XXV и XXVI хорошо видно присутствие в структуре олигомеров концевых атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группой и одной ( $\delta = -12,04$  м.д., рисунок 2.17 а) или двумя ( $\delta = -50,36$  м.д., рисунок 2.17 б) метоксигруппами, соответственно. Близкие значения  $\delta$  в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  имеют и соответствующие атомы кремния в соединениях VI ( $-12,75$  м.д.) и VIII ( $-49,81$  м.д.), содержащих одну или две метоксигруппы, соответственно. Атомы кремния концевых диметилсилоксановых звеньев в XXV и XXVI обладают специфическим химическим окружением и в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  имеют сигнал с  $\delta = -21,66$  м.д. и  $\delta = -21,22$  м.д., соответственно. Широкий сигнал в области  $-22,03$  м.д. принадлежит диметилсилоксановым звеньям полимерной цепи. Сигналы со

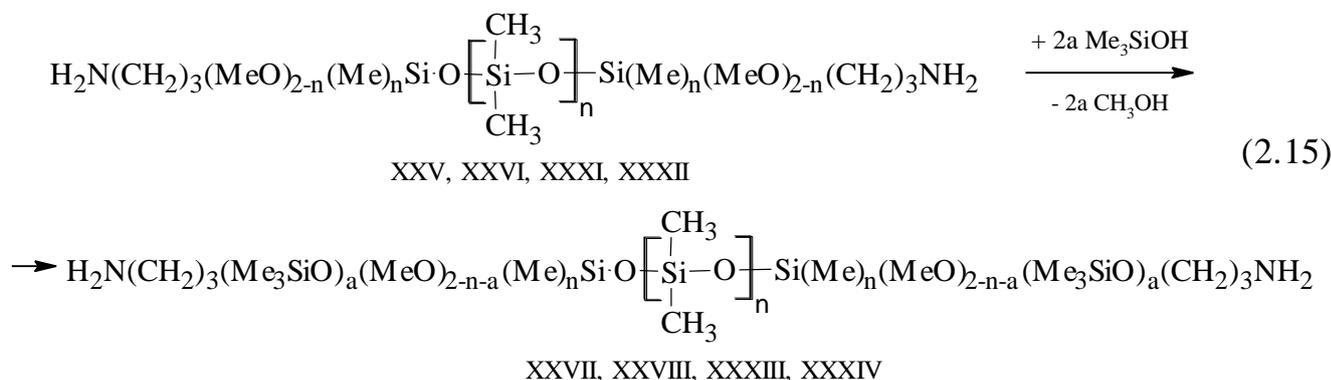
сравнительно низкой интенсивностью с  $\delta = -22,70$  м.д. (рисунок 2.17 а) и  $-59,48$  м.д. (рисунок 2.17 б) свидетельствуют о прохождении реакции силанолиза (схема 2.14) по двум метоксигруппам в АПДМС и АПТМС. Отношение данных сигналов к атомам кремния, связанных с 3-аминопропильной группой, и расположенных внутри силоксановой цепи, подтверждают их значения  $\delta$  в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , близкие к таковым в соединениях VII ( $-21,98$  м.д.) и IX ( $-57,87$  м.д.) (таблица 2.3).

Небольшое количество атомов кремния, соответствующих сигналам с  $\delta = -11,2$  м.д. относится, по нашему мнению, к концевым диметилсилоксановым звеньям, связанным с группой  $\text{OSiH}_3$ . Такая группировка может быть образована двумя путями: 1) в результате конденсации силанольных групп исходного ПДМС с метанолом, 2) в результате разрыва силоксановой связи в  $\text{Si-O-Si}$  и  $\text{Si-O-C}$  под действием нуклеофильной аминогруппы в процессе отгонки избытка силана (АПДМС или АПТМС) при повышенных температурах.

С целью снижения количества продуктов силанолиза АПДМС по двум метоксигруппам в реакции с ПДМС ХХIII брали семикратный избыток силана. В результате удалось получить олигомер ХХV, содержащий только концевые 3-аминопропильные группы. В спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  данного олигомера отсутствует сигнал атомов кремния с  $\delta = -22,70$  м.д. Увеличение избытка АПТМС в реакции с ПДМС ХХIII снижает интенсивность сигнала атомов кремния в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , связанного с 3-аминопропильной группой внутри диметилсилоксановой цепи ( $\delta = -59,48$  м.д.), но исключить их не удалось.

Олигомеры ХХXI и ХХХII получены по схеме 2.14 с использованием ПДМС ХХIV с более высокой молекулярной массой. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  синтезированных олигомеров имеют вид аналогичен приведенному на рисунке 2.16. По данным спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в ХХXI 3-аминопропильные группы расположены только по концам диметилсилоксановой цепи (отсутствует сигнал атомов кремния с  $\delta = -22,73$  м.д.), а в ХХХII присутствуют 3-аминопропильные группы как по концам ( $\delta = -50,38$  м.д.), так и внутри олигомерной цепи ( $\delta = -59,46$  м.д.).

На основе олигомеров XXV, XXVI, XXXI и XXXII путем замещения остаточных OCH<sub>3</sub>-групп на триметилсилоксигруппы по реакции силанолиза триметилсиланолом при 95°C (схема 2.15) были синтезированы олигомеры XXVII, XXVIII, XXXIII и XXXIV (таблица 2.6).



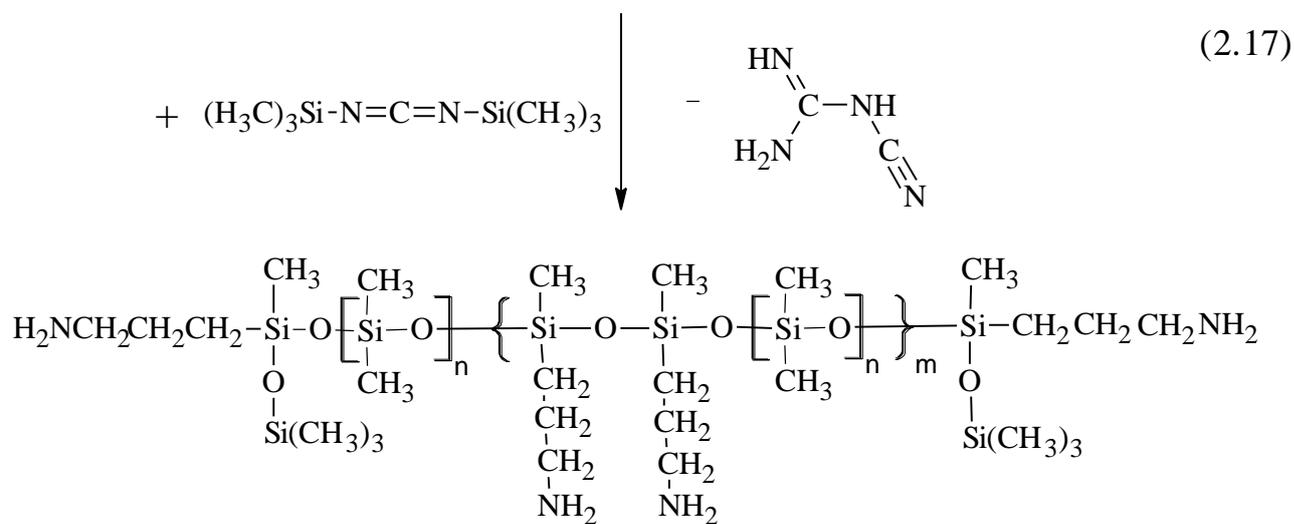
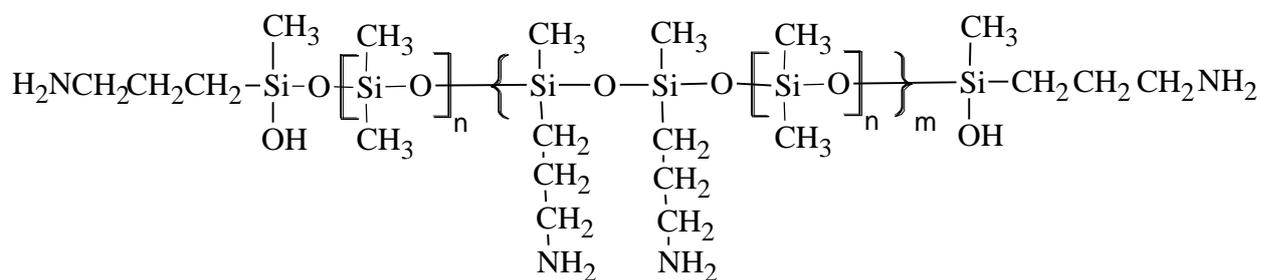
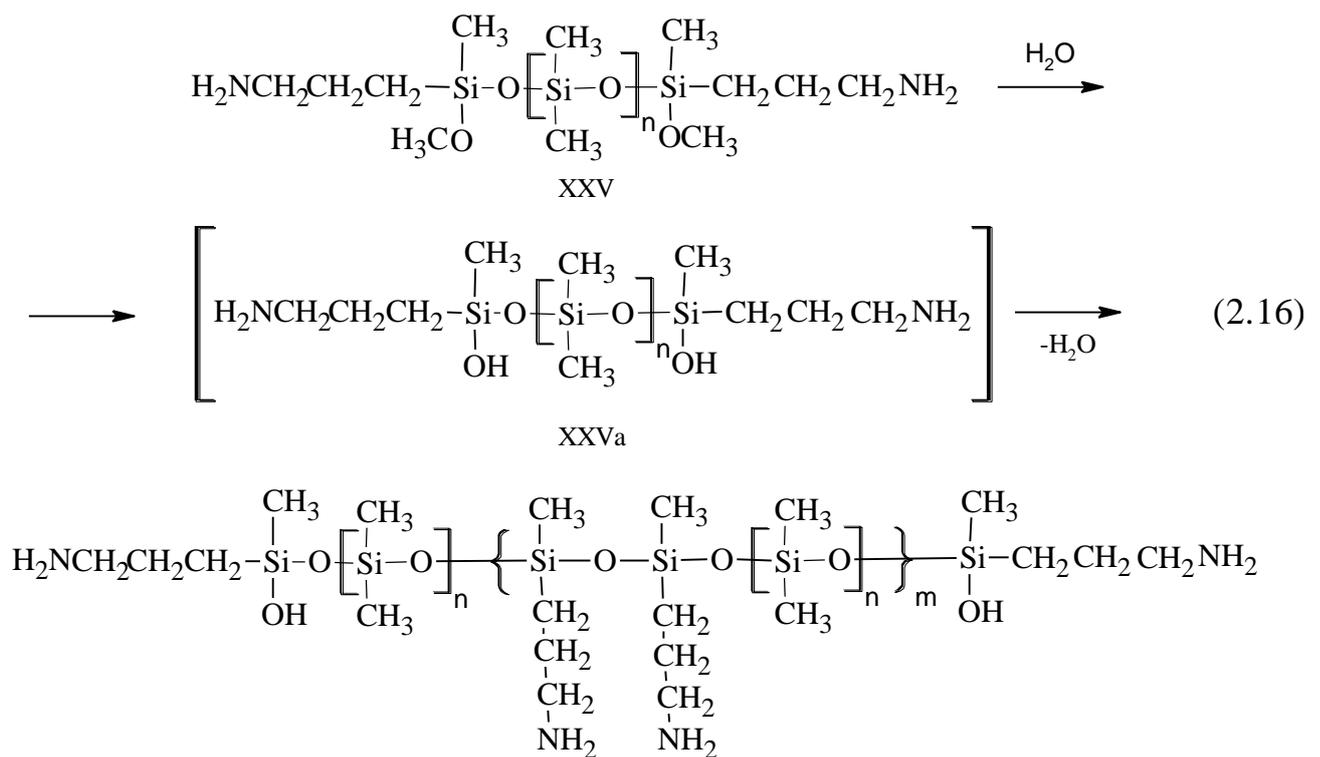
Замещение одной остаточной OCH<sub>3</sub>-группы проходило легко, в то время как вторая OCH<sub>3</sub> в олигомерах XXVI и XXXII с трудом вступала в реакцию с ТМС. Это, вероятно, связано со стерическим фактором, как в случае низкомолекулярного силоксана X (таблица 2.3). По данным ЯМР <sup>1</sup>H в продуктах XXVII и XXXIII отсутствуют группы OCH<sub>3</sub> (δ = 3,43 м.д.), а в XXVIII и XXXIV их содержание составляет 45 и 50 % от исходного, соответственно. При длительном нагревании XXVIII и XXXIV с ТМС постепенно снижается количество OCH<sub>3</sub>-групп, но уменьшается и концентрация ТМС за счет гомофункциональной конденсации с образованием ГМДС и воды.

В спектрах ЯМР <sup>29</sup>Si олигомеров XXVII, XXVIII, XXXIII и XXXIV сигналы атомов кремния, связанных с 3-аминопропильной группой сместились в область более сильного поля в сравнении с таковыми в XXV, XXVI, XXXI, XXXII, соответственно. Так для XXVII и XXXIII δ = -22,05 м.д. (Δδ = 10,01 м.д.) и накладываются на сигналы атомов кремния диметилсилоксановых звеньев, а для XXVIII и XXXIV δ = -58,46 м.д. (Δδ = 8,10 м.д.), при этом появился новый сигнал атома кремния триметилсилоксигруппы с δ = 6,88 м.д., что также согласуется с данными в таблице 2.3.

Олигомеры XXIX, XXX, XXXV и XXXVI (таблица 2.6) были синтезированы по реакции силанолиза небольшого избытка дисилоксанов VI или VIII (таблица 2.3) с ПДМС (схема 2.14) и имели структуру аналогичную продуктам XXVII, XXVIII, XXIII и XXXIV. Образовавшийся метанол и избыток VI и VIII удаляли вакуумной отгонкой. Данный подход позволяет синтезировать олигодиметилсилоксаны с 3-аминопропильными и триметилсилоксигруппами, расположенными строго по концам силоксановой цепи, а также исключить использование, неустойчивого к гомоконденсации триметилсиланола при повышенных температурах в присутствии амина (схема 2.15). По данным ЯМР  $^1\text{H}$  в продуктах XXIX и XXXV отсутствуют сигналы протонов групп  $\text{OCH}_3$ , а в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  этих соединений отсутствует сигнал атомов кремния концевых силанольных групп исходного ПДМС ( $\delta = -11 \dots -8$  м.д.).

Кроме триметилсиланола в качестве триметилсилилирующего агента мы использовали N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид (БТМСКД), который проявляет высокую реакционную способность при взаимодействии с силанольными группами [168] и ГМДСЗ. Замещение метоксигрупп на триметилсилоксигруппы проводили в две стадии: вначале осуществляли гидролиз олигомера XXV по схеме 2.16 при температуре  $90^\circ\text{C}$  в течении 15 ч, после чего избыток воды удаляли в виде азеотропной смеси с толуолом [169]. По данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$   $\text{OCH}_3$ -группы в полученном продукте отсутствуют, а в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  появились сигналы атомов кремния силанольных групп ( $\delta = -14,56$  м.д.). Отношение интегральных интенсивностей сигналов атомов кремния силанольных групп и диметилсилоксановых звеньев оказалось заниженным в сравнении с ожидаемым, что указывает на протекание частичной гомоконденсации Si-OH групп в продукте XXVa с образованием продукта XXXVII ( $m = 2,3$ ).

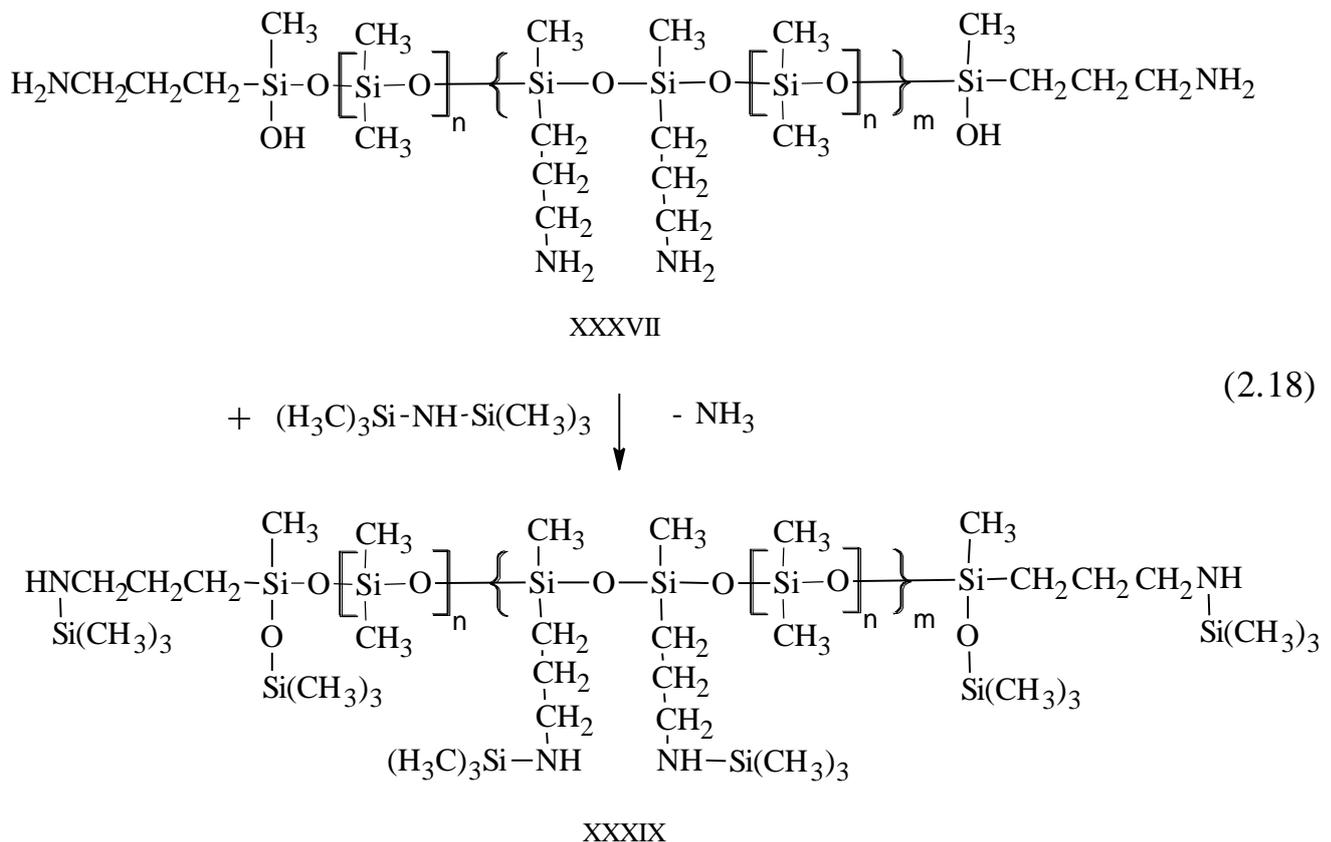
На второй стадии мы проводили замещение силанольных групп продукта XXXVII на триметилсилильные группы взаимодействием с БТМСКД по схеме 2.17 [169].



XXXVIII

Триметилсилилирование проводили с эквимольным (по отношению к аминогруппам) количеством БТМСКД при температуре 50°C в течение 10 ч [169]. Состав и структуру полученного продукта XXXVIII исследовали методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , согласно которому содержание триметилсилокси-групп в продукте XXXVIII существенно ниже рассчитанного для структуры XXV, что также подтверждает частичную конденсацию промежуточного силоксандиола XXVa с образованием более высокомолекулярного продукта XXXVII с  $m = 2,2$ .

Триметилсилилирование продукта XXXVII проводили также с помощью гексаметилдисилазана [169]. При этом наблюдали триметилсилилирование как силанольных так и аминогрупп с образованием продукта XXXIX по схеме 2.18.



Реакцию проводили с двукратным избытком ГМДСЗ по отношению к аминогруппам продукта XXV при температуре 120°C в течение 17 ч. После удаления избытка ГМДСЗ отгонкой в глубоком вакууме в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  продукта XXXIX присутствовали сигналы атомов кремния двух типов

триметилсилильных групп: концевой триметилсилоксигруппы ( $\delta = 6,70$  м.д.) и триметилсилильной группы связанной с атомом азота аминопропильной группы ( $\delta = 4,32$  м.д.). При гидролизе XXXIX происходит отщепление триметилсилильных групп с расщеплением связей Si-N и образованием продукта XL, аналогичного продукту XXXVIII. Данный факт подтверждает триметилсилилирование аминогрупп. Из содержания титруемого азота и данных спектро-скопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$  для продукта XL рассчитано среднее значение  $m = 2,5$ .

Близкие значения средней степени поликонденсации продуктов XXXVII – XL указывают, что частичная гомоконденсация силанольных групп продукта XXVa проходит только на стадии гидролиза XXV [169]. Это подтверждают и данные кислотно-основного титрования  $\text{NH}_2$ -групп (таблица 2.7). Так содержание  $\text{NH}_2$  для XXXVIII и XL завышено в сравнении с рассчитанным для XXVII (таблица 2.6) в связи с низким содержанием тяжелых триметилсилоксигрупп. Не существенно сказывается недостаток силанольных групп в XXXVII в сравнении с XXVa на массовом содержании  $\text{NH}_2$  при среднем значении  $m = 2,3$ .

Таблица 2.7. Свойства олигомеров XXXVII – XL.

Шифр продукта	Содержание $\text{NH}_2$ , %			$\eta$ , сСт T=20°C
	Найдено		вычислено	
	из титрования	из ЯМР $^1\text{H}$		
XXXVII	3,5	3,8	3,6 (3,4)*	88,2
XXXVIII	3,4	3,8	3,5 (2,9)**	63,7
XXXIX	-	-	-	61,8
XL	3,6	3,9	3,6	64,4

\* - расчетная массовая доля групп  $\text{NH}_2$  в соединении XXVa;

\*\* - расчетная массовая доля групп  $\text{NH}_2$  в соединении XXVII.

Таким образом, путем силанолиза АПДМС, АПТМС или дисилоксанов VI, VIII  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанами (ПДМС) с различной молекулярной массой синтезированы олигодиметилсилоксаны с концевыми 3-аминопропильными и метоксигруппами XXV, XXVI, XXXI, XXXII или с концевыми 3-аминопропильными и триметилсилоксигруппами XXIX, XXX, XXXV и XXXVI. Метоксигруппы в (3-аминопропил)метоксисилоксановых олигомерах могут быть количественно замещены на триметилсилоксигруппы по реакции силанолиза триметилсиланолом, при этом образуются олигосилоксандиамины XXVII, XXVIII, XXXIII и XXXIV с фиксированной длиной цепи. При омылении метоксигрупп в олигомере XXV происходит увеличение длины полимерной цепи в результате частичной конденсации силанольных групп с образованием аминосилоксанов, где строго чередуются диметилсилоксановый блок фиксированной длины и пара (3-аминопропил)метилсилоксановых звеньев [169]. Показана возможность замещения остаточных силанольных групп на триметилсилоксигруппы реакцией с БТМСКД или ГМДСЗ. Установлено, что при реакции продуктов гидролиза олигомера XXV с ГМДСЗ наряду с триметилсилированием остаточных силанольных групп происходит также триметилсилирование аминогрупп.

### **2.2.3 Синтез олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными группами на основе производных 1-аза-2-силациклопентанов**

1-Аза-2-силациклопентаны с алкильными заместителями у атома азота имеют одну силазановую связь, поэтому успешно применяются в синтезе олигодиметилсилоксанов с концевыми вторичными аминогруппами на основе  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксана. Аналогичное применение 1-аза-2-силациклопентанов с триметилсилильной группой у атома азота приводит к образованию смеси олигомеров с различным набором концевых групп.

В настоящей работе впервые исследовали реакцию соолигомеризации D<sub>4</sub> с 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентаном (XII), 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентаном (XVIII)



Таблица 2.8. Свойства олигомеров XLI, XLII, XLIII, XLIV и XLV с общей формулой:  $RO[SiMe_2O]_nR'$ .

Шифр продукта	Концевые группы R, R'	Значение n			$\eta^{20^\circ C}$ , сСт
		рассчитано	из титрования	из ЯМР $^1H$	
XLI	Смесь: 1) $R = R' = CH_3$ 2) $R = R' = A$ 3) $R = CH_3$ ; $R' = A$ , где $A = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\   \end{array}$	24,8	-	30,7	56,8
XLII	$R = R' = A$	24,8	-	35,5	60,2
XLIII	Смесь: 1) $R = R' = Si(CH_3)_3$ 2) $R = R' = A$ 3) $R = Si(CH_3)_3$ ; $R' = A$	24,8	-	31,5	57,7
XLIV	$R = R' =$ $=Si(OMe)Me(CH_2)_3NH_2$	24,8	35,6	36,7	61,6
XLV	$R = R' =$ $=Si(OSiMe_3)Me(CH_2)_3NH_2$	24,8	36,2	37,0	60,8

Данные факты указывают на значительное различие реакционной способности связей Si-O в диметилсилоксановой цепи и в XII, XVIII или XIX к действию нуклеофильных реагентов. Это, вероятно, связано со снижением электрофильных свойств атома кремния в силоксановой группировке N-Si-O в результате +M – эффекта атома азота на атом кремния за счет  $p_\pi - d_\pi$  взаимодействия [170].

ТМАС нейтрализовали термическим разложением, затем удаляли летучие компоненты реакционной массы отгонкой в глубоком вакууме. Методом ГЖХ было установлено, что содержание исходных соединений XII, XVIII и XIX в конечном продукте не превышало 1,1 % мас. Полученные олигомеры исследовали методом спектроскопии ЯМР  $^1H$  и  $^{29}Si$ .

На рисунке 2.18 представлен спектр ЯМР  $^1H$  продукта соолигомеризации D<sub>4</sub> и XIX. При сравнении приведенного спектра со спектром соединения XII

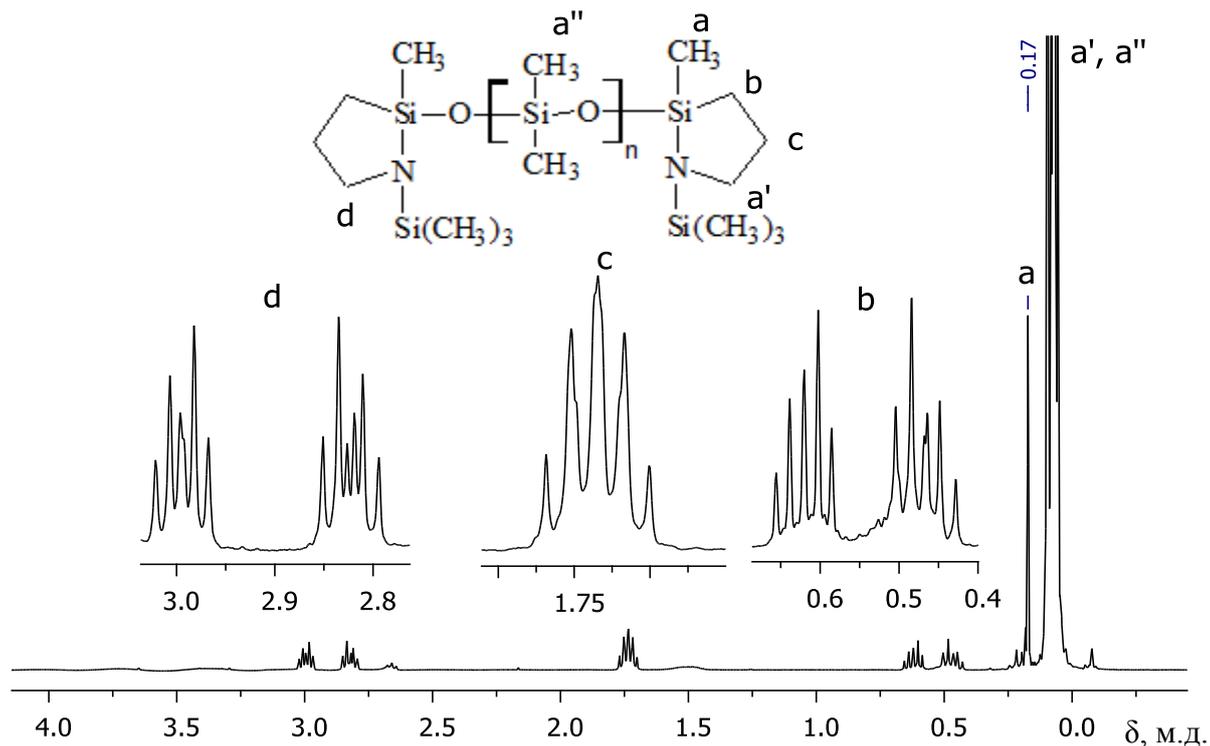


Рисунок 2.18. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) олигомера XLII.

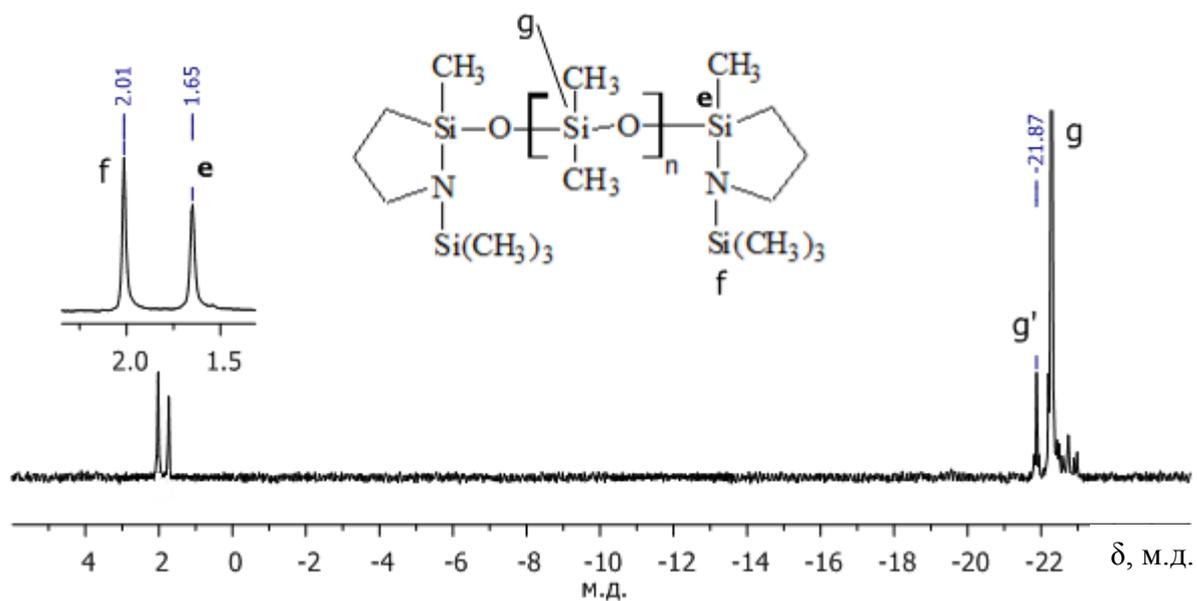


Рисунок 2.19. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) олигомера XLII ( $g'$  – соответствует атому кремния последнего диметилсилоксанового звена).

(рисунок 2.4) очевидна принадлежность сигналов метиленовых групп к 1-аза-2-силациклопентановой структуре. При этом увеличилась интенсивность сигнала

протонов  $\text{CH}_3$  за счет диметилсилоксановых звеньев. Аналогичный вид спектра ЯМР  $^1\text{H}$  имеют продукты соолигомеризации  $\text{D}_4$  и XVIII,  $\text{D}_4$  и XII. Последний в дополнении имеет характерный сигнал протонов  $\text{OCH}_3$ -групп ( $\delta = 3,47$  м.д.).

Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  олигомера XLII (рисунок 2.19) содержит сигналы атомов кремния концевых 1-аза-2-силациклопентановых группировок со значениями  $\delta$  близкими к таковым в XIX (рисунок 2.10).

Далее олигомер XLII обрабатывали метанолом при комнатной температуре, затем образовавшийся триметилметоксисилан удаляли отгонкой. Присоединение метанола с раскрытием концевых 1-аза-2-силациклопентановых групп наблюдали по изменениям в спектрах ЯМР. На рисунке 2.20 представлен спектр ЯМР  $^1\text{H}$  олигомера XLIIа, содержащего концевые 3-аминопропильные группы (50%) и 1-аза-2-силациклопентановые группы (50%).

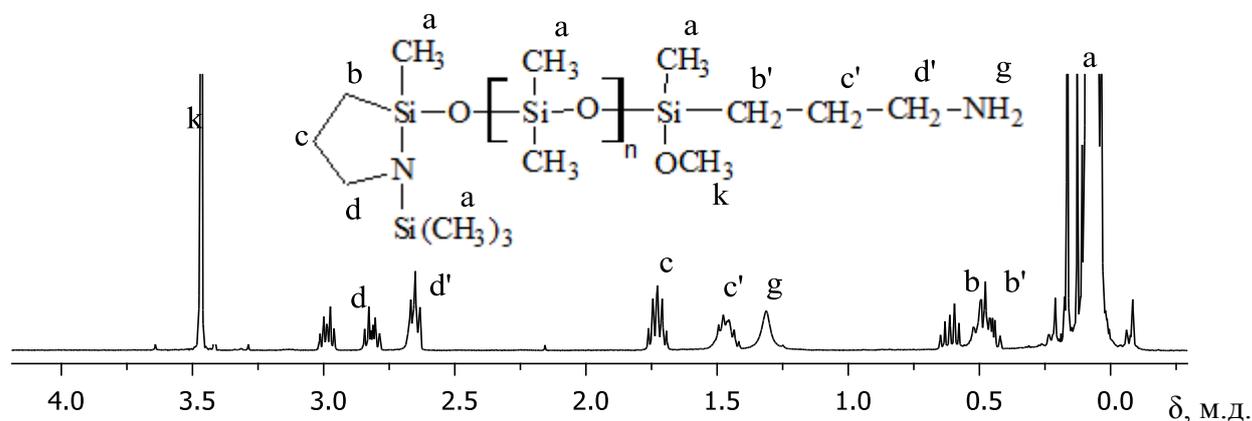


Рисунок 2.20. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  продукта XLIIа.

При обработке XLIIа избытком метанола наблюдалось полное исчезновение сигналов протонов  $\text{CH}_2$  концевых 1-аза-2-силациклопентановых групп. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  полученного олигомера XLIV аналогичный, представленному на рисунке 2.16, что также подтверждает структуру XLII. Действием триметилсиланола на XLII получен олигомер с концевыми триметилсилоксигруппами (XLV), в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  которого отсутствовали сигналы протонов метиленовых групп, а в спектре ЯМР  $^{29}\text{Si}$  отсутствовал сигнал атома кремния ( $\delta = 1,65$  м.д.) 1-аза-2-

силациклопентановой структуры. Свойства олигомеров XLIV и XLV представлены в таблице 2.8.

Таким образом, соолигомеризация  $D_4$  с N-триметилсилилированными производными 1-аза-2-силациклопентана, содержащими связь Si-O (XII, XVIII и XIX), протекает с сохранением циклической структуры. Однако, вследствие пониженной электрофильности атома кремния гетероциклы XII, XVIII, XIX с трудом вступают в реакцию каталитической перегруппировки под действием нуклеофильного ТМАС. В результате увеличивается время достижения равновесного статистического состава олигомеров. Взаимодействием метанола или триметилсиланола с олигодиметилсилоксаном, содержащим 1-аза-2-силациклопентановые группировки, могут быть синтезированы олигомеры с концевыми 3-аминопропильными группами в сочетании с метокси- (XLIV) или триметилсилоксигруппами (XLV).

### 2.3 Синтез и исследование свойств модельных мочеви

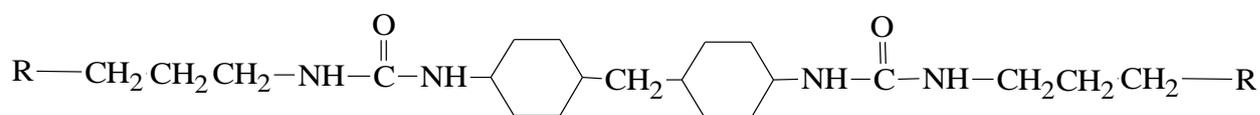
Исследование свойств сегментированных полиуретанов и полимочевин на основе простых и сложных полиэфиров, полиамидов, а также полисилоксанов непременно связано с такими явлениями как термодинамическая совместимость, составляющих полимерную цепь блоков, их микрофазовое разделение или смешение, водородные связи и другими межмолекулярными взаимодействиями, определяющими энергию когезии. Совокупность этих явлений определяет физико-химические и физико-механические свойства полимеров. Из литературы, преимущественно посвященной исследованию морфологии полиуретанов, очевидна важная роль физических связей между жесткими полярными блоками и мягкими полярными или неполярными блоками. В свою очередь эти связи реализуется в большей или меньшей степени в зависимости от способа получения полимера, природы, строения и концентраций мягких и жестких сегментов.

В исследовании влияния симметрии алифатического или ароматического диизоцианата, стерических факторов, количества протонов способных к образованию связей с кислородом карбонильной или эфирной группы и

концентрации последних на степень водородного связывания широко используется анализ свойств низкомолекулярных модельных уретанов и мочевины [87, 125]. Такой подход позволяет моделировать уретановый или мочевиный блок сополимеров.

В обзоре литературы приводились примеры исследований различных типов водородных связей с кислородом C=O в уретанах, мочевины, сложных эфирах и амидах, а также кислородом C-O-C в простых эфирах и силоксанах Si-O-Si с помощью метода ИК спектроскопии и квантово-механических расчетов. Оказалось, кислород силоксановой связи Si-O-Si обладает очень слабыми протоноакцепторными свойствами, а кислород в Si-O-C проявляет основные свойства по отношению к протонам фенола.

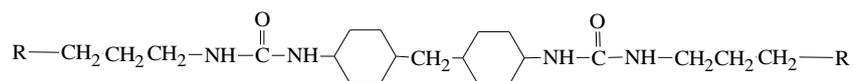
С целью исследования влияния природы и размера различных заместителей R на свойства мочевины был синтезирован ряд модельных соединений следующего строения:



Мочевины получены взаимодействием 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата (HMDI) с кремнийорганическими аминами IV – VIII, X, XI (таблица 2.3) в хлороформе при 50°C. После перемешивания в течении 1 ч хлороформ удаляли отгонкой в вакууме. Свойства синтезированных модельных соединений представлены в таблице 2.9.

Водородные связи между группами C=O и N-H в модельных мочевины исследовали методом ИК спектроскопии. При исследовании водородных связей в уретанах в ИК спектрах выделяют характеристические полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями свободных и связанных C=O групп в уретанах, сложных эфирах и N-H групп [87, 108].

Таблица 2.9. Свойства модельных мочевины с общей формулой:



Шифр продукта	R	$\nu, \text{cm}^{-1}$ в ИК спектре		Стеклование, °C		
		N-H <sub>связ</sub> (N-H <sub>своб</sub> )	C=O <sub>связ</sub> (C=O <sub>своб</sub> )	T <sub>н</sub> – T <sub>к</sub>	ΔT	T <sub>с</sub>
XLVI	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-	-	9,5 – 23,2	13,7	16,4
XLVII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3363	1631	21,7 – 34,4	12,7	28,1
XLVIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-	-	14,6 – 27,9	13,3	21,3
XLIX	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}- \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	3369	1632	4,7 – 20,0	15,3	12,4
L	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}- \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	3367 (3444) Δν = 77	1631 (1660) Δν = 29	-0,4 – 14,3	14,7	7,0
LI	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3365 (3445) Δν = 80	1633 (1662) Δν = 29	30,3 – 44,7	14,4	37,5
LII	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \quad \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3367	1631	52,8 – 67,2	14,4	60,0

На рисунке 2.21 представлен ИК спектр аморфной модельной мочевины XLVII на котором, присутствуют характеристические полосы валентных колебания C=O ( $1631\text{ см}^{-1}$ ) и N-H ( $3367\text{ см}^{-1}$ ) в мочевиновой группировке, а интенсивный сигнал изоцианатных групп ( $2270\text{ см}^{-1}$ ) отсутствует [144, 171, 172].

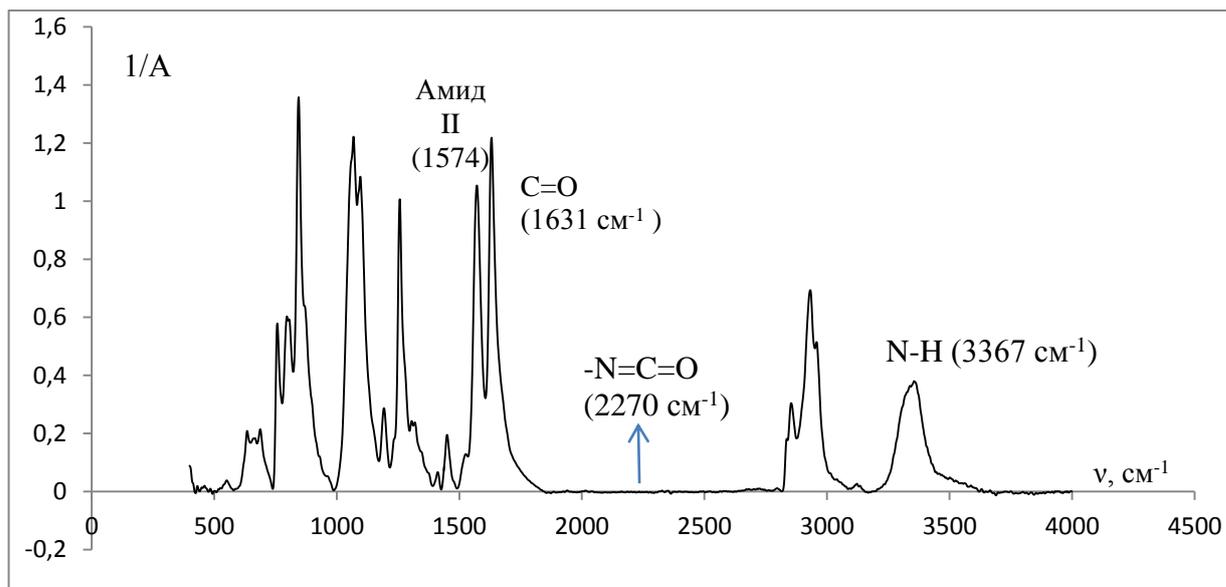


Рисунок 2.21. ИК спектр модельной аморфной мочевины XLVII в KBr.

При детальном рассмотрении области валентных колебаний N-H и C=O групп (рисунок 2.22), представленного в таблице 2.9 ряда твердых модельных мочевины, очевидно отсутствие различий в значении частот максимума полос поглощения и их виде. Для качественного отнесения, представленных полос групп N-H и C=O, к свободным от водородных связей или связанным были исследованы спектры поглощения разбавленных растворов модельных мочевины L и LI в  $\text{CHCl}_3$  (рисунок 2.23). В ИК спектрах растворов L' и L'' появилась новая узкая полоса валентных колебаний N-H ( $3444\text{ см}^{-1}$ ) свободных от водородных связей (рисунок 2.22). Данному явлению посвящено большое число работ, где объектом исследования были внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи, как между низкомолекулярными соединениями, так и макромолекулами [87, 108, 109]. Стоит отметить, что  $\nu(\text{N-H}_{\text{своб.}})$  не изменяется

при дальнейшем разбавлении в том время как  $\nu(\text{N-H}_{\text{связ.}})$  сдвигается в коротковолновую область спектра (рисунок 2.23), что свидетельствует об ослаб-

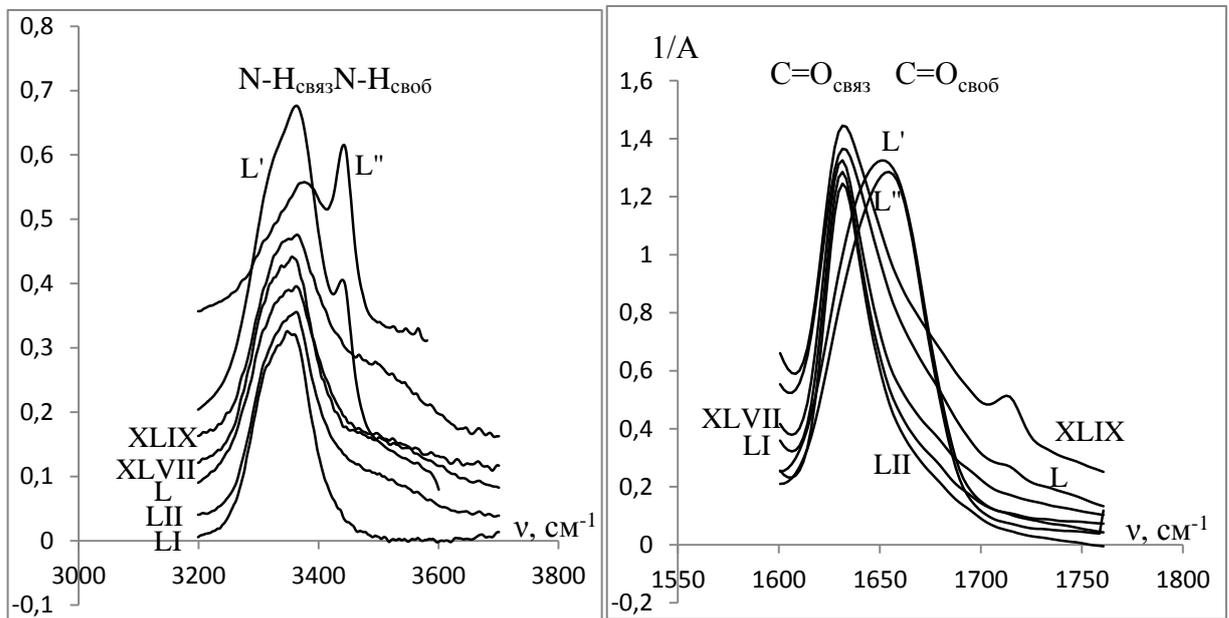


Рисунок 2.22. Область валентных колебаний N-H и C=O в ИК спектрах твердых модельных мочевины в KBr. (Полосы L' и L'' соответствуют растворам в хлороформе с концентрацией мочевины L 0,1M и 0,05M, соответственно).

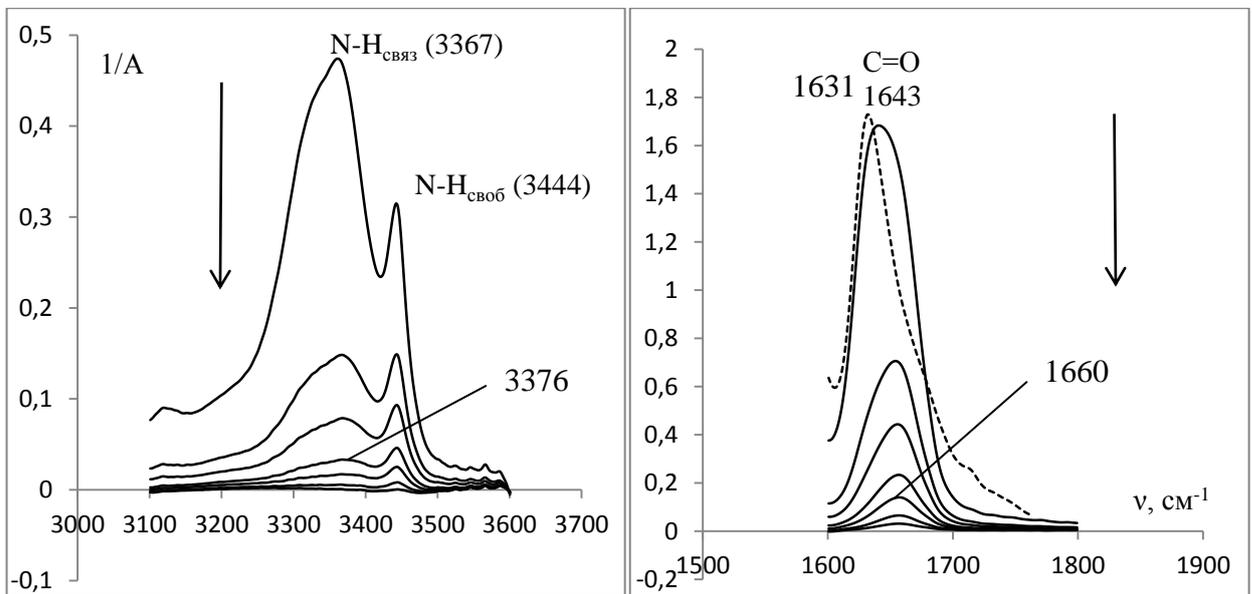


Рисунок 2.23. Область валентных колебаний N-H и C=O в ИК спектрах растворов мочевины L в  $\text{CHCl}_3$  в процессе последовательного разбавления 0,1M раствора в кратное число раз (пунктиром обозначена полоса C=O мочевины L в KBr).

лении водородного связывания молекул под действием растворителя. Аналогичный эффект – сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область при разбавлении раствора мочевины L наблюдается и в области валентных колебаний C=O (рисунок 2.23), при этом  $\nu(\text{C}=\text{O}_{\text{своб.}}) = 1660 \text{ см}^{-1}$  соответствует сильно разбавленный раствор.  $\Delta\nu(\text{N-H})$  более, чем в два раза превышает  $\Delta\nu(\text{C}=\text{O})$  в мочевилах L и LI (таблица 2.9), что при достаточно большой ширине полос  $\text{C}=\text{O}_{\text{связ.}}$  и  $\text{C}=\text{O}_{\text{своб.}}$  затрудняет их разделение. Данный сдвиг в случае карбонильной полосы может быть обусловлен не только разрушением водородных связей в самоассоциатах мочевины, но и образованием менее прочных водородных связей с протонами хлороформа. В любом случае, очевидно, что в твердых образцах модельных соединений (таблица 2.9) практически все N-H и C=O участвуют в образовании водородных связей вне зависимости от числа метокси- или триметилсилоксигрупп. Исключительно высокую ассоциирующую способность N,N'-дизамещенных мочевины в сравнении с уретанами объясняют образованием циклических ассоциатов, шестичленные циклы которых содержат две нелинейные водородные связи мочевинового карбонила с двумя группами NH [87]. Методом ИК спектроскопии не удалось подтвердить образование водородных связей между N-H и кислородом в  $\text{OCH}_3$ -группах модельных соединений XLVII – L (таблица 2.9).

На рисунке 2.24 представлены кривые ДСК модельных мочевины в интервале температур  $-140 \div +100^\circ\text{C}$ . Все кривые имеют ярко выраженный перегиб, обусловленный ступенчатым изменением теплоёмкости вещества с повышением температуры, что свидетельствует об аморфной структуре данных соединений в твердом состоянии. Предварительный отжиг и медленное охлаждение образцов не повлиял на ход кривых ДСК.

В таблице 2.9 представлены температуры  $T_c$ , соответствующие середине перегиба кривых ДСК. Данная температура, как для аморфных полимеров, так и для аморфных низкомолекулярных соединений (стекло) называется температурой стеклования [173] или размягчения [174], так как стеклование полимеров и простых аморфных веществ имеют единый механизм и характеризуются одними

закономерностями [175]. Из таблицы четко видно, что  $T_c$  модельных мочевины повышается с увеличением числа триметилсилоксигрупп, в то время как влияние числа метильных и метоксигрупп не однозначно. При сравнении  $T_c$  двух пар соединений XLIX, XLVII и L, XLVIII (таблица 2.9) видно, что введение одной триметилсилильной группы повышает  $T_c$  на близкие величины 15,7 и 14,3°C соответственно.

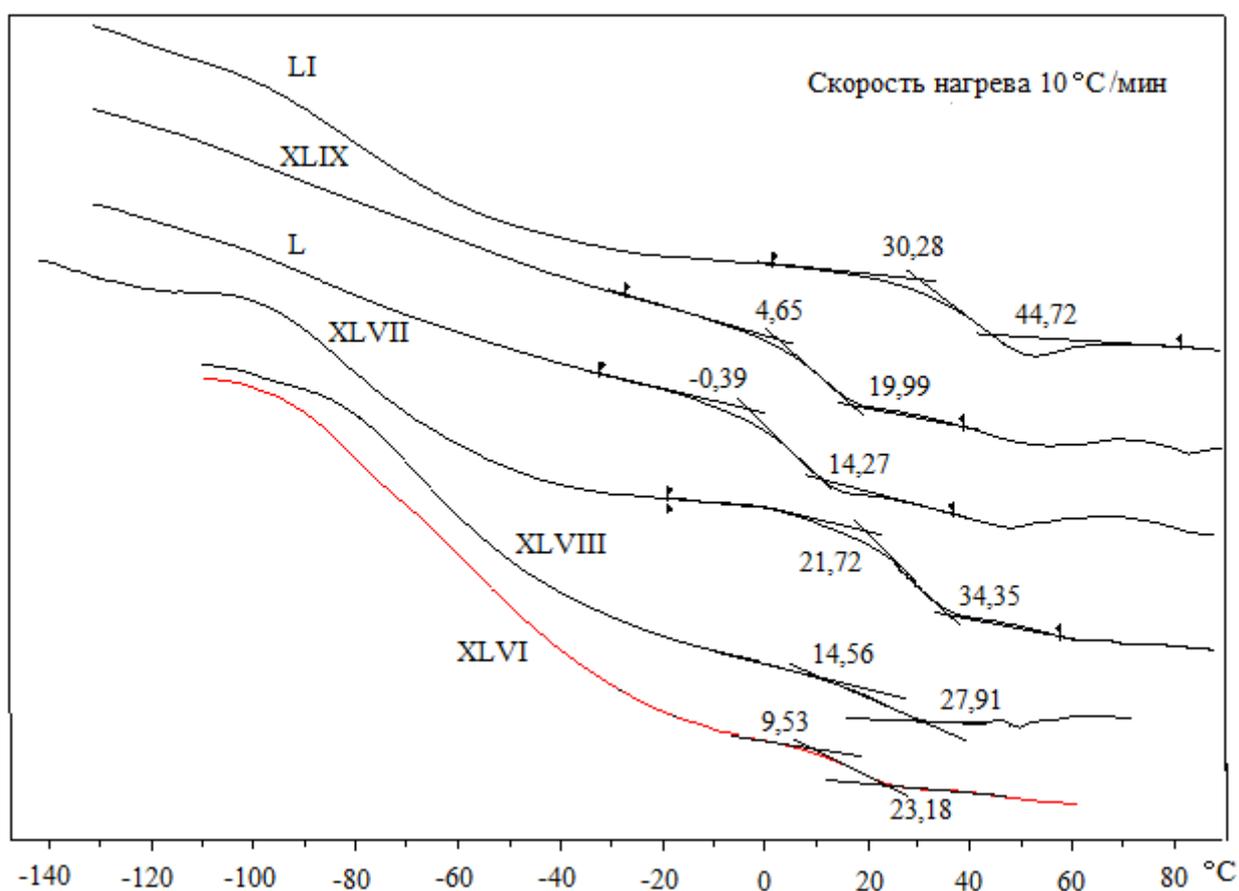


Рисунок 2.24. Кривые ДСК модельных мочевины.

Стоит отметить, что для всех соединений температурные интервалы переходных состояний  $\Delta T$  (таблица 2.9) и углы наклона касательных к перегибам (рисунок 2.24) имеют близкие величины. Это связано с равной скоростью перестройки ближнего порядка молекул, но при различных температурах.

Как известно, истинное значение теплоемкости для аморфных тел при температуре ниже перегиба на кривой ДСК изменяется только за счет увеличения

энергии колебаний молекул, так как перегруппировка молекул практически не возможна. При температурах выше перегиба изменение теплоемкости вещества происходит за счет добавочного количества тепла, поглощаемого в связи с непрерывной перестройкой ближнего порядка жидкости при нагревании. В интервале температур, соответствующем перегибу наблюдается неустановившийся процесс, при котором перегруппировка молекул в жидкости не поспевает за изменением температуры [174].

Из сказанного следует, что появление любого фактора снижающего подвижность молекулы при повышении температуры приводит к повышению  $T_c$ . Увеличение молекулярной массы, силы межмолекулярных связей (водородных, ван-дер-ваальсовых), введение объемных заместителей и ковалентных связей затормаживающих вращение понижает мобильность молекул и повышает  $T_c$ .

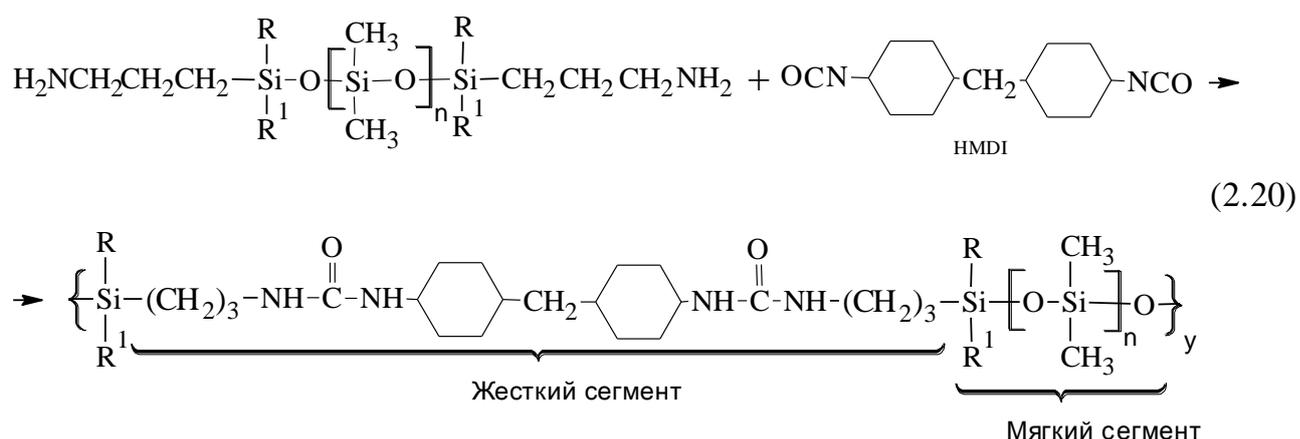
В общем можно выделить два возможных эффекта триметилсилильных групп на величину  $T_c$  модельных мочевины: 1) объемные триметилсилильные группы препятствуют реализации межмолекулярных водородных и ван-дер-ваальсовых связей между полярными мочевиными группировками или ослабляют их, понижая  $T_c$ , 2) тяжелые триметилсилильные группы препятствуют перестройке ближнего порядка за счет снижения мобильности молекулы или за счет увеличения силы межмолекулярных связей между изосоединениями [174] и  $T_c$  повышается. Принимая во внимание изложенные выше выводы об участии подавляющего числа N-H и C=O модельных мочевины в образовании водородных связей вне зависимости от числа триметилсилильных групп, можно полагать, что наблюдаемое повышение  $T_c$  с увеличением числа последних связано со вторым эффектом.

#### **2.4 Синтез и исследование свойств полисилоксанмочевины**

Большое разнообразие полиуретанов в литературе разделяют на три большие группы: полиуретаны на основе низкомолекулярных гликолей, полиуретаны на основе олигомерных гликолей и сегментированные полиуретаны. К последней группе относят полиуретаны, синтезированные по двухстадийной

схеме на основе олигомерных гликолей с использованием удлинителей цепи. Аналогичное разделение по используемым исходным компонентам можно применить и к полисилоксанмочевинам при использовании силоксанов различной длины с концевыми карбофункциональными аминогруппами. В зарубежной литературе к сегментированным полимерам относят полиэфирмочевины и полисилоксанмочевины, полученные в одну стадию без использования удлинителей цепи. Это связано со сходством внутренней морфологии этих полимеров, физико-механических показателей и их высокой склонностью к микрофазовому разделению в сравнении с сегментированными полиуретанами, полученными с использованием удлинителей цепи [130, 156, 176 – 179].

В настоящей работе были синтезированы сегментированные полисилоксанмочевины (ПСМ) на основе 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата (HMDI) и олигодиметилсилоксановых олигомеров с различными заместителями (Me, OMe, OSiMe<sub>3</sub>) у атома кремния, связанного с 3-аминопропильными группами. Реакцию проводили при комнатной температуре в среде растворителя – хлороформа. Общая схема синтеза 2.20:



Свойства синтезированных полисилоксанмочевин представлены в таблице 2.10. Полисилоксанмочевины ПСМ-1, ПСМ-2 и ПСМ-11, содержащие гидролитически неустойчивые связи Si-OMe, получены из раствора при 25°С и относительной влажности воздуха 50 %. В процессе испарения растворителя и формирования пленки протекает гидролиз метоксигрупп с образованием

поперечных силоксановых связей в ПСМ. Как видно из таблицы 2.10, при увеличении содержания силоксана в ПСМ с одинаковыми R и R<sup>1</sup> закономерно уменьшается напряжение при разрыве  $\sigma$  и увеличивается относительное удлинение  $\varepsilon$ . Как и следовало ожидать, сшитые ПСМ-1, ПСМ-2 более прочные при разрыве, но обладают низким  $\varepsilon$  в сравнении с термопластичными ПСМ-3 и ПСМ-4.

Таблица 2.10. Состав и свойства сегментированных полисилоксанмочевин при растяжении со скоростью 500 мм/мин.

Шифр	Олигодиметил-силоксан			HMDI m, г	Содержание жесткого сегмента, %	$\sigma_b$ , МПа	$\varepsilon$ , %	$[\eta]^{20^\circ\text{C}}$ , мл/г в i-Pr	$k'$ , г/мл
	шифр	R, (R <sup>1</sup> )	m, г						
ПСМ-1 сшитый	XXV n=9,2	Me, (OMe)	20,0	5,45	28,3	15,9	30	-	-
ПСМ-2 сшитый	XXVI n=9,4	OMe, (OMe)	20,0	5,20	27,3	18,3	20	-	-
ПСМ-3	XXVII n=9,5	Me, (OSiMe <sub>3</sub> )	20,0	4,77	25,4	4,8	25	15,1	0,29
ПСМ-4	XXI n=8,9	Me, (Me)	20,0	5,78	29,6	7,4	265	22,9	0,19
ПСМ-11 сшитый	XXXI n=36,8	Me, (OMe)	20,0	1,74	10,6	5,5	370	-	-
ПСМ-33	XXXIII n=36,1	Me, (OSiMe <sub>3</sub> )	20,0	1,71	10,4	1,7	250	-	-
ПСМ-44	XXII n=32,5	Me, (Me)	20,0	1,98	11,9	4,0	800	-	-

Примечательным является резкое снижение  $\sigma$  и  $\varepsilon$  в ПСМ-3 в сравнении с ПСМ-4 при близких значениях средней степени поликонденсации n силоксановых сегментов 9,5 и 8,9, соответственно. Аналогичное явление наблюдается в паре ПСМ-33 и ПСМ-44. Стоит отметить, что ПСМ-3 образует хрупкую при комнатной температуре пленку, которая при возникновении незначительных сдвиговых деформаций или изгибе растрескивается, чего не наблюдается для ПСМ-1, 2, 4. При условии интенсивного образования микротрещин в образце ПСМ-3 для испытаний в процессе его приготовления путем механической обработки, сравнение значений  $\sigma$  и  $\varepsilon$  (таблица 2.10) не совсем корректно, однако

очевидно значительное различие в механических свойствах линейных ПСМ-3 и ПСМ-4. Известно, что большую роль в разрушении полимеров играют релаксационные процессы, а их характер и скорость определяют долговечность материала [192]. Таким образом, для объяснения резких различий в механических свойствах образцов ПСМ-3 и ПСМ-4 необходимо исследовать влияние их молекулярно-массовых характеристик, молекулярной и надмолекулярной структуры на характер и кинетику релаксационных процессов в этих полимерах под действием температуры и (или) нагрузки.

В целом, при сохранении содержания силоксана в ПСМ, на механические свойства сегментированных ПСМ оказывает влияние молекулярная масса, внутренняя морфология, межмолекулярные взаимодействия в надмолекулярной структуре пленки.

В таблице 2.10 приведены значения характеристической вязкости растворов ПСМ-3 и ПСМ-4 в изопропиловом спирте при 25°C, составляющие значения 15,1 и 22,9 мл/г, соответственно. В области концентраций 0,25 – 3,0 % мас. Выполняется условие для разбавленных растворов  $c[\eta] < 1$ , а их гидродинамические свойства подчиняются уравнению Хаггинса:

$$\eta_{\text{привед.}} = k'[\eta]^2 c + [\eta]$$

Расчетные значения вязкозиметрических констант Хаггинса  $k'$  равны 0,29 и 0,19 г/мл для ПСМ-3 и ПСМ-4, соответственно. Из полученных значений  $k'$ , можно предположить, что изопропиловый спирт является более «хорошим» растворителем для ПСМ-4, чем для ПСМ-3. Однако, в литературе встречаются разногласия относительно интерпретации величины константы Хаггинса, характеризующей взаимодействие полимер – растворитель. Отмечается незначительная зависимость  $k'$  от молекулярной массы [179, 180] или вообще её отсутствие [181, 133]. На примере растворов фракций лигнинов показана значительная вариабельность (до 30%) значений  $k'$  [182]. Как правило, различие в значениях  $[\eta]$  для неионогенных полимеров одного гомологического ряда обусловлено величинами молекулярных масс и природой растворителя. Таким

образом, корректное сравнение  $[\eta]$  полисилоксанмочевин ПСМ-3 и ПСМ-4 возможно лишь при условии, что  $[\eta] = f(M)$ ,  $k'_{\text{ПМС-3}} \approx k'_{\text{ПМС-4}} \neq f(M)$  и различные заместители  $R^1$  в ПСМ-3 и ПСМ-4 не оказывают влияния на величину характеристической вязкости. При выполнении данных условий можно сделать допущение о принадлежности ПСМ-3 и ПСМ-4 к одному гомологическому ряду. Тогда из полученных значений характеристических вязкостей следует, что молекулярная масса ПСМ-3 ниже, чем ПСМ-4.

Возвращаясь к механическим свойствам ПСМ-3 и ПСМ-4 при растяжении с одинаковой скоростью, стоит отметить, что для линейных гомополимеров с высокой молекулярной массой растяжение при температуре выше  $T_c$  со скоростью, когда не успевает развиться скольжение макромолекул относительно друг друга в точках зацепления, сопровождается разрывом преимущественно химических связей полимерных цепей и в конечном счете образец разрушается. Если же скорость растяжения такова, что происходит скольжение макромолекул в местах зацепления или оно отсутствует, как в полимерах с низкой молекулярной массой, то разрушение образца происходит по механизму вязкого течения с большими сдвиговыми деформациями [193]. Из этого следует, что при малых скоростях растяжения механизм разрушения образца мало зависит от молекулярной массы до некоторого минимального предела ее значения, а с увеличением скорости растяжения механизм разрушения изменяется только для высокомолекулярных полимеров. Однако, в сравнительно низкомолекулярных сегментированных полисилоксанмочевинах, в отличие от высокомолекулярных гомополимеров, в качестве точек зацепления могут выступать сильные межмолекулярные связи между полярными жесткими сегментами. Таким образом, в сегментированных ПСМ механизм разрушения зависит от скорости растяжения и релаксационных процессов во всех областях объема образца, что в свою очередь определяется температурой, составом, строением и надмолекулярной структурой ПСМ.

С целью исследования влияния типа заместителей R и R<sup>1</sup>, содержания силоксана, наличия поперечных химических связей на образование водородных связей между жесткими мочевиными сегментами и на степень микрофазового разделения были получены ИК спектры (НПВО) образцов ПСМ (рисунок 2.25 и 2.26).

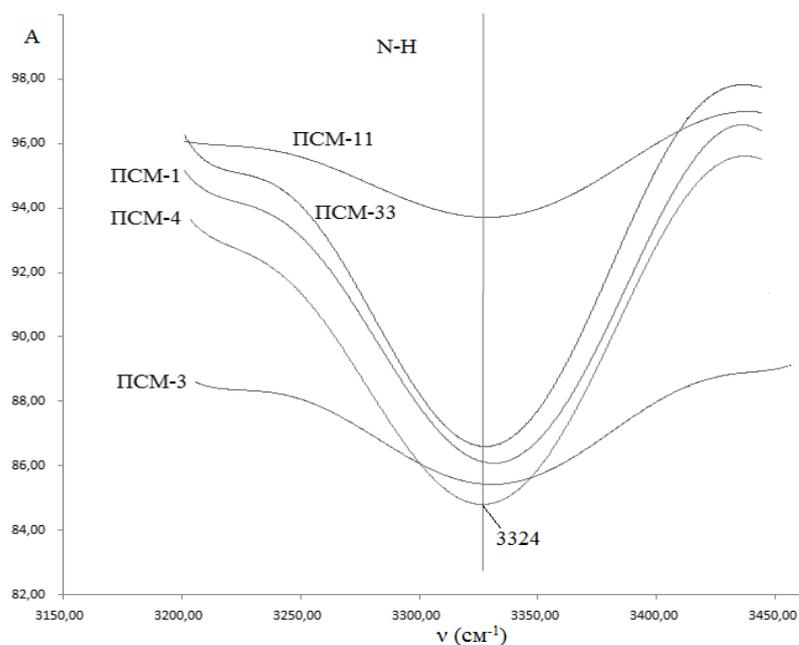


Рисунок 2.25. Область валентных колебаний N-H в ИК (НПВО) спектрах полисилоксанмочевин ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4, ПСМ-11, ПСМ-33.

В области валентных колебаний N-H (рисунок 2.25) в ИК спектрах пленок полисилоксанмочевин не наблюдается существенных различий в частоте их поглощения  $\nu$  ( $3324 \text{ cm}^{-1}$ ). Напомним, что в ИК спектрах модельных мочевины вне зависимости от типа заместителей R (рисунок 2.22)  $\nu(\text{N-H}_{\text{связ.}}) = 3367 \text{ cm}^{-1}$ . Смещение максимума  $\nu(\text{N-H})$  в случае полисилоксанмочевин в длинноволновую область по отношению к модельным мочевины ( $\Delta\nu(\text{N-H}) = 43 \text{ cm}^{-1}$ ) обусловлено изменением распределения по энергии водородных связей N-H и C=O при сохранении ширины полосы. Таким образом, в полисилоксанмочевинах, как и в модельных низкомолекулярных мочевины, все протоны NH-групп связаны с

карбонильным кислородом, однако число водородных связей с большей энергией выше в эластомерах.

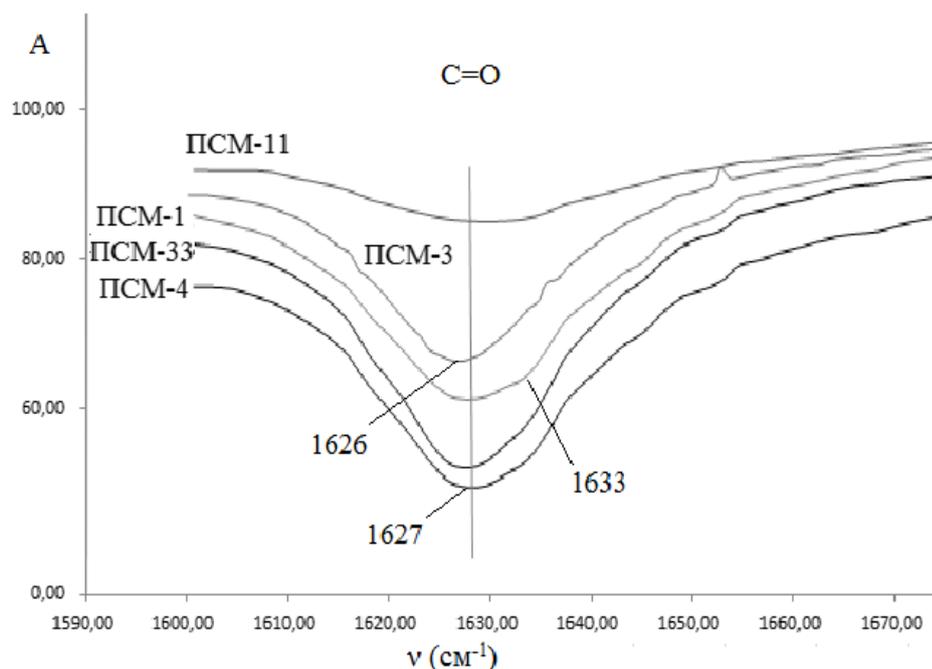


Рисунок 2.26. Область валентных колебаний C=O в ИК (НПВО) спектрах полисилоксанмочевин ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4, ПСМ-11, ПСМ-33.

Это также подтверждают данные ИК (НПВО)-спектроскопии в области валентных колебаний C=O (рисунок 2.26), при этом полосы поглощения C=O в ПСМ-1, ПСМ-4 и ПСМ-33 с коротковолновой стороны имеют плечо. При исследовании разбавленных растворов модельных мочеви́н методом ИК спектроскопии (рисунок 2.23) было показано, что  $\nu$  свободных C=O не ниже  $1660 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu(\text{C=O}_{\text{связ.}}) = 1631 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в образцах ПСМ максимум поглощения соответствует связанным C=O, а появление плеча обусловлено присутствием водородных связей с меньшей энергией по причине несовершенства взаимной ориентации жестких сегментов. Стоит отметить, что полосы C=O в ПСМ-3 и ПСМ-33 имеют слабовыраженное плечо, а максимумы несколько сдвинуты в длинноволновую область. Это может в определенной степени указывать на образование прочных водородных связей и на более совершенную надмолекулярную структуру в ПСМ-3 в сравнении с остальными эластомерами.

С целью исследования оптических свойств пленок ПСМ в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного излучения были записаны зависимости спектрального коэффициента пропускания  $T$  от длины волны  $\lambda$  (рисунок 2.27).

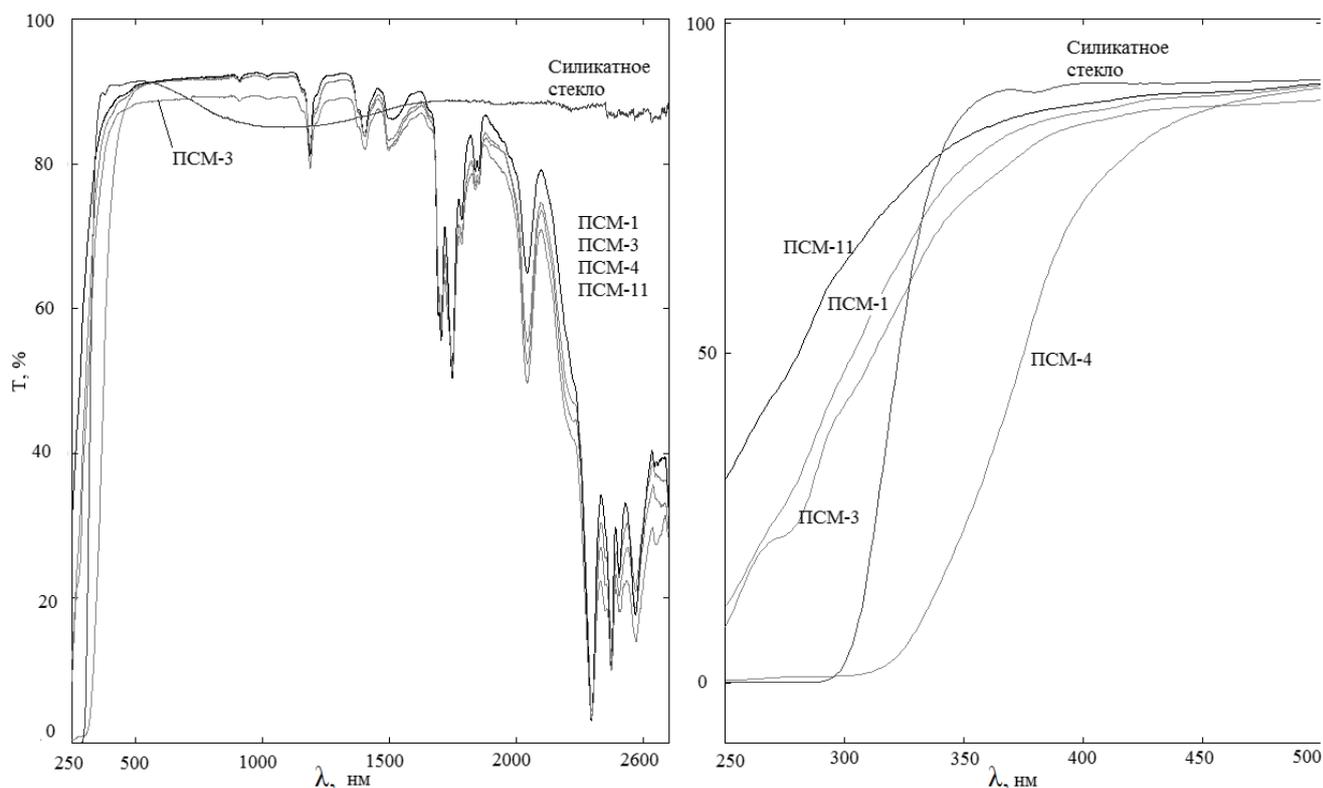


Рисунок 2.27. Спектры пропускания силикатного стекла (0,85 мм) и полисилоксанмочевин: ПСМ-1 (0,87 мм), ПСМ-3 (0,82 мм), ПСМ-4 (0,86 мм), ПСМ-11 (0,89 мм) в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного излучения.

Из спектра видно, что все образцы ПСМ одинаковой толщины пропускают порядка 90% излучения в видимой (380 – 780 нм) и части ИК области (780 – 1200 нм), при дальнейшем увеличении длины волны (1200 – 2700 нм) появляются области интенсивного поглощения излучения. Примечательным является существенное различие в пропускании УФ излучения (250 – 380 нм) образцами ПСМ (рисунок 2.27). ПСМ-4 обладает наименьшей пропускной способностью УФ излучения, ПСМ-1 и ПСМ-3 значительно прозрачнее в этой области, а ПСМ-11

имеет максимальное пропускание. Известно, что прозрачность полимеров обусловлена как поглощением света, так и его рассеянием [183]. ПСМ имеют в своем составе хромофорные карбонильные группы, при этом с ростом их концентрации поглощение в УФ области должно возрастать, что и наблюдается при переходе от ПСМ-11 к ПСМ-1, 3 и 4. Однако концентрация карбонильных групп в ПСМ-1, 3 и 4 приблизительно одинакова, но пропускание последнего стремительно снижается в УФ области с уменьшением  $\lambda$ , в то время как ПСМ-1 и 3 характеризуются высоким пропусканием. По-видимому, данное явление связано с наличием в ПСМ-4 примесей дополнительных хромофорных групп, появление которых обусловлено методом синтеза исходного аминоалкилфункционального олигодиметилсилоксана XXI в присутствии ТМАС при повышенных температурах. В пользу данного предположения свидетельствует наличие у ПСМ-4 слабой желтой окраски связанной с повышенным поглощением уже в видимой области (380 – 450 нм) и отсутствием окраски у ПСМ-1, 3 и 11. Таким образом, ПСМ-1, 3 и 11, синтезированные с использованием  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанов и (3-аминопропил)метилдиметокси-силана обладают более высоким пропусканием электромагнитного излучения в ультрафиолетовой и видимой области спектра, чем ПСМ-4.

Методом термомеханического анализа (ТМА) исследована деформация образцов ПСМ при одноосном сжатии с изменением температуры (рисунок 2.28).

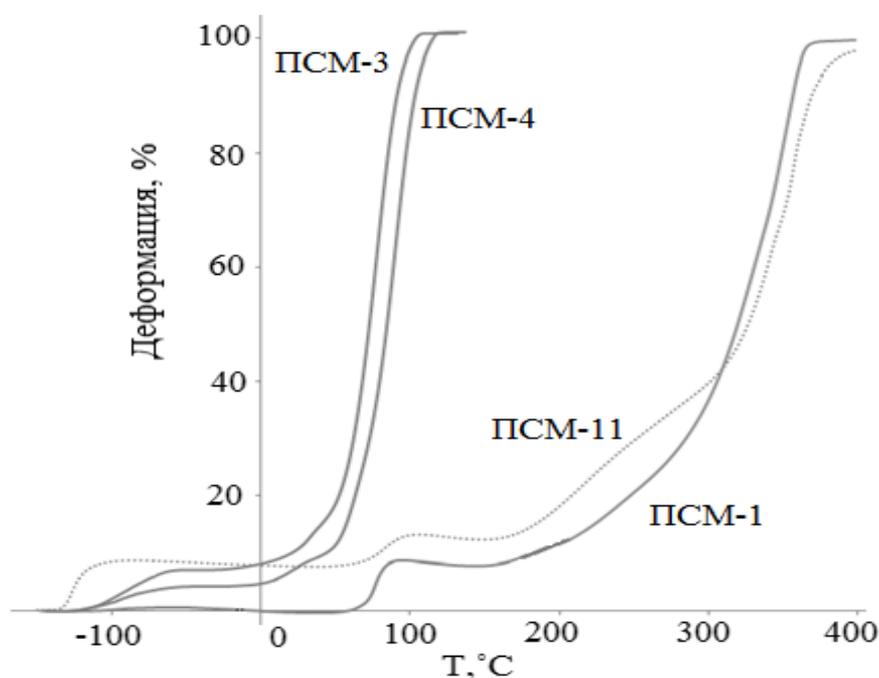


Рисунок 2.28. Кривые ТМА полисилоксанмочевин ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4, ПСМ-11 (скорость нагревания  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , сила одноосного сжатия 1Н).

При детальном рассмотрении кривых ТМА (рисунок 2.28) и их производных (рисунок 2.29), можно выделить по четыре температурных перехода для каждой ПСМ, обуславливающих изменение деформационных свойств образцов (таблица 2.11).

Таблица 2.11. Результаты анализа кривых ТМА и ДСК образцов пленок ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4 и ПСМ-11.

Шифр ПСМ	Температуры переходов, $^{\circ}\text{C}$			
	переход 1	переход 2	переход 3	вязкого течения/ (термодеструкции)
	стеклование фазы ПДМС	стеклование смешанной фазы	стеклование жестких доменов	
ПСМ-3	-113 ÷ -68 $T_c = -87$	20 ÷ 35 максимум 34	начало при 40	начало при 58
	-102 ÷ -73 $T_c = -87^*$	не обнаружен	51 ÷ 71 $T_c = 64^*$	-

продолжение таблицы 2.11

ПСМ-4	-114 ÷ -78 $T_c = -95$	-10 ÷ 35 максимум 24	начало при 50	начало при 70
	-111 ÷ -74 $T_c = -92^*$	10 ÷ 40 $T_c = 25^*$	50 ÷ 75 $T_c = 63^*$	-
ПСМ-1 сшитая	-116 ÷ -82 $T_c = -96$	не обнаружен	69 ÷ 83 $T_c = 76$	(начало при 190)
	-119 ÷ -64 $T_c = -92^*$	22 ÷ 62 $T_c = 42^*$	78 ÷ 89 $T_c = 84^*$	-
ПСМ-11 сшитая	-132 ÷ -118 $T_c = -127$	не обнаружен	67 ÷ 95 $T_c = 83$	(начало при 190)
	-123 ÷ -117 $T_c = -120^*$	22 ÷ 61 $T_c = 41^*$	не обнаружен*	-

\* - данные получены методом ДСК.

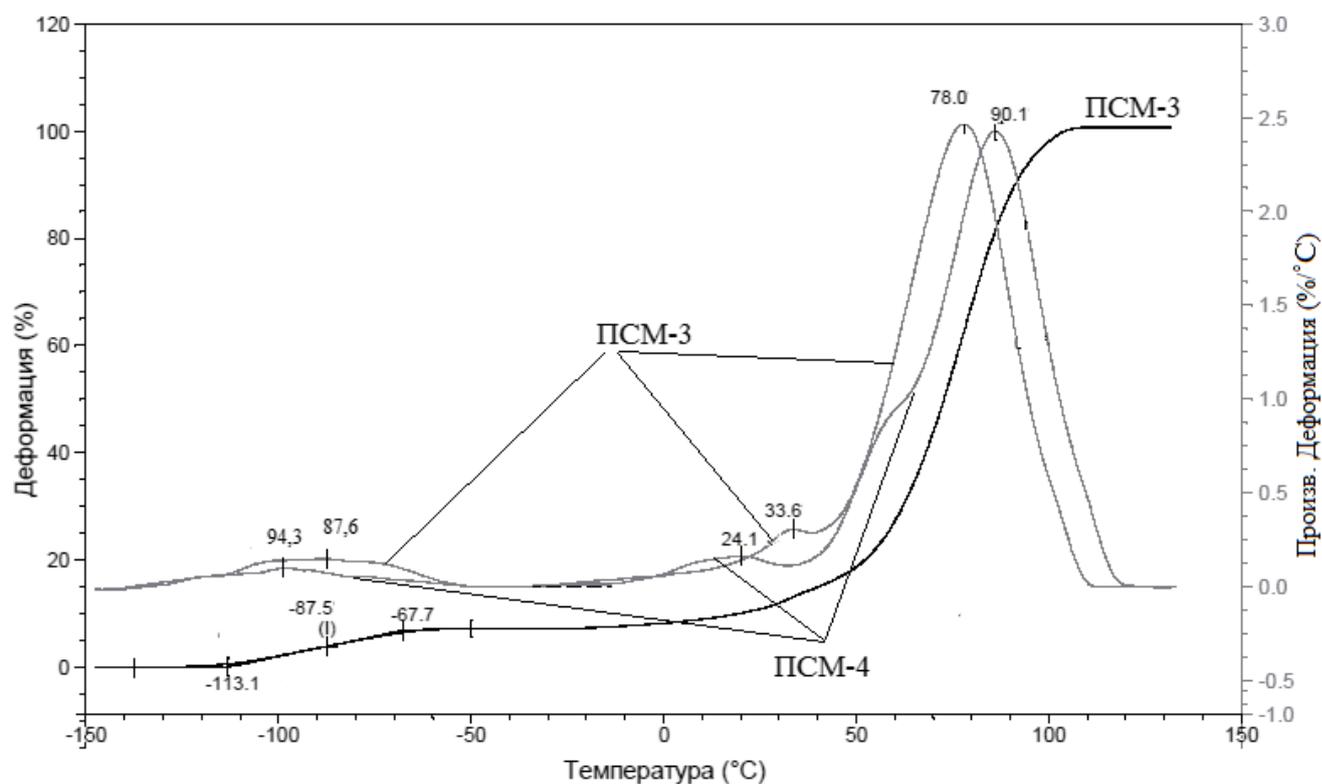


Рисунок 2.29. Производные кривых ТМА полисилоксанмочевин ПСМ-3 и ПСМ-4, (скорость нагревания 5°С/мин, сила одноосного сжатия 1Н).

Первый представляет собой релаксационный процесс, связанный с появлением сегментарной подвижности в силоксановой фазе ПСМ. Сравнивая вид кривых ТМА образцов ПСМ, очевидно ослабление заторможенности релаксационных процессов в силоксановой цепи в ряду ПСМ-1, ПСМ-4, ПСМ-3. ПСМ-1 имеет достаточно густую сетку поперечных химических связей и дополнительно сетку физических связей между полярными мочевиными сегментами, что сильно затрудняет перескок силоксановых сегментов из одного положения в другое, поэтому деформация практически отсутствует при температуре выше стеклования. Подвижность силоксановых сегментов в ПСМ-4 не затруднена наличием поперечных химических связей и имеет лишь сетку физических связей, в результате наблюдается развитие деформации при температуре выше  $T_c$  и дальнейший переход ПСМ в высокоэластическое состояние. ПСМ-3 также как ПСМ-4 содержит сетку физических связей, однако в том же интервале температур ( $-113 \div -78^\circ\text{C}$ ) в ПСМ-3 развивается деформация в двое больше по величине, при этом наблюдается более резкий переход в высокоэластическое состояние. Данный факт в совокупности с результатами ИК исследований водородных связей в ПСМ, указывает на меньшее влияние физических связей между мочевиными группами на сегментарную подвижность силоксана в ПСМ-3 в сравнении с ПСМ-4. Это можно объяснить более высокой степенью совершенства и сегрегации жестких сегментов в домены в ПСМ-3 и наличием смешанной фазы в ПСМ-4. Снижение плотности физических связей за счет увеличения молекулярной массы силоксанового сегмента в ПСМ-11 при наличии поперечных химических связей приводит к резкому развитию деформации при  $T_c = -127^\circ\text{C}$  (рисунок 2.28). Отсутствие прочной физической сшивки и поперечных химических связей в чистых олигодиметилсилоксанах обуславливает их вязкое течение по достижении  $T_c$  [83]. Результаты ДСК исследований свойств ПСМ (рисунок 2.30 а и б), полученных с использованием различных калориметрических приборов, в отношении интервалов стеклования диметилсилоксановой фазы хорошо согласуются с данными ТМА (таблица 2.11).

При дальнейшем нагревании образцов ПСМ на кривых ТМА (рисунок 2.28) в различных интервалах температур (таблица 2.11) обнаруживается маленькая ступень деформации, максимум развития которой хорошо виден на зависимости производной деформации от температуры только для ПСМ-3 и ПСМ-4 (рисунок 2.29). Данные ДСК (рисунок 2.30 а и б) также указывают на наличие релаксионных переходов при этих температурах, однако в ПСМ-3 этот переход выделить затруднительно. По-видимому, второй переход в ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4 и ПСМ-11 связан с релаксационными процессами в смешанных фазах, при этом, чем больше количество этой фазы и уже дисперсия по их составу, тем более ярко выражен соответствующий переход на кривых ТМА и ДСК. Из сказанного следует, что ПСМ-3 содержит наименьшее количество смешанной фазы, а ПСМ-4 – наибольшее. Стоит отметить, что широкому переходу в ПСМ-4 на кривой производной деформации (рисунок 2.29) соответствует широкий переход на кривой ДСК (рисунок 2.30). ПСМ-1 имеет более узкое распределение фаз по составу в сравнении с ПСМ-4, но шире чем в ПСМ-3 из-за наличия поперечных химических связей, препятствующих сегрегации жестких сегментов. Размытый релаксационный переход в смешанной фазе ПСМ-11 обусловлен пониженной концентрацией мочевиновых групп и сеткой химических связей. Наличие последующего четкого релаксационного перехода до начала вязкого течения ПСМ-3 и ПСМ-4 также указывает на наличие смешанных фаз в образцах и на присутствие более совершенных по составу и структуре жестких доменов.

Третий переход (таблица 2.11) связан с возникновением подвижности полярных мочевиновых групп и перестройкой водородных связей в жестких доменах с повышением температуры. Однако данный переход нельзя наблюдать на кривых ТМА для ПСМ-3 и ПСМ-4 в связи с одновременным развитием поступательного движения полимерных цепей в силовом поле, приводящего к вязкому течению. При сравнении кривых ТМА (рисунок 2.28) видно, что эффект разрушения жестких доменов на деформацию ПСМ-1 и ПСМ-4 проявляется при температурах превышающих температуру вязкого течения ПСМ-3 и ПСМ-4 (таблица 2.11) из-за препятствия сетки химических связей релаксационным

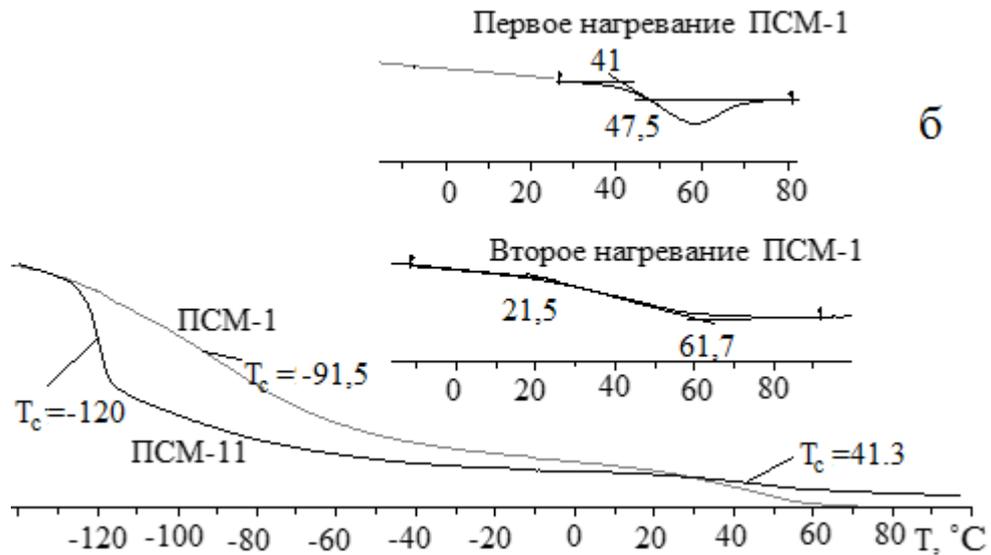
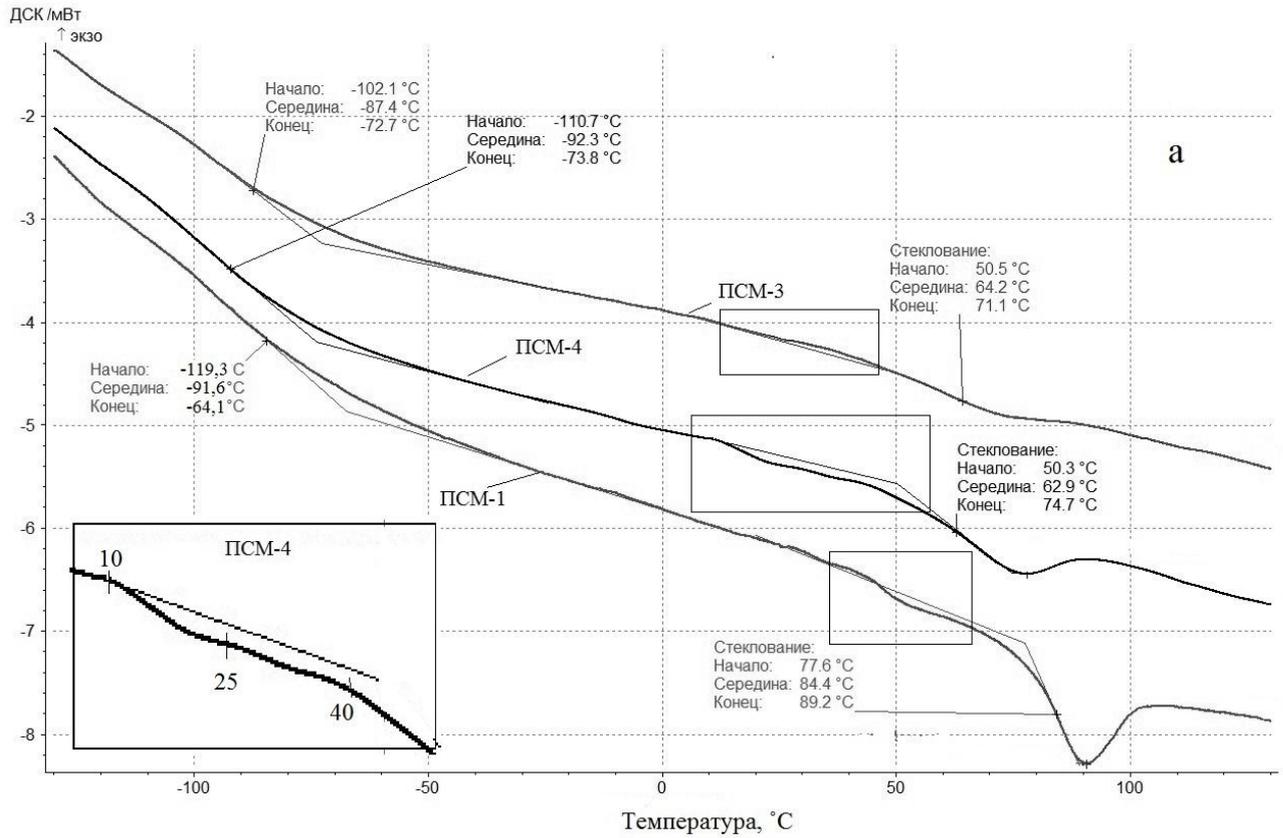


Рисунок 2.30. Термограммы нагревания образцов ПСМ-1, ПСМ-3, ПСМ-4 и ПСМ-11 (скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин.}$ ) а – калориметр 1, б – калориметр 2.

процессам. На термограммах нагревания образцов хорошо видны релаксационные переходы (рисунок 2.30 а и б).  $T_c$  жестких доменов для ПСМ-1, определенная из ТМА ниже, определенной из термограмм ДСК (таблица 2.11) на  $8^\circ\text{C}$ .

Дальнейшее незначительное повышение температуры приводит к разрушению доменов и в результате к вязкому течению ПСМ-3 и ПСМ-4, а в сшитых ПСМ-1 и ПСМ-11 возникает новое плато высокой эластичности (рисунок 2.28). Очевидно, что деформация в ПСМ-1 превышает в два раза деформацию в ПСМ-11, при наибольшей концентрации поперечных химических связей и мочевиновых групп в первом. Это обстоятельство также подтверждает отношение данного перехода к, протекающим в жестких доменах, процессам релаксации.

При температуре выше  $190^{\circ}\text{C}$  на кривых ТМА (рисунок 2.28) для ПСМ-1 и ПСМ-11 наблюдается плавное увеличение деформации, связанное с началом термической деструкции, а при температурах выше  $300^{\circ}\text{C}$  деформация стремительно нарастает и достигает максимума при  $550^{\circ}\text{C}$  (рисунок 2.31).

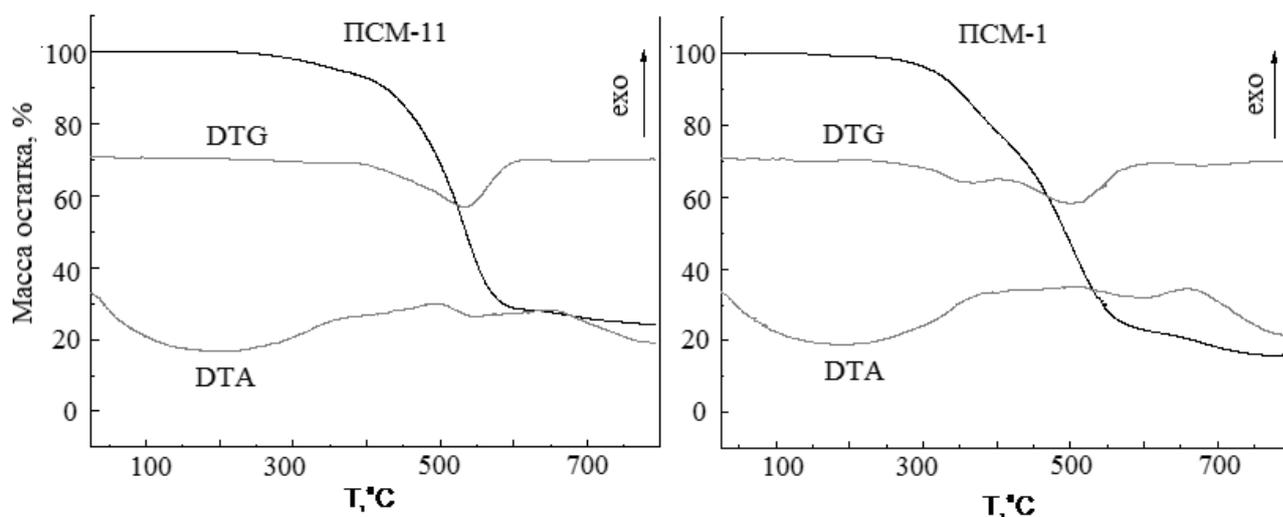


Рисунок 2.31. Кривые ТГА и ДТА для полисилоксанмочевин ПСМ-11 и ПСМ-1.

Результаты исследования малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в образцах ПСМ представлены на рисунке 2.32.

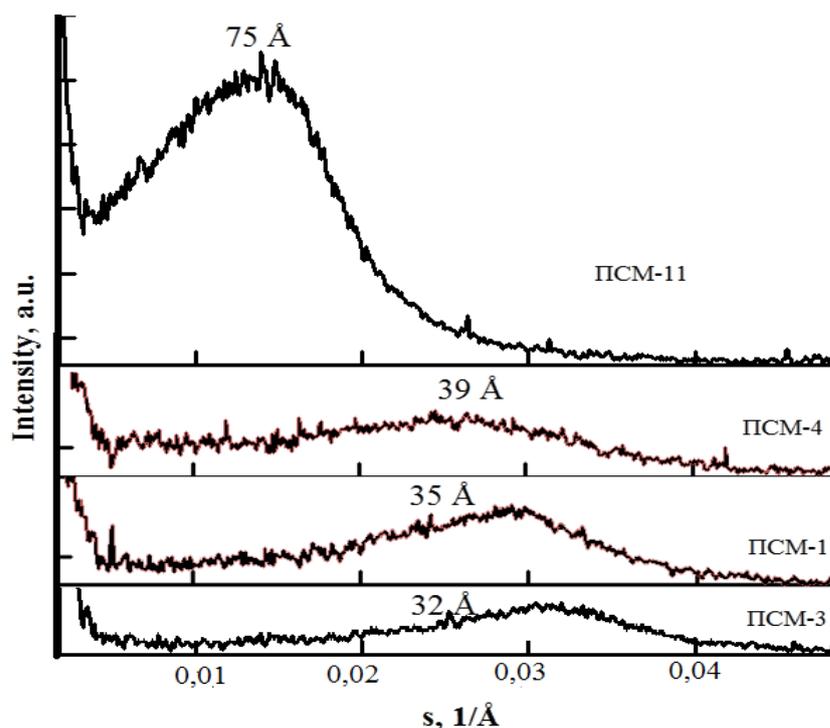


Рисунок 2.32. SAXS дифрактограммы пленок ПСМ-3, ПСМ-4, ПСМ-1 и ПСМ-11.

Для всех образцов ПСМ характерно малоугловое рассеяние, свидетельствующее о той или иной неоднородности строения вещества и флуктуациях плотности, также известно, что угол рассеяния зависит от размера и формы рассеивающих областей, а интенсивность рассеяния зависит от разности между электронными плотностями этих областей и в окружающей среде [184].

Так ПСМ-3 характеризуется максимальным упорядочением жестких сегментов в домены по сравнению с ПСМ-1 и ПСМ-4. Сопоставление углового положения и интенсивности максимумов на кривых рассеяния рентгеновских лучей показывает, что размер доменов уменьшается в ряду ПСМ-3, ПСМ-1, ПСМ-4 и ПСМ-11 с большими периодами равными 75, 39, 35 и 32 Å, соответственно. Наиболее диффузными являются домены в ПСМ-4, а более плотными в ПСМ-11, при этом максимум рассеяния образцом ПСМ-4 более уширен по сравнению с максимумами на дифрактограммах остальных образцов ПСМ, что свидетельствует о большей дисперсии размеров жестких доменов в этом образце.

Имея представления о внутренней гетерогенной морфологии синтезированных полисилоксанмочевин, можно объяснить резкие различия в механических свойствах образцов при комнатной температуре в процессе растяжения. Как

показывают данные ТМА (рисунок 2.28) при комнатной температуре (20 – 25°C) все образцы ПСМ проявляют высокую эластичность за счет высокой сегментарной подвижности силоксановых участков полимерной цепи. Однако, при данной температуре смешанная фаза и фаза жестких доменов находятся в стеклообразном состоянии с развитой сеткой физических связей. Возникающее в образцах ПСМ напряжение в процессе растяжения вызывает конформационные перестройки в силоксановой фазе, при этом, чем полнее сегрегация жестких сегментов в домены, тем меньше препятствий для взаимной перестройки силоксановых участков цепей. В результате напряжение быстро распределяется в объеме силоксановой матрицы, а дальнейшее растяжение вызывает напряжение в смешанной фазе и затем на границе с жесткими доменами, которое не способно равномерно распределиться в объеме при данной температуре и скорости растяжения, что приводит к местным перенапряжениям и разрывам химических связей, приводящим к разрушению образца. Стоит отметить, что в данной ситуации с увеличением содержания смешанной диффузной фазы в образцах ПСМ процесс конформационной перестройки полимерных цепей замедляется без возникновения местных перенапряжений и разрыва химических связей, а возникающее при этом микрорасслоение полимера, обуславливает большие сдвиговые деформации образца ПСМ. Учитывая данные представления, основанные на теории разрушения полимеров [185 – 187], и результаты исследования синтезированных ПСМ методами ИК спектроскопии, ТМА, ДСК и SAXS становятся понятны причины резких различий в механических свойствах схожих по составу ПСМ-3, ПСМ-4 и ПСМ-1. Так ПСМ-3, обладающая наиболее полным микрофазовым разделением, в процессе растяжения претерпевает стремительную концентрацию напряжения на границах с жесткими доменами, неспособными к конформационным изменениям при комнатной температуре и скорости растяжения 500 мм/мин, что приводит к местным перенапряжениям, разрывам химических связей и быстрому разрушению образца. Также стоит заметить, что местные перенапряжения могут возникать уже на стадии конформационной перестройки в силоксановых участках полимерных цепей в

силу их небольшой длины (средняя – 9 диметилсилоксановых звеньев) и дисперсии по длине (ширина  $M_w/M_n = 1,3$ ). Несколько иначе происходит разрушение ПСМ-4 в процессе растяжения при тех же условиях. Сегрегация мочевиновых группировок в ПСМ-4 менее выражена в сравнении с ПСМ-3 и в результате быстрого нарастания местных перенапряжений, приводящих к разрывам химических связей и разрушению образца, не происходит из-за заторможенных релаксационных процессов в смешанной фазе и более однородной морфологии образца. При этом энергия активации сдвиговой деформации ниже, чем энергия активации диссоциации химических связей. Так образец удлиняется по механизму вязкого течения до тех пор, пока релаксационные процессы при данной скорости деформирования не перестанут протекать со скоростью достаточной для избегания местных критических перенапряжений в цепях макромолекул, связанных точками зацепления и жесткими доменами. Заметим, что в работе [158] отмечаются лучшие свойства у полиэфируретана в сравнении с полисилоксануретаном при растяжении из-за высокой степени микрофазового разделения у последнего. Разрушение образца ПСМ-1 происходит по механизму, аналогичному для разрушения ПСМ-3, однако наличие густой сетки поперечных химических связей, как в доменах, так и в смешанной фазе существенно препятствует концентрации местных перенапряжений в объеме образца. Поэтому разрушение ПСМ-1 происходит при значительно более высоких напряжениях и сопровождается разрывом химических связей (таблица 2.10).

Таким образом, механические свойства синтезированных ПСМ сильно зависят от поведения различных надмолекулярных структур и сегментов, составляющих полимерную цепь, при изменении температуры и возникновении напряжения и его распределении в объеме образцов при деформации. На примере образцов ПСМ-1, ПСМ-3 и ПСМ-4 показано влияние способа синтеза и строения исходных силоксановых олигомеров на характер надмолекулярной структуры полисилоксанмочевин.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Характеристика исходных соединений

**Натрий металлический**, продукт марки «ХЧ»,  $M = 22,99$  г/моль;  $t_{пл.} = 97,7^{\circ}\text{C}$ .

**Гидроксид калия**, продукт марки «ЧДА»,  $M = 56,11$  г/моль;  $\rho = 2,04$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{пл.} = 406^{\circ}\text{C}$ .

**Кислота соляная (36 % - й водный раствор)**, продукт фирмы «ХимМед»; марка «ХЧ».

**Хлорид кальция гранулированный**, продукт фирмы «ХимМед»; 95 %.

**Хлорид аммония**, продукт фирмы «ХимМед»; 99,98 %.

**Сульфат аммония**, продукт фирмы «ХимМед»; марка «Ч».

**Хлороформ**, продукт фирмы «Вектон»; марка «ХЧ»;  $M = 119,38$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 1,491$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 61,2^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{пл.} = -63,5^{\circ}\text{C}$ .

**Толуол**, продукт фирмы «Вектон»; марка «ЧДА»;  $M = 92,14$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,867$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 110,6^{\circ}\text{C}$ .

**Изопропиловый спирт**, продукт фирмы «Вектон»; марка «ХЧ»;  $M = 60,1$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,786$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 82,6^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{пл.} = -89^{\circ}\text{C}$ .

**Катионит универсальный КУ-23**, продукт ОАО «Азот», содержание сульфогрупп 3,8 мг-экв./г, содержание влаги 7 %.

**N,N'-Бис(триметилсилил)карбодиимид**, продукт фирмы «Acros Organics», 98%;  $M = 186,40$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,821$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 164^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{пл.} = -23^{\circ}\text{C}$ .

**Октаметилциклотетрацилоксан (D4)**, продукт фирмы «Acros Organics», 98%;  $M = 296,62$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,956$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 175 - 176^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{пл.} = 17 - 18^{\circ}\text{C}$ .

**1,1,3,3-Тетраметилдисилоксан**, продукт фирмы «Acros Organics», 97 %;  $M = 134,32$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,760$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 70 - 71^{\circ}\text{C}$ .

**1,1,1,3,3,3-Гексаметилдисилазан (ГМДСЗ)**, продукт фирмы «Acros Organics», 98 %;  $M = 161,39$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,773$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 125,5^{\circ}\text{C}$ .

**1,1,1,3,3,3-Гексаметилдисилоксан (ГМДС)**, продукт фирмы «Acros Organics», 98 %;  $M = 162,38$  г/моль;  $\rho^{25^{\circ}\text{C}} = 0,764$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{кип.} = 98,5^{\circ}\text{C}$ .

**Аллиламин (3-амино-1-пропен)**, продукт фирмы «Acros Organics», 98 %;  $M = 57,09$  г/моль;  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 0,763$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{кип.}} = 53,0^\circ\text{C}$ .

**(3-Аминопропил)триметоксисилан**, продукт JH-A111 фирмы «JIANG HAN» Китай, 95 %;  $M = 179,29$  г/моль;  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 1,021$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{кип.}} = 91 - 92^\circ\text{C}$  (15 мм.рт.ст).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0,62 м\* (2H, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); 1,25 уш. с (2H, H<sub>2</sub>N); 1,52 м (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 2,65 т (<sup>3</sup>J=7,0 Гц, 2H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>); 3,54 с (9H, MeO). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (59,6 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -42,45 (Si).

**(3-Аминопропил)метилдиметоксисилан**, продукт JH-A114 фирмы «JIANG HAN» Китай, 95 %;  $M = 163,29$  г/моль;  $\rho^{25^\circ\text{C}} = 0,945$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{кип.}} = 79 - 82^\circ\text{C}$  (8 мм.рт.ст).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: -0,10 с (3H, Me); 0,41 м\* (2H, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); 0,93 уш. с (2H, H<sub>2</sub>N); 1,29 м (2H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 2,46 т (<sup>3</sup>J=7,0 Гц, 2H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>); 3,30 с (6H, MeO). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (59,6 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -2,61 (Si).

**$\alpha,\omega$ -Дигидроксиолигодиметилсилоксан (содержание OH = 5,6 % мас.)**,  $M = 610$  г/моль, продукт фирмы «Zhejiang Wuyca Chemical Industry Group» Китай. Перед использованием, с целью удаления влаги, продукт смешивали с равным объемом хлороформа, затем отгоняли азеотропную смесь последнего с водой при атмосферном давлении.

**$\alpha,\omega$ -Дигидроксиолигодиметилсилоксан (содержание OH = 1,2 % мас.)**,  $M = 2830$  г/моль, продукт фирмы «Zhejiang Wuyca Chemical Industry Group» Китай. Перед использованием, с целью удаления влаги, продукт смешивали с равным объемом хлороформа, затем отгоняли азеотропную смесь последнего с водой при атмосферном давлении.

**Бис-( $\eta^4$ -1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)- $\mu$ -(1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан)диплатина(0) (Катализатор Карстеда)**, раствор в толуоле с концентрацией 0,1 мг/мл в пересчете на Pt.

**Тетраметиламмония гидроксид (25 % -й водный раствор)**, продукт фирмы «Acros Organics»,  $M = 91,15$  г/моль;  $\rho^{25^\circ\text{C}}$ (раствора) = 1,016 г/см<sup>3</sup>.

**4,4'-Дициклогексилметандиизоцианат (HMDI)**, продукт Desmodur W/1 фирмы «Bayer Material Science», 90%;  $M = 262,35$  г/моль;  $\rho^{20^{\circ}\text{C}} = 1,066$  г/см<sup>3</sup>;  $t_{\text{кип.}} = 168^{\circ}\text{C}$  (1,5 мм.рт.ст.).

**Натрия триметилсиланолят**, продукт фирмы «Sigma-Aldrich», 95 %;  $M = 112,18$  г/моль;  $t_{\text{пл.}} = 230^{\circ}\text{C}$ .

**Гелий марки А**, 99,995 %, продукт фирмы «НИИ КМ».

## 3.2. Методики синтеза

### 3.2.1 Подготовка катализатора триметилсилилирования на основе катионита универсального КУ-23.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поместили 5 г катионита универсального КУ-23, затем добавили 20 мл 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана. Реакцию вели в течение 2 ч при охлаждении реакционной массы. Температура смеси не превышала  $80^{\circ}\text{C}$ . Затем модифицированный КУ-23 отфильтровывали и сушили под вакуумом (1 мм.рт.ст.) при  $80^{\circ}\text{C}$  в течении 5 ч.

### 3.2.2 Синтез N-(триметилсилил)аллиламина (ТМСА) с использованием различных катализаторов.

Методика синтеза N-(триметилсилил)аллиламина в присутствии сульфата аммония приведена в работе [42].

В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, смешали аллиламин и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан в мольном соотношении 2:1. Смесь кипятили 6 ч с обратным холодильником при  $55^{\circ}\text{C}$  в присутствии 0,70 %  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или 1,73 %  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , или 1,73 % мас. КУ-23. В ходе реакции интенсивно образуется аммиак. N-(триметилсилил)аллиламин выделяли ректификацией, выход целевого продукта составил 75, 47 и 35 % мас. при использовании  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и КУ-23, соответственно,  $t_{\text{кип.}} = 110 - 111^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20} = 1,4128$ .

### 3.2.3 Синтез N,N-бис(триметилсилил)аллиламина (БТМСА) с использованием различных катализаторов.

Методика синтеза N,N-бис(триметилсилил)аллиламина из N-триметилсилилаллиламина в присутствии сульфата аммония приведена в работе [42].

На первом этапе повторяли методику синтеза N-(триметилсилил)аллиламина, а на втором, не разделяя продуктов реакции, повысили температуру реакционной массы до 115°C. Далее кипятили в течении 8 ч с отгонкой аллиламина. N,N-бис(триметилсилил)аллиламин выделяли ректификацией, выход целевого продукта составил 11, 78 и 69 % мас. при использовании NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и КУ-23, соответственно,  $t_{\text{кип}} = 72 - 73^\circ\text{C}$  (15 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4362.

### 3.2.3 Синтез 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (БАПДС) с использованием ТМСА или БТМСА.

Синтез проводили по методике приведенной в патенте [43].

Смесь 142,2 г (1,1 моль) перегнанного N-(триметилсилил)аллиламина или 221,6 г (1,1 моль) N,N-бис(триметилсилил)аллиламина, полученных с использованием КУ-23, с 67,2 г (0,5 моль) 1,1,3,3-тетраметилдисилоксана нагревали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, при 85 – 95°C в присутствии катализатора Карстеда (25,7 мг Pt на 1 кг реакционной массы) в течение 7 ч. Затем реакционную массу охладили до 80°C и добавили 138,2 г (3 моль) этилового спирта и перемешивали 3 ч с отгонкой триметилметоксисилана. 1,3-Бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан выделяли ректификацией,  $t_{\text{кип}} = 145 - 146^\circ\text{C}$  (15 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4480. Выход БАПДС составил 88,5 % при гидросилилировании ТМСА, а при гидросилилировании БТМСА – 89,2 %.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ, м.д.: 0,02 с (12H, Me); 0,48 м (4H, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); 1,41 м (4H, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 1,45 с (4H, NH<sub>2</sub>); 2,63 т (<sup>3</sup>J=7,0 Гц, 4H, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (59,6 МГц, CDCl<sub>3</sub>), δ<sub>Si</sub>, м.д.: 6,86 (Si).

### 3.2.4 Синтез триметилсиланола (ТМС).

Триметилсиланол синтезировали по реакции гидролиза 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана в присутствии соляной кислоты по известной методике [188]. По данным ГЖХ содержание триметилсиланола составило 95,2 %, а 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксана 4,8 %.

### 3.2.5 Силанолиз 3-аминопроилметилдиметоксисилана и 3-аминопропилтриметоксисилана триметилсиланолом

#### Синтез 1,1,1-Триметил-3,3-диметокси-3-(3-аминопропил)дисилоксана (VIII).

Силанолиз (3-аминопропил)триметоксисилана триметилсиланолом проводили по описанной методике [167, 189].

К 179,02 г (1 моль) (3-аминопропил)триметоксисилана (XI) прикапывали 90,00 г (1 моль) триметилсиланола в течении 3 ч при комнатной температуре. Образовавшийся метанол отгоняли под вакуумом. Получено 210,50 г (выход 81,0 %) перегнанного целевого продукта (чистота 97%), т. кип. 138 – 139°C (85 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4238. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,11 с (9H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,55 м\* (2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,48 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 1,15 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,63 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 3,48 с (6H, MeO);

\*- Протоны  $\text{C}^2\text{H}_2$  и  $\text{C}^3\text{H}_2$  образуют спиновую систему AA'XX'. Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -49,81 (Si); 8,59 ( $\text{OSiMe}_3$ ).

#### Синтез 1,1,1,3-Тетраметил-3-метокси-3-(3-аминопропил)дисилоксана (VI).

К 163,06 г (1 моль) (3-аминопропил)метилдиметоксисилана (IV) прикапывали 90,04 г (1 моль) триметилсиланола в течение 3 ч при комнатной температуре. Образовавшийся метанол отгоняли под вакуумом. Получено 189,2 г (выход 88,0 %) перегнанного целевого продукта (чистота 99%), т. кип. 88 - 89°C (15 мм.рт.ст.),

$n_D^{20}$  1,4251. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,03 с (3H, Me); 0,08 с (9H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,51 м\* (2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,45 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 1,61 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,64 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 3,43 с (3H, MeO). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -12,75 (Si); 6,36 ( $\text{OSiMe}_3$ ).

### **Синтез 1,1,1,3,5,5,5-Гептаметил-3-(3-аминопропил)трисилоксана (VII).**

К 163,06 г (1 моль) (3-аминопропил)метилдиметоксисилана (IV) прикапывали небольшой избыток 181,0 г (2,01 моль) триметилсиланола в течении 5 ч при  $60^\circ\text{C}$ . Образовавшийся метанол отгоняли под вакуумом. Получено 247,5 г (выход 100 %) перегнанного целевого продукта (чистота 99%), т. кип.  $80 - 82^\circ\text{C}$  (10 мм.рт.ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: -0,02 с (3H, Me); 0,05с (18H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,41 м\* (2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,41 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 1,26 уш. с (2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,62 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -21,98 (Si); 6,65 ( $\text{OSiMe}_3$ ).

### **3.2.6 Синтез 1,1,3,3,3-пентаметил-1-(3-аминопропил)дисилоксана (III)**

Продукт получали каталитической перегруппировки 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксана и 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана по методике представленной в работе [190] с выходом 77 %. Чистота продукта по данным ГЖХ составила 97 %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,02 с (6H, Me); 0,03 с (9H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,47 м\* (2H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,42 м (2H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 1,46 с (2H,  $\text{NH}_2$ ); 2,63 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: 6,85 (Si); 6,44 ( $\text{OSiMe}_3$ ).

### **3.2.7 Синтез N-триметилсилилированных производных циклических 1-аза-2-силациклопентанов**

#### **1-(Триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентан (XII).**

Смесь 163,07 г (1 моль) (3-аминопропил)метилдиметоксисилана (IV), 161,03 г (1 моль) гексаметилдисилазана (III) и 5,60 г модифицированного КУ-23 (1,73 %)

нагревали в течение 10 ч при 105°C. В ходе реакции отгонялся триметилметоксисилан. Получено 187,37 г (выход 92,3%) перегнанного целевого продукта (чистота 98%), т. кип. 111 – 112°C (70 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4390. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,03 с (9H,  $\text{Me}_3\text{Si}$ ); 0,11 с (3H, Me); 0,38 дт ( $^2\text{J}=14,5$  Гц,  $^3\text{J}=8,2$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 0,70 дт ( $^2\text{J}=14,5$  Гц,  $^3\text{J}=6,9$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}'$ ); 1,59 – 1,79 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ); 2,79 ддд ( $^2\text{J}=10,0$  Гц,  $^3\text{J}=7,0$  Гц,  $^3\text{J}=6,0$  Гц, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 2,97 дт ( $^2\text{J}=10,0$  Гц,  $^3\text{J}=5,7$  Гц, 1H,  $\text{C}^5\text{H}'$ ); 3,34 с (3H, MeO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: -1,48 (Me); -0,36 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 9,5 ( $\text{C}^3$ ); 25,92 ( $\text{C}^4$ ); 47,03 ( $\text{C}^5$ ); 49,66 (MeO). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д. (отнесения сигналов сделаны на основании  $^1\text{H}$  -  $^{29}\text{Si}$  HMBC): 2,42 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 13,29 ( $\text{Si}^2$ ). Спектр  $^{15}\text{N}$  (30,4 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{N}}$ , м.д.: 38,06 ( $\text{N}^1$ ).

### **1-(Триметилсилил)-2,2-диметокси-1-аза-2-силациклопентан (XVI).**

Смесь 179,03 г (1 моль) (3-аминопропил)триметоксисилана (XI), 161,02 г (1 моль) гексаметилдисилазана (III) и 5,88 г модифицированного КУ-23 (1,73 %) нагревали в течение 9 ч при 95 – 100°C. В ходе реакции отгонялся триметилметоксисилан. Получено 208,71 г (выход 95,30 %) перегнанного целевого продукта (чистота 99%), т. кип. 141 - 142°C (73 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4345. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,09 с (9H,  $\text{NSiMe}_3$ ); 0,56 т ( $^3\text{J}=7,7$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ); 1,78 тт ( $^3\text{J}=7,7$  Гц и  $^3\text{J}=6,9$  Гц, 2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ); 2,91 т ( $^3\text{J}=6,2$  Гц, 2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ); 3,47 с (6H, MeO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: -1,11 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 4,12 ( $\text{C}^3$ ); 24,89 ( $\text{C}^4$ ); 44,86 ( $\text{C}^5$ ); 49,65 (MeO). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (79,5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: 2,49 ( $\text{NSiMe}_3$ ); -14,30 ( $\text{Si}^2$ ).

### **1-(Триметилсилил)-2-метокси-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVII).**

Смесь 237,06 г (1 моль) 1,1,1-триметил-3,3-диметокси-3-(3-аминопропил)-дисилоксана (XIV), 161,02 г (1 моль) гексаметилдисилазана (III) и 6,88 г модифицированного КУ-23 (1,73 %) нагревали в течение 12 ч при 105 – 110°C, отгоняя образующийся триметилметоксисилан. Получено 213,30 г (выход 77,0 %) перегнанного целевого продукта (чистота 98%), т. кип. 149 – 150°C (85 мм.рт.ст.),

$n_D^{20}$  1,4270. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,03 с (9H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,00 с (9H,  $\text{NSiMe}_3$ ); 0,31 дт ( $^2\text{J}=15,0$  Гц,  $^3\text{J}=7,6$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 0,50 дт ( $^2\text{J}=15,0$  Гц,  $^3\text{J}=7,6$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 1,61-1,73 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ); 2,80 т ( $^3\text{J}=6,1$  Гц, 2H,  $\text{C}^5\text{H}_2$ ); 3,34 с (3H, MeO). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: -0,73 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 1,46 ( $\text{OSiMe}_3$ ); 6,63 ( $\text{C}^3$ ); 25,08 ( $\text{C}^4$ ); 44,93 ( $\text{C}^5$ ); 49,75 (MeO). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (79,5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -23,72 ( $\text{Si}^2$ ); 2,14 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 8,21 ( $\text{OSiMe}_3$ ).

### **1-Триметилсилил-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентан (XVIII).**

Смесь 221,04 г (1 моль) 1,1,1,3-тетраметил-3-метокси-3-(3-аминопропил)-дисилоксана (XV), 161,04 г (1 моль) гексаметилдисилазана (III) и 6,61 г модифицированного КУ-23 (1,73 %) нагревали в течение 17 ч. при 110 – 115°C, отгоняя триметилметоксисилан. Получено 190,0 г (выход 72,8 %) перегнанного целевого продукта (чистота 97 %), т. кип. 99 – 100°C (17 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4295. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0,08 с (9H,  $\text{OSiMe}_3$ ); 0,078 с (9H,  $\text{NSiMe}_3$ ); 0,16 с (3H, Me); 0,46 дт ( $^2\text{J}=14,0$  Гц,  $^3\text{J}=8,0$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 0,58 дт ( $^2\text{J}=14,0$  Гц,  $^3\text{J}=6,9$  Гц, 1H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 1,69-1,79 м (2H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ); 2,83 дт ( $^2\text{J}=10,0$  Гц,  $^3\text{J}=6,5$  Гц, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 3,00 дт ( $^2\text{J}=9,9$  Гц,  $^3\text{J}=5,7$  Гц, 1H,  $\text{C}^5\text{H}$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (75,5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{C}}$ , м.д.: -0,03 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 1,12 (Me); 1,93 ( $\text{OSiMe}_3$ ); 12,68 ( $\text{C}^3$ ); 25,78 ( $\text{C}^4$ ); 46,92 ( $\text{C}^5$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: 2,08 ( $\text{NSiMe}_3$ ); 6,12 ( $\text{OSiMe}_3$ ); 1,72 ( $\text{Si}^2$ ).

### **2,2'-Оксибис-(1-триметилсилил-2-метил-1-аза-2-силациклопентан) (XIX).**

Смесь 203,03 г (1 моль) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана (V), 261,02 г (1 моль) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана (XIII) и 3,25 г триметилсиланолята натрия (0,7%) нагревали в течение 15 ч при 160°C, отгоняя триметилметоксисилан. Получено 86,40 г (выход 24%) перегнанного целевого продукта (чистота 97%), т. кип. 116 – 117°C (2 мм.рт.ст.),  $n_D^{20}$  1,4580. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,

CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д.: 0,06 с (18H, N<sup>1</sup>SiMe<sub>3</sub>, N<sup>1</sup>SiMe<sub>3</sub>); 0,16 с (6H, Si<sup>2</sup>Me, Si<sup>2</sup>Me); 0,45 дт (<sup>2</sup>J=14,0 Гц, <sup>3</sup>J=8,0 Гц, 2H, C<sup>3</sup>H, C<sup>3</sup>H); 0,60 и 0,61 дт (<sup>2</sup>J=14,0 Гц, <sup>3</sup>J=7,0 Гц, 2H, C<sup>3</sup>H', C<sup>3</sup>H'); 1,69-1,76 м (4H, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>, C<sup>4</sup>H<sub>2</sub>); 2,82 дт (<sup>2</sup>J=1,0 Гц, <sup>3</sup>J=6,2 Гц, 2H, C<sup>5</sup>H, C<sup>5</sup>H); 2,99 дт (<sup>2</sup>J=10,0 Гц, <sup>3</sup>J=5,9 Гц, 2H, C<sup>5</sup>H', C<sup>5</sup>H'). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (100,6 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>C</sub>, м.д.: -0,09 (NSiMe<sub>3</sub>); 0,96 (Si<sup>2</sup>Me); 1,02 (Si<sup>2</sup>Me); 12,56 (C<sup>3</sup>, C<sup>3</sup>'); 25,75 (C<sup>4</sup>, C<sup>4</sup>'); 46,89 (C<sup>5</sup>, C<sup>5</sup>'). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (79,5 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ <sub>Si</sub>, м.д.: 0,56 (Si<sup>2</sup>); 0,63 (Si<sup>2</sup>); 2,02 (N<sup>1</sup>SiMe<sub>3</sub>, N<sup>1</sup>SiMe<sub>3</sub>).

### 3.2.8 Синтез $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана XXI.

Синтез осуществляли по известной методике [84]. В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником загрузили 49,5 г (0,167 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 50,5 г (0,204 моль) 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 0,02 г (0,02 % мас.) тетраметиламмония гидроксида. Реакцию вели при 85 – 95 °С в среде азота в течении 24 ч. Тетраметиламмония гидроксид нейтрализовали термическим разложением при 140 – 150 °С в течении 3 ч. Низкомолекулярные продукты реакции –органосилоксаны и исходный 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан удаляли отгонкой в вакууме (1 мм.рт.ст.) при 120 °С. Выход олигомера составил 74,4 % мас.

### 3.2.9 Синтез $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксана XXII

Синтез проводили по методике аналогичной синтезу олигомера XXI.

В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загрузили 57,5 г (0,194 моль) октаметилциклотетрасилоксана, 5,5 г (0,023 моль) 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана и 0,02 г (0,02 % мас.) тетраметиламмония гидроксида. Реакцию вели при 85 – 95 °С в среде азота в течении 24 ч. Тетраметиламмония гидроксид нейтрализовали термическим разложением при 140 – 150 °С в течении 3 ч. Низкомолекулярные продукты реакции – органосилоксаны и исходный 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

удаляли отгонкой в вакууме (1 мм.рт.ст.) при 120 °С. Выход олигомера составил 87,4 % мас.

### 3.2.10 Синтез $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]олигодиметилсилоксанов (XXV, XXXI) и $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)диметокси]олигодиметилсилоксанов (XXVI, XXXII).

К 188,60 г (1,155 моль) (3-аминопропил)метилметоксисилана при перемешивании в инертной среде азота прикапывали 50 г (0,165 моль Si-OH)  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксана (содержание OH = 5,6 % мас., M = 610 г/моль) при 40°С. После 10 ч реакции по данным ГЖХ содержание образовавшегося метанола не изменялось и составило 2,1 % (расчетное 2,21 %). Затем избыток исходного силана и метанол отгоняли в вакууме (2 мм. рт. ст.) при постепенном нагревании до 115°С. По данным кислотно-основного титрования содержание NH<sub>2</sub>-групп составило 3,33 % мас. Выход  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]олигодиметилсилоксана (XXV) составил 98 %.

Продукт XXXI синтезирован по аналогичной методике с использованием  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксана (содержание OH = 1,2 % мас., M = 2830 г/моль). По данным кислотно-основного титрования содержание NH<sub>2</sub>-групп составило 1,07 % мас.

$\alpha,\omega$ -Бис[(3-аминопропил)диметокси]олигодиметилсилоксаны XXVI (3,18 % NH<sub>2</sub>) и XXXII (1,03 % NH<sub>2</sub>) синтезирован по аналогичной методике с использованием  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанов, содержащих 1,2 % и 5,6 % мас. OH-групп, соответственно.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. продукта XXV: 0,06 с (6нН, Me); 0,09 с (3Н, Me); 3,52 с (6Н, OCH<sub>3</sub>); 0,56 м\* (4Н, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); 1,49 м (4Н, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 2,07 с ш. (4Н, NH<sub>2</sub>); 2,67 т (<sup>3</sup>J=7,0 Гц, 4Н, C<sup>3</sup>H<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si (59,6 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta_{Si}$ , м.д. продукта XXV: -12,04 (Si-OCH<sub>3</sub>); -21,66 (конц. OSiMe<sub>2</sub>); -22,05 (OSiMe<sub>2</sub>).

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , м.д. продукта XXVI: 0,06 с (6нН, Me); 3,52 с (12Н, OCH<sub>3</sub>); 0,60 м\* (4Н, C<sup>1</sup>H<sub>2</sub>); 1,53 м (4Н, C<sup>2</sup>H<sub>2</sub>); 1,98 – 2,48 с ш. (4Н,

$\text{NH}_2$ ); 2,67 т ( $^3J=7,0$  Гц, 4H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д. продукта XXVI: -50,36 (Si-OCH<sub>3</sub>); -21,22 (конц. OSiMe<sub>2</sub>); -22,02 (OSiMe<sub>2</sub>).

### 3.2.11 Синтез $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метил(триметилсилокси)]олигодиметилсилоксанов (XXVII, XXXIII, XXIX и XXXV) и $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метокси(триметилсилокси)]олигодиметилсилоксанов (XXVIII, XXXIV, XXX и XXXVI)

К 50 г  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]олигодиметилсилоксана XXV (3,33 %  $\text{NH}_2$ , 0,052 моль  $\text{NH}_2$ ) добавили 9,4 г (0,104 моль) триметилсиланола. Реакцию вели в течении 24 ч при температуре 95 – 100°C. Небольшое количество водной фазы отделили, а избыток триметилсиланола, образовавшийся метанол и 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан отгоняли в вакууме (2 мм.рт.ст.) при постепенном нагревании до 110°C. По данным кислотно-основного титрования содержание  $\text{NH}_2$ -групп – 2,91 % мас. Выход продукта XXVII количественный.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. продуктов XXVII, XXXIII в отличии от спектра продукта XXV не содержат синглет OCH<sub>3</sub>-групп.

Продукт XXXIII синтезирован по аналогичной методике с использованием олигомера XXXII. По данным кислотно-основного титрования содержание  $\text{NH}_2$ -групп – 1,04 % мас.

$\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метокси(триметилсилокси)]олигодиметил-силоксаны XXVIII (2,79 %  $\text{NH}_2$ ) и XXXIV (1,0 %  $\text{NH}_2$ ) синтезированы по аналогичной методике с использованием  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)диметокси]олигодиметилсилоксанов XXVI и XXXII, соответственно.

Силоксаны XXIX, XXXV и XXX, XXXVI синтезированы по следующей методике:

К  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанам с содержанием OH-групп 5,6 и 1,2 % мас. прилили двукратный избыток (по отношению к OH-группам) дисилоксана VI (или VIII). Реакцию вели 32 ч при 105°C с одновременной дистилляцией метанола. Затем вакуумной отгонкой удаляли избыток исходных

дисилоксанов. По данным кислотно-основного титрования содержание  $\text{NH}_2$ -групп: 2,89 % в XXIX; 1,0 % в XXXV; 2,83 % в XXX; 1,1 % в XXXVI. Выход продуктов количественный.

**3.2.12 Синтез  $\alpha,\omega$ -бис[(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентан-2-окси)-диметил]олигодиметилсилоксана (XLII). Соолигомеризация октаметилциклотетрасилоксана с 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентаном (XII) и 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентаном (XVIII).**

В трехгорлую круглодонную колбу загрузили 57,5 г (0,194 моль) октаметилциклотетрасилоксана и 9,79 г (0,0272 моль) 2,2'-Оксибис-(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) (XIX) (или 5,52 г (0,169 моль) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-метокси-1-аза-2-силациклопентана, или 7,1 г (0,169 моль) 1-(триметилсилил)-2-метил-2-триметилсилокси-1-аза-2-силациклопентана) и 0,02 % мас. ТМАС (в пересчете на тетраметиламмония гидроксид). После 32 ч реакции при  $105^\circ\text{C}$  в инертной среде азота по данным ГЖХ в присутствии известного количества толуола в реакционной смеси расход исходного соединения XIX составил 70 % (79 % соединения XII, 81 % - XVIII). Затем ТМАС нейтрализовали термическим разложением при  $140 - 150^\circ\text{C}$  в течении 3 ч. Низкомолекулярные продукты реакции –органосилоксаны и исходное соединение XIX (XII или XVIII) удаляли отгонкой в вакууме (1 мм.рт.ст.) при  $150^\circ\text{C}$ .

Равновесный выход олигомеров по октаметилциклотетрасилоксану составил 84 %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. олигомера XIX: 0,05 с (18H,  $\text{N}^1\text{SiMe}_3$ ); 0,17 с (6H,  $\text{Si}^2\text{Me}$ ,  $\text{Si}^2\text{Me}$ ); 0,46 дт ( $^2\text{J}=14,0$  Гц,  $^3\text{J}=8,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}$ ); 0,59 и 0,61 дт ( $^2\text{J}=14,0$  Гц,  $^3\text{J}=7,0$  Гц, 2H,  $\text{C}^3\text{H}'$ ); 1,70-1,78 м (4H,  $\text{C}^4\text{H}_2$ ); 2,82 дт ( $^2\text{J}=14,0$  Гц,  $^3\text{J}=6,2$  Гц, 2H,  $\text{C}^5\text{H}$ ); 3,00 дт ( $^2\text{J}=10,0$  Гц,  $^3\text{J}=5,9$  Гц, 2H,  $\text{C}^5\text{H}'$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (79,5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д. олигомера XIX: 1,65 ( $\text{Si}^2$ ); 2,01 ( $\text{N}^1\text{SiMe}_3$ ); -21,87 (конц.  $\text{OSiMe}_2$ ); -22,03 ( $\text{OSiMe}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  олигомера XVIII идентичен спектру олигомера XIX, а олигомер XII дополнительно имеет синглет протонов  $\text{OCH}_3$ -групп в области 3,47 м.д.

### 3.2.13 Гидролиз $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]олигодиметилсилоксана (XXV)

В круглодонную колбу загрузили 50 мл продукта XXV (3,33 %  $\text{NH}_2$ ) и добавили 150 г дистиллированной воды. Гидролиз вели при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течении 15 ч. Затем водную фазу отделяли на делительной воронке. Остаток воды отгоняли в виде азеотропной смеси с толуолом. По данным кислотно-основного титрования содержание  $\text{NH}_2$ -групп в олигомере XXXVII – 3,5 %.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: -0,05 с (H, Me); 0,38 м (H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,36 м (H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 2,47 с ш. (H,  $\text{NH}_2$ ); 2,52 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: -14,56 (Si-OH); -22,31 ( $\text{OSiMe}_2$ ); -22,31 ( $\text{OSi(Me)(CH}_2)_3\text{NH}_2$ ).

### 3.2.14 Триметилсилилирование 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном продукта гидролиза $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]олигодиметилсилоксана с (XXXVII).

В круглодонную колбу загрузили 50 г продукта XXXVII (3,5 %  $\text{NH}_2$ ) и двукратный избыток (по отношению к  $\text{NH}_2$ -группам) 35,2 г ГМДСЗ. Реакцию вели при 120 – 125°C в течении 17 ч, затем избыток ГМДСЗ отгоняли в вакууме. Полученный продукт XXXIX гидролизовали избытком воды при 50°C с образованием продукта XL.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. продукта триметилсилилирования (XXXIX): 0,05 с (H, Me); 0,49 м (H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,39 м (H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 2,63 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: 2,26 (N-SiMe<sub>3</sub>); 6,70 ( $\text{OSiMe}_3$ ); -22,50 ( $\text{OSiMe}_2$ ); -22,89 ( $\text{OSi(Me)(CH}_2)_3\text{NH}_2$ ).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д. продукта XL: -0,06 с (H, Me); 0,48 м (H,  $\text{C}^1\text{H}_2$ ); 1,39 м (H,  $\text{C}^2\text{H}_2$ ); 1,42 с ш. (H,  $\text{NH}_2$ ); 2,65 т ( $^3\text{J}=7,0$  Гц, H,  $\text{C}^3\text{H}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  (59,6 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta_{\text{Si}}$ , м.д.: 6,70 ( $\text{OSiMe}_3$ ); -22,50 ( $\text{OSiMe}_2$ ); -22,88 ( $\text{OSi(Me)(CH}_2)_3\text{NH}_2$ ).

### 3.2.6 Синтез низкомолекулярных модельных мочевины XLVI – LI

Для синтеза модельной мочевины XLVII в одnogорлую круглодонную колбу загрузили 5,0 г (0,0226 моль) 1,1,1,3-тетраметил-3-метокси-3-(3-аминопропил)дисилоксана, 20 мл хлороформа и 2,968 г (0,0113 моль) 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата. Раствор перемешивали в течении 2 ч при  $50^\circ\text{C}$  в инертной среде азота. Затем отгоняли хлороформ. Полученную высоковязкую жидкость вакуумировали (1 мм.рт.ст.) при  $50^\circ\text{C}$  в течении 1 ч. После охлаждения до  $22^\circ\text{C}$  получили стеклообразный продукт ( $T_c = 28,1^\circ\text{C}$ ) с количественным выходом.

Мочевины XLVI, XLVIII – LI синтезированы по аналогичной методике. Исходные амины и диизоцианат взяты в количестве, обеспечивающем эквимольное соотношение аминных и изоцианатных групп в смеси. Отсутствие изоцианатных групп в модельных мочевинах подтверждено ИК спектроскопией.

### 3.2.6 Синтез сегментированных полисилоксанмочевины ПСМ-1 – 4, 11, 33, 44.

Для синтеза полисилоксанмочевины ПСМ-1 в одnogорлую круглодонную колбу загрузили 7,0 г (0,0226 моль)  $\alpha,\omega$ -бис[(3-аминопропил)метилметокси]-олигодиметилсилоксан с  $n = 9,2$  и  $M_n = 960$  г/моль (XXV), 100 мл хлороформа и 1,91 г (7,28 ммоль) 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата. Раствор перемешивали в течении 2 ч при  $50^\circ\text{C}$  в инертной среде азота. Затем вязкий раствор полисилоксанмочевины вылили в стеклянную форму и выдерживали 72 ч при  $22^\circ\text{C}$  в воздушной среде. Сформированную пленку извлекли из формы. Выход ПСМ-1 составил 97,2 %.

Полисилоксанмочевины ПСМ-2 – 4, 11, 33, 44 синтезированы по аналогичной методике. Исходные аminosилоксаны XXVI ( $n = 9,4$ ;  $M_n = 1000$

г/моль), XXVII ( $n = 9,5$ ;  $M_n = 1100$  г/моль), XXI ( $n = 8,9$ ;  $M_n = 900$  г/моль), XXXI ( $n = 36,8$ ;  $M_n = 3000$  г/моль), XXXIII ( $n = 36,1$ ;  $M_n = 3070$  г/моль), XXII ( $n = 32,5$ ;  $M_n = 2650$  г/моль) и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат взяты в количестве, обеспечивающем эквимольное соотношение аминных и изоцианатных групп в смеси. Выход ПСМ не ниже 97 %.

### 3.3. Методы исследования

#### 3.3.1 Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР)

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{15}\text{N}$  и 2D HMBС (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) записаны на приборе Bruker Avance II (300 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали сигнал протона растворителя  $\text{CDCl}_3$ , химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана, жидкого аммиака.

Спектры получены в лаборатории ЯМР ИСПМ (РАН) им. Н.С. Ениколопова к.х.н. Г.В. Черкаевым.

#### 3.3.2 Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)

Хроматограммы получены на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» фирмы «МетаХром», оснащенном детектором по теплопроводности и насадочной колонкой (внутр. диаметр 2 мм, длина 1,5 м). В качестве неподвижной фазы использовали 5 % SE-30 на supelcoport 80/100, подвижная фаза – гелий марки А. Для обработки результатов анализа использовали программу NetChromV2.1 фирмы «МетаХром».

#### 3.3.3 Гель-проникающая хроматография (ГПХ)

Образцы аминсилоксанов предварительно обрабатывали бензофеноном при 80°C в течение 8 ч.

Анализ проводили на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления СТАЙЕР серия 2 фирмы «Аквилон», рефрактометрического

детектора «SmartlineRI 2300» и термостата колонок «JETSTREAM 2 PLUS» фирмы «KNAUER». Температура  $40 \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Элюент - толуол + 2% ТГФ, скорость потока – 1,0 мл/мин. Колонки длиной 300 мм и диаметром 7,8 мм заполнены сорбентом Phenogel фирмы Phenomenex, размер частиц – 5 мкм, размер пор  $10^4 \text{ \AA}$ . Для обработки результатов анализа использовали программу МультиХром 1.6 ГПХ фирмы Амперсенд. Калибровку колонок проводили по полистирольным стандартам.

Кривые ГПХ получены в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров ИСПМ (РАН) им. Н.С. Ениколопова с.н.с., к.х.н. Д.И. Шрагиным.

### **3.3.4 Кислотно-основное титрование**

Навеску 0,1 – 0,5 г аминсодержащего продукта растворяли в 10 мл изопропилового спирта, добавляли одну каплю водно-спиртового раствора 3,3-дибромтимол сульффталеин (индикатор бромтимоловый синий), перемешивали и оттитровывали 0,1 Н раствором соляной кислоты. Наблюдали переход окраски из синей в желтую. Концентрация раствора индикатора 0,1 г на 100 мл смеси одинаковых объемов воды и этилового спирта. Раствор индикатора приготовлен в соответствии с ГОСТ 4919.1-77.

### **3.3.5 ИК спектроскопия**

Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре «TensorII» фирмы «Bruker» в интервале  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ . Для анализа полимерных пленок использовали приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Спектры модельных мочевины получали с использованием таблеток KBr. ИК спектры получены с.н.с. ИОХ им. Н.Д. Зелинского (РАН), к.х.н. В.Г. Красовским.

### **3.3.6 Термомеханический анализ (ТМА)**

Термомеханические кривые получены на приборе «ТМАQ400» в режиме одноосного сжатия. Скорость нагревания  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , сила сжатия 1 Н.

ТМА осуществлен в лаборатории полимерных материалов ИНЭОС (РАН) им. А.Н. Несмеянова н.с., к.х.н. Е.С. Афанасьевым.

### **3.3.7 Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК). Термогравиметрический анализ (ТГА)**

Кривые ТГА и ДСК записаны на приборе «TGA/DSC 2 STAR system» фирмы «Mettler Toledo». Масса анализируемых образцов 12 – 13 мг. Образцы предварительно прогревали до 120°C.

### **3.3.8 Спектроскопия пропускания пленок в УФ – Видимой – Ближней ИК области электромагнитного излучения**

Спектры пропускания получены на спектрофотометре «UV-3600» фирмы «Shimadzu» с использованием интегрирующей сферы в интервале длин волн 250 – 3000 нм с шагом 1 нм, ширина щели 5 нм. При измерениях использовали стандартную белую пластинку фирмы Labsphere с коэффициентом отражения 99,0 %.

### **3.3.9 Прочность при растяжении**

Напряжение и удлинение при разрыве пленок измеряли в соответствии с ГОСТ 14236-81 на разрывной машине «PM-50» фирмы «ООО Машпласт». Скорость деформирования 500 мм/мин.

### **3.3.10 Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS)**

Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию (SAXS) проводили на дифрактометре Xenocs с генератором GeniX3D ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ), формирующим пучок размером 300x300 мкм. В случае малоугловых измерений двумерные дифрактограммы регистрировали при помощи детектора Pilatus 300k, детектор устанавливали на расстоянии 2,5 м от образца. Модуль волнового вектора  $s$  калибровали, используя семь дифракционных порядков от свежих волокон коллагена из хвоста крысы. Анализ одномерных дифрактограмм, полученных интегрированием двумерных картин дифракции, проводили с

помощью пакета программ, созданных в среде IgorPro (Wavemetrics Inc.). Дифрактограммы получены в лаборатории факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова аспирантом А.А. Пирязевым.

### **3.3.11 Определение вязкости разбавленных растворов полимеров**

Характеристические вязкости растворов полисилоксанмочевин в изопропиловом спирте определены при температуре 25°C в соответствии с ГОСТ 18249-72 с помощью капиллярного вискозиметра ВПЖ-2, диаметр капилляра 0,73 мм,  $K = 0,02965$ .

### **3.4 Методика квантово – химических расчетов**

Молекулярная структура всех основных и переходных состояний полностью оптимизирована в приближении PBE1PBE/cc-pVTZ с использованием программного пакета Gaussian 09 [191]. Расчеты химических сдвигов протонов проведены методом GIAO [192] для оптимизированных структур в этом же приближении. В соответствии с рядом методических работ [193], корреляционно-согласованные базисные наборы, такие как cc-pVTZ [194], обеспечивают приемлемую точность расчета спектров ЯМР в сочетании с методами теории функционала плотности [195].

Квантово-химические расчеты произведены к.х.н. Е.Г. Гордеевым.

## ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием (3-аминопропил)алкоксисиланов и (3-аминопропил)алкоксидисилоксанов с гексаметилдисилазаном синтезирован и охарактеризован ряд новых 1-аза-2-силациклопентанов с метильной, метокси- и триметилсилоксигруппами у атома кремния.

2. Методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{29}\text{Si}$ , 2D (HMBC) экспериментов и квантово – химического расчета впервые показано влияние асимметрических центров у атома кремния на характер спектров ЯМР 1-аза-2-силациклопентанов.

3. Впервые показано, что соолигомеризация 1-аза-2-силациклопентанов, содержащих метокси- и триметилсилоксигруппы у атома кремния, а также 2,2'-оксибис(1-(триметилсилил)-2-метил-1-аза-2-силациклопентана) с органоциклоксиланами в присутствии нуклеофильных реагентов проходит с сохранением циклической структуры исходного азасилана.

4. Показана возможность использования сшитого сульфокатионита КУ-23 в качестве катализатора триметилсилилирования аллиламина гексаметилдисилазаном и диспропорционирования N-(триметилсилил)аллиламина, взамен традиционно используемых хлоридов и сульфатов аммония, что позволяет снизить потери продуктов при очистке, исключить присутствие летучих солей аммония в продуктах реакции и повысить эффективность платинового катализатора в реакции гидросилилирования с тетраметилдисилоксаном.

5. Показана возможность получения олигодиметилсилоксанов с 3-аминопропильными, алкокси- или триметилсилоксигруппами у концевом атома кремния реакцией олигодиметилсилоксанов, содержащих концевые 1-аза-2-силациклопентановые группировки, со спиртами или триметилсиланолом.

6. Силанолизом (3-аминопропил)алкоксисиланов и (3-аминопропил)-алкоксидисилоксанов  $\alpha,\omega$ -дигидроксиолигодиметилсилоксанами синтезированы олигоаминилоксаны с 3-аминопропильными и метоксигруппами у концевом атома кремния. Впервые в полученных олигомерах метоксигруппы замещены на триметилсилоксигруппы по реакции силанолиза триметилсиланолом.

7. Обнаружено, что в процессе гидролиза метоксигрупп у атома кремния, связанного с 3-аминопропильной группой, образуются силанольные группы, которые частично конденсируются с удлинением силоксановой цепи, а частично могут быть замещены на триметилсилоксигруппы действием 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана или N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида.

8. Взаимодействием 3-аминопропилсиланов с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у атома кремния и 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата синтезирован ряд новых модельных мочевин, показано отсутствие влияния природы и размера указанных заместителей на характер водородных связей между N-H и C=O группами.

9. Поликонденсацией 4,4'-дициклогексилметандиизоцианата и олигодиметилсилоксанов с метильными, метокси- и триметилсилоксигруппами у концевого атома кремния, связанного с 3-аминопропильной группой, синтезирован ряд полисилоксанмочевин различного строения. Обнаружено, что прочность при растяжении полисилоксанмочевин с триметилсилоксигруппами, обладающей наибольшей степенью микрофазового разделения, ниже, чем прочность линейной полисилоксанмочевины содержащей только метильные заместители, и имеющей менее выраженное разделение фаз.

10. Предварительные испытания синтезированных ПСМ показали перспективность их использования для регенеративной и реконструктивной медицины, а также в качестве клеев – расплавов в солнечных фотоэлектрических модулях.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

**КОА** – кремнийорганические амины

**АПДМС** – (3-аминопропил)метилдиметоксисилан

**АПТМС** – (3-аминопропил)триметоксисилан

**БАПДС** – 1,3-бис(3-аминопропил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксан

**БТМСА** – N,N-бис(триметилсилил)аллиламин

**БТМСКД** – N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимид

**ГМДС** – 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилоксан

**ГМДСЗ** – 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазан

**ДСК** – дифференциальная сканирующая калориметрия

**ПДМС** – полидиметилсилоксан

**ПСМ** – полисилоксанмочевина

**ТМХС** – триметилхлорсилан

**ТМСА** – N-(триметилсилил)аллиламин

**ТМС** – триметилсиланол

**ТМАС** – тетраметиламмонийполидиметилсилоксан- $\alpha$ , $\omega$ -диолят

**ТМА** – термомеханический анализ

**ТГА** – термогравиметрический анализ

**HMDI** – 4,4'-дициклогексилметандиизоцианат

**SAXS** – малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kipping F.S., Blackburn J.C. Organic derivatives of silicon. Part XLIX. The reduction of the tetranitrotetraphenylsilicanes // J.Chem. Soc. 1935. P. 1085 – 1088.
2. Kipping F.S., Guss N.W. Organic derivatives of silicon. Part L. The nitration of phenyl-triethyl-, diphenyldiethyl-, and triphenylethyl-silicane // J.Chem. Soc., 1935, 1088 - 1091.
3. Долгов Б.Н., Панина С. Исследование продуктов восстановления триэтилсиллнитробензола // ЖОХ. 1948. Т. 18 (6). С. 1129 – 1132.
4. Sakate Y., Hashimoto T. Syntheses of organosilicon compounds. I. Syntheses of trimethylsilylthiophenol // Jakugaku Lasshi. 1959 V. 79. P. 872 - 874; Chem. Abs. 1960. V. 54 (1). 357<sup>h</sup>.
5. Benkeser R.A., Krysiak H.R. The Conjugative Ability of the Trimethylsilyl Group // J.Am. Chem. Soc. 1953.V. 75 (10). P. 2421 - 2425.
6. Speck S.B. Silicon-Containing Condensation Polymers // J.Org.Chem. 1953. V. 18 (12). P. 1689 – 1700.
7. Кремнийорганические алкиламины и их гидрохлориды: Фр. Пат. 1033132 Франц.; опубл. 08.07.1953; РЖХим. 1955. 18. 41313П.
8. Aminoalkylsilicon compounds and process for producing same: пат. 2930809 US; заявл. 12.10.1956; опубл. 29.03.1960.
9. Organo silicon compounds and method of making them: пат. 2386452 US; заявл. 25.09.1942; опубл. 09.10.1945.
10. Gilman H., Marschall F.J. Cleavage of Some Organosilanes by Hydrogen Chloride // J.Am.Chem. Soc. 1949. V. 71 (6). P 2066 - 2069.
11. Gilman H., Smart G.N.R., Steric hindrance in highly – substituted organosilicon compounds. I. The reaction of aryllithium compounds with some chlorosilanes, ethoxysilanes, and related compounds. // J. Org. Chem. 1950. V. 15 (4). P. 720 -740.

12. Gilman H., Plunkett M.A., Dunn G.E. Some Organosilicon Compounds Containing the p-Dimethylaminophenyl Group // J.Am. Chem. Soc. 1951V. 73 (4). P. 1686 – 1688.
13. Gilman H., Hofferth B., Melvin H.W., Dunn G.E. The Preparation of Some Triarylamino-silanes // J.Am.Chem. Soc. 1950. V. 72 (12). P. 5767 – 5768.
14. Gilman H., Melvin H.W. Meta Rearrangement in the Reaction of Triphenyl-(p-bromophenyl)-silane with Lithium Dimethylamide // J.Am.Chem. Soc. 1950. V. 72 (2). P. 995 – 996.
15. Wannagat U., Brandmair F. Über das silicium analogon des kristall violetts // Zeits. Anorg. Allgem. Chem. 1955.V. 280 (4). P. 223 – 240.
16. Noll J.E., Speier J.L., Daubert B.F. The preparation of aminomethylsilicon compounds and their derivatives // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73 (8). P. 3867 – 3871.
17. Sommer L.H., Rockett J. The polar effects of organosilicon substituents in aliphatic amines // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73 (11). P. 5130 – 5134.
18. Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез фениламинометилалкоксисиланов // ДАН СССР. 1954. V. 98 (1). С. 67 – 70.
- 19 Андрианов К.А., Волкова Л.М. Синтез кремнеорганических соединений, содержащих аминный азот, и реакции их с нуклеофильными и электрофильными реагентами // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. № 5. С. 577 – 584.
20. Андрианов К.А., Волкова Л.М. О реакции  $\alpha$ -хлорметилэтоксисиланов с аминами // Изв. АН СССР. ОХН. 1959. № 2. С. 278 – 282.
21. Organosiloxane amines: пат. 2762823 US; заявл. 17.12.1953; опубл. 11.09.1956.
22. Saam J., Speier J. Notes. Preparation of 3-Triethoxysilylpropylamine and 1,3-Bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane // J.Org.Chem. 1959. V. 24 (1). P. 119 -120.
23. Preparation of 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane: пат. 6087520 US; заявл. 20.01.1999; опубл. 11.07.2000.
24. McGrath J.E.; Dunson D.L.; Mecham S.J.; Hedrick J.L. Synthesis and characterization of segmented Polyimide – Polyorganosiloxane Copolymers // Adv. Polymer. Sci. 1998. V. 140. P. 61 – 105.

25. Наметкин Н.С., Топчиев А.В., Чернышева Т.И., Ляшенко И.Н. Присоединение гидридсиланов к аллиламину // ДАН СССР. 1961. Т. 140 (2). С. 384 - 390.
26. Chakraborty R., Soucek M.D. Synthesis of Amine and Epoxide Telechelic Siloxanes // Macromol. Chem. Phys. 2008. V. 209 (6). P. 604-614.
27. Sabourault N., Mignani G., Wagner A., Mioskowski C. Platinum Oxide (PtO<sub>2</sub>): A Potent Hydrosilylation Catalyst // Org. Let. 2002. V.4 (13). P.2117 – 2119.
28. Manufacturing process for aminoalkylsilanes: пат. 20020065428 A1 US; заявл. 26.11.2001; опубл. 30.05.2002.
29. Method and intermediates for preparation of bis(aminoalkyl)polydiorganosiloxanes: пат. 5026890 US; заявл. 28.04.1989; опубл. 25.06.1991.
30. Silylcarbamates and their use in the preparation of bis (aminoalkyl) disiloxanes: пат. 4631346 US; заявл. 22.08.1985; опубл. 23.12.1986.
31. Synthesis and characterization of amine terminated cycloaliphatic substituted polysiloxanes: пат. 2011275778 A1 US; заявл. 24.07.2008; опубл. 10.11.2011.
32. Травкин А.Е., Копылов В.М., Школьник М.И., Ковинев А.М., Райгородский И.М. Соолигомеризация октаметилциклотетра-силоксана с короткоцепными  $\alpha,\omega$ -бис(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанами // ВМС. Сер. Б. 1990. Т. 32 (1). С. 24 – 26.
33. Hybrid end – capped reactive silicone polymers: пат. 20030216536 A1 US; заявл. 02.05.2001; опубл. 20.11.2003.
34. Shi Z., Wang X. Synthesis of  $\alpha,\omega$  – bis(3-aminopropyldiethoxylsilane) Poly(trifluoropropylmethyl)siloxane // e-Polymers. 2007. V. 7 (1). P. 481 – 494.
35. Ковязин В.А., Копылов В.М. Исследование реакции переэтерификации изомеров аминопропилтриэтоксисилана триметилсиланолом // ЖОХ. 1992. Т. 62 (4). С. 842 – 844.
36. Егорочкин А.Н., Вязанкин Н.С., Хоршев С.Я. Эффект  $d_{\pi} - p_{\pi}$  взаимодействия в органических соединениях элементов IV Б группы // Усп. Химии. 1972. Т. 41 (5).С. 828-850.
37. Bi – functional siloxane compounds: пат. Патент 5777144 US; заявл. 30.09.1997; опубл. 07.07.1998.

38. Wang L.F., Ji Q., Glass T.E., Word T.C., McGrath J.E., Muggli M., Burns G., Sorathia U. Synthesis and characterization of organosiloxane modified segmented polyether polyurethanes// *Polymer*. 2000. V.41 (13). P. 5083 – 5093.
39. Preparation of amino – functional siloxanes: пат. 006534615 B2 US; заявл. 05.10.2001; опубл. 18.03.2003.
40. Sommer L.H., Rocwett J. The Polar Effects of Organosilicon Substituents in Aliphatic Amines // *J.Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73 (11). C. 5130 – 5134.
41. Hamada Y., Yamamoto Y., Shimizu H. Novel method for preparing bis(trimethylsilyl) amines via treatment with trimethylsilylamines and methyl iodide // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 510 (1). P. 1 – 6.
42. Speier J.L., Zimmerman R., Webster J. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part I. The Use of Phenylsilane, Diphenylsilane, Phenylmethylsilane, Amylsilane and Tribromosilane // *J.Am. Chem. Soc.* 1956. V. 78 (10). 2278 – 2281.
43. Process for producing bis-(aminoalkyl)-polysiloxanes: пат. 20080234441 A1 US; заявл. 18.05.2007; опубл. 25.09.2008.
44. Production of N,N-bis(trimethylsilyl)allylamine: пат. 3493934 JP.
45. Kaazoura S.A., Weber W.P. Co-pyrolysis of dimethoxymethylsilyl bis(trimethylsilyl)amine and hexamethylcyclotrisiloxane. 1,3-Sigmatropic rearrangements of silamine intermediates // *J. Organomet. Chem.* 1984. V. 271 (1). C. 47 – 53.
46. Tsai T-T., Marshall Jr. C.J. Synthesis of 1,1-Diethoxy-2-(trimethylsilyl)-1-sia-2-aracyclopentane // *J. Org. Chem.* 1969. V. 34 (11). C. 3676 – 3679.
47. Arkles B., Pan Y., Larson G.L., Berry D.H. Cyclic azasilanes: volatile coupling agents for nanotechnology // *Silanes and others coupling Agents* K.L. Mittal. 2004. V. 3. P. 179-191.
48. Cyclic silylureas and process of preparation: пат. 5354880 US; заявл. 18.12.1992; опубл. 11.10.1994.
49. Nitrogen – containing cyclic silanes, their preparation and hydrolysis: пат.3146250 US; заявл. 11.10.1961; опубл. 25.08.1964.

50. Speier J.L., Roth C.A., Ryan J.W. Syntheses of (3-Aminoalkyl) silicon Compounds // *J. Org. Chem.* 1971. V. 36 (21). C. 3120 – 3126.
51. Voronkov M.G., Kirpichenko S.U., Abrosimova A.T., Albanov A.I. A novel synthetic route to 1-aza-2-silacyclopentane derivatives // *J. Organomet. Chem.* 1991. V. 406 (1). P. 87 – 89.
52. Method for the preparation of 1-aza-2- silacyclopentane compounds: пат. 5281736 US; заявл. 23.06.1993; опубли. 25.01.1994.
53. Voronkov M.G., Kirpichenko S.U., Abrosimova A.T., Albanov A.I, Keiko V.V., Lavrent'yev V.L. Aminomercuration-demercuration of dimethyl(chloroalkyl)alkenylsilanes as a route to azasilacycloalkanes // *J. Organomet. Chem.* 1987. V. 326 (2). P. 156–167.
54. Azasilanes and methods for making and using the same: пат.20070232822 A1 US; заявл. 09.03.2007; опубли. 04.10.2007.
55. Crosslinkers and chain extenders for room temperature vulcanization or crosslinking of polymers: пат. 5110967 US; заявл. 15.02.1991; опубли. 05.05.1992.
56. Rapid cure room temperature vulcanizable organosiloxane compositions: пат. 5238988 US; заявл. 02.01.1992; опубли. 24.15.1993.
57. Azasilacycloalkyl functional alkoxy silanes and azasilacycloalkyl functional tetramethyldisiloxanes: пат. 5239099 US; заявл. 03.09.1992; опубли. 24.08.1993.
58. Cluster azasilacycloalkyl functional polysiloxanes: пат. 5254645 US; заявл. 02.09.1992; опубли. 19.10.1993.
59. Михеев В.В. Неизоцианатные полиуретаны. Казань, КНИТУ 2011. 292 с.
60. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. Киев.: Наук. думка, 1979. – 224 с.
61. Yilgör E., Yilgör I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 39 (6). P. 1165 – 1195.
62. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок – сополимеры, пер. с англ. М.: Мир, 1980. 478 с.
63. Petrović Z.S., Ferguson J. Polyurethane elastomers // *Prog. Polym. Sci.* 1991. V. 16. P. 695 – 836.

64. Тейтельбаум Б.Я., Магдалев Е.Т., Ягфарова Т.А., Зимина М.Г., Апухтина Н.П. Влияние температуры на доменное структурообразование в сегментированных уретановых полимерах // ВМС. Сер. А. 1983. Т. 25 (9). С. 1823 – 1829.
65. Laity P.R., Taylor J.E., Wong S.S., Khunkamchoo P., Norris K., Cable M., Andrews G.T., Johnson A.F., Cameron R.E. A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers // Polymer. 2004. V. 45. P. 7273 – 7291.
66. Koutsky J.A., Hein H.V., Cooper S.L. Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers // J. Polym. Sci. Part B: Polymer Letters. 1970. V. 8 (5). P. 353 – 359.
67. Chang A.L., Thomas E.L., Cooper S.L., Ester G.M., Eds. Morphological studies of PCP/MDI/BDO – based segmented polyurethanes // Adv. Chem. 1979. V. 176. P. 31 – 52.
68. Bonart R. X-ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 1968. V. 2 (1). 115 – 138.
69. Clough S.B., Schneider N.S., King A.O. Small-angle X-Ray scattering from polyurethane elastomers // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 1968. V. 2 (4). 641 – 648.
70. Bayer O. Das Di – Isocyanat – Polyadditionsverfahren (Polyurethanes) //Angew. Chem, 1947. V. 59 (9). P. 257 – 272.
71. Wurtz A. Ueber die verbindungen der cyanursäure und cyansäuremitaethyloxy, methyloxyd, amyloxyd und die darausentstehenden producte; Acetyl- und metacetylharnstoff, methylamine, ethylamin, valeramin // J. Lieb. Ann. Chem. 1849. V. 71 (3). P. 326 – 342.
72. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов пер. с англ. М.: Химия, 1968. 470с.
73. Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И. Изоцианаты. Методы синтеза и физико – химические свойства алкил-, арил- и гетероизоцианатов. Киев.: Наук. думка, 1987. 448 с.

74. Kleimann H. Die basen katalysierte Isocyanat – Amin – Reaktion // *Angew. Macromol. Chem.* 1981. V. 98 (1). P. 185 – 194.
75. Raiford L.C., Freyermuth H.B. Formation and properties of some uretediones // *J. Org. Chem.* 1943. V. 8 (3). P. 230 – 238.
76. Campbell T.W., Smeltz K.C. Carbodiimides. IV. High Polymers Containing the Carbodiimide Repeat Unit // *J. Org. Chem.* 1963. V. 28 (8). P. 2069 – 2075.
77. Dyer E., Read R.E. New Catalysts for the Conversion of Isocyanates to Carbodiimides // *J. Org. Chem.* 1961. V. 26 (11). P. 4677 – 4678.
78. Khorana H.G. The Chemistry of Carbodiimides // *Chem. Rev.* 1953. V. 53 (2). P. 145 – 166.
79. Monagle J.J., Campbell T.W., McShare H.F. Carbodiimides. II. Mechanism of the Catalytic Formation from Isocyanates // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84 (22). P. 4288 – 4295.
80. Campbell T.W., Monagle J.J. A New Synthesis of Mono- and Polycarbodiimides // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84 (8). P. 1493 – 1493.
81. Campbell T.W., Monagle J.J., Foldi V.S. Carbodiimides. I. Conversion of Isocyanates to Carbodiimides with Phospholine Oxide Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 3673 – 3677.
82. Yilgör E., Atilla A.E., Ekin A., Kurt P., Yilgör I. Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone–urea copolymers with high urea contents // *Polymer.* 2003. V. 44 (26). P. 7787 – 7793.
83. Yilgör I., Riffle J.S., Wilkes G.L., McGrath J.E. Siloxane – urea segmented copolymers 1. Synthesis and characterization of model Polymers from MDI and  $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyl)polydimethylsiloxane // *Polymer.* 1982. V. 8. P. 535 – 542.
84. Yilgör I., Sha'aban A.K., Steckle W.P. Tayagi D., McGrath J.E., Wilkes G.L. Segmented organosiloxane copolymers: 1 Synthesis of siloxane-urea copolymers // *Polymer.* 1984. V. 25. P. 1800 – 1806.
85. Yilgör E., Yilgör I. Thermal stabilities of end groups in hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane oligomers // *Polym. Bull.* 1998. V. 40 (4 – 5). P. 525 – 532.

86. Harrell Jr. L.L. Segmented Polyurethans. Properties as a Function of Segment Size and Distribution // *Macromol.* 1969. V. 2 (6). P. 607 – 612.
87. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. Киев.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
88. Автомян Е.Г., Алимова Л.Л., Филипенко О.С. ИК – спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование модельных алифатических уретанов // *ВМС. Сер. А.* 1986. Т. 28 (9). С. 1902 – 1907.
89. Bonart R., Muller E.H. Phase separation in urethane elastomers as judged by low-angle X-ray scattering. I. Fundamentals // *J. Macromol. Sci. Part. B: Phys.* 1974. V. 10 (1). P. 177 – 189.
90. Abouzahr S., Wilkes G.L., Ophir Z. Structure – property behavior of segmented polyether-MDI-butanediol based urethanes: effect of composition ratio // *Polymer.* 1982. V. 23. P. 1077 – 1086.
91. Koberstein J.T., Galambos A.F., Lennig L.M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties // *Macromol.* 1992. V. 25 (23). P. 6195 – 6204.
92. Cooper S.L., Tobolsky A.V. Properties of linear elastomeric polyurethanes // *J. Appl. Polym. Sci.* 1966. V. 10 (12). P. 1837 – 1844.
93. Lee H.S., Wang Y.K., Hsu L.S. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes // *Macromol.* 1987. V. 20 (9). P. 2089 – 2095.
94. Brunette C.M., Hsu L.S., MacKnight W.J. Hydrogen-bonding properties of hard segment model compounds in polyurethane block copolymers // *Macromol.* 1982. V. 15 (1). P. 71 – 77.
95. Huh S.D., Cooper S.L. Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers // *Polym. Engin. Sci.* 1971. V. 11 (5). P. 369 – 376.
96. Nigh L., De-Nigh W., Shen-Kang Y. Hydrogen-Bonding Properties of Segmented Polyether Poly(urethane urea) Copolymer // *Macromol.* 1997. V. 30 (15). P. 4405 – 4409.
97. Carret J.T., Runt J., Lin J.S. Microphase Separation of Segmented Poly(urethane urea) Block Copolymers // *Macromol.* 2000. V. 33 (17). P. 6353 – 6359.

98. Seymour R.W., Cooper S.L. Thermal Analysis of Polyurethane Block Polymers // *Macromol.* 1973. V. 6 (1). P. 48 – 53.
99. Siesler H.W. Rheo – optical Fourier transform IR (FTIR) spectroscopy of polyurethane elastomers. 3. Investigation of NH–Deuterated Specimens // *Polym. Bull.* 1983. V. 9. P. 557 – 562.
100. Seymour R.W., Estes G.M., Cooper S.L. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. I. Hydrogen Bonding // *Macromol.* 1970. V. 3 (5). P. 579 – 583.
101. Estes G.M., Seymour R.W., Cooper S.L. Infrared Studies of Segmented Polyurethane Elastomers. II. Infrared Dichroism // *Macromol.* 1971. V. 4 (4). P. 452 – 457.
102. Sung C.S.P., Schneider N.S. Infrared Studies of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes // *Macromol.* 1975. V. 8 (1). P. 68 – 73.
103. Yamamoto T., Shibayama M., Nomura S. Structure and Properties of Fatigued Segmented Poly(urethaneurea)s III. Quantitative Analyses of Hydrogen Bond // *Polym. J.* 1989. V. 21 (11). P. 895 – 903.
104. Nakayama K., Ino T., Matsubara I. Infrared Spectra and Structure of Polyurethane Elastomers from Polytetrahydrofuran, Diphenylmethane-4, 4'-diisocyanate, and Ethylenediamine // *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* 1969. V. 3 (5). P. 1005 – 1020.
105. Ning L., Wang D.N., Ying S.K. Hydrogen bonding between urethane and urea: band assignment for the carbonyl region of FTIR spectrum // *Polymer* 1996. V. 37 (14), 3045 – 3047.
106. Sung C.S.P., Schneider N.S. Temperature Dependence of Hydrogen Bonding in Toluene Diisocyanate Based Polyurethanes // *Macromol.* 1977. V. 10 (2). P. 452 – 458.
107. Coleman M.M., Lee K.H., Skrovanek D.J., Painter P.C. Hydrogen bonding in polymers. 4. Infrared temperature studies of a simple polyurethane // *Macromol.* 1986. V. 19 (8). P. 2149 – 2157.
108. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. Киев.: Наук. думка, 1970. 280 с.

109. Структура и механические свойства высокомолекулярных соединений: сборник / под ред. Ю.С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1976. 128 с.
110. Coleman M.M., Painter P.C. Hydrogen bonded polymer blends // *Prog. Polym. Sci.* 1995. V. 20 (1). P. 1 – 59.
111. Липатова Т.Э., Бакало Л.А., Локтионова Р.А. Спектральное исследование реакции эфиргликолей с диизоцианатами, катализируемой оловоорганическими соединениями // *ВМС. Сер. А.* 1968. Т. 10 (7). С. 1554 – 1560.
112. Luo Nigh, Wang De-Nigh, Ying Sheng-Kang. Crystallinity and hydrogen bonding of hard segments in segmented poly(urethane urea) copolymers // *Polymer.* 1996. V. 37 (16). P. 3577 – 3583.
113. Yilgör E., Yilgör I., Yurtsever E. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds // *Polymer.* 2002. V. 43 (24). P. 6551 – 6559.
114. Yilgör E., Yurtsever E., Yilgör I. Hydrogen bonding and polyurethane morphology. II. Spectroscopic, thermal and crystallization behavior of polyether blends with 1,3-dimethylurea and a model urethane compound // *Polymer.* 2002. V. 43 (24). P. 6561 – 6568.
115. Yilgör E., Burgaz E., Yurtsever E., Yilgör I. Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers // *Polymer.* 2000. V. 41 (3). P. 849 – 857.
116. West R., Wilson L.S., Powell D.L. Basicity of siloxanes, alkoxy silanes and ethers toward hydrogen bonding // *J. Organomet. Chem.* 1979. V. 178 (1). P. 5 – 9.
117. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южалецкий Ю.А. Силоксановая связь. Новосибир.: Наука, 1976. 413 с.
118. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Липатов Ю.С., Штомель В.И., Шрубович В.А., Шевченко В.В. Инициирование микрофазового расслоения в сегментированных полиуретансемикарбазидах // *ВМС. Сер. А.* 1986. Т. 28 (6). С. 1259 – 1265.

119. Yilgör I., Yilgör E., Guler I.G., Ward T.C., Wilkes G.L. FTIR investigation of the influence of diisocyanate symmetry on the morphology development in model segmented polyurethanes // *Polymer*. 2006. V. 47 (11). P. 4105 – 4114.
120. Ken Kojio, Shohei Nakashima, Mutsuhisa Furukawa. Microphase-separated structure and mechanical properties of norbornanediisocyanate – based polyurethanes // *Polymer*. 2007. V. 48. P. 997 – 1004.
121. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. Влияние структуры изоцианата на механические и ориентационные характеристики полиуретановых эластомеров // *ВМС. Сер. А*. 1989. Т. 31 (12). С. 2523 – 2526.
122. Козлова Т.В., Летуновский М.П., Жарков В.В. Влияние химической сшивки на водородные связи в уретановых блок – сополимерах // *ВМС. Сер. А*. 1983. Т. 25 (9). С. 1929 – 1933.
123. Липатов Ю.С., Матюшов В.Ф., Кроленко А.В., Танцюра Т.П. Сегментированные олигоэфируретанмочевины с концевыми и внутрицепными уретанмочевинными блоками // *ВМС. Сер. А*. 1987. Т. 29 (4). С. 850 – 854.
124. Кроленко А.В., Матюшов В.Ф., Хмеленко Г.И., Липатов Ю.С. Структура и свойства олигомерных N,N' - диарилмочевин // *ВМС. Сер. А*. 1989. Т. 31 (6). С. 1271 – 1275.
125. Боярчук Ю.М., Раппопорт Л.Я., Никитин В.Н., Апухтина Н.П. Исследование водородных связей в уретановых эластомерах методом ИК – спектроскопии // *ВМС. Сер. А*. 1965. Т. 7 (5). С. 778 – 785.
126. Srichatrapimuk V.W., Cooper S.L. Infrared thermal analysis of polyurethane block polymers // *J. Macromol. Sci. Phys*. 1978. V. 15 (2). P. 267 – 311.
127. Taeyi Choi, Jadwiga Weksler, Ajay Padsalgikar, James Runt. Influence of soft segment composition on phase-separated microstructure of polydimethylsiloxane – based segmented polyurethane copolymers // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 2320 – 2327.
128. Siesler H.W. Rheo – optical Fourier transform IR (FTIR) spectroscopy of polyurethane elastomers. 2. Measurements at elevated temperature // *Polym. Bull*. 1983. V. 8. P. 471 – 478.

129. Палюткин Г.М., Соколов А.Р., Васильев Б.В., Тараканов О.Г. О релаксационном и кристаллизационном поведении полиэфируретанов // ВМС. Сер. А. 1971. Т. 13 (10). С. 2286 – 2290.
130. Das S., Yilgör I., Yilgör E., Beyer. F.L., Wilkes G.L. Structure–property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: Effect of soft segment molecular weight // Polymer. 2007. V. 48 (1). P. 290 – 301.
131. Годовский Ю.К., Бессонова Н.П., Миронова Н.Н. Термоэластические свойства полиуретановых эластомеров // ВМС. Сер. А. 1983. Т. 25 (2). С. 296 – 302.
132. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Шаповал Р.Л., Гончарова Л.Б., Греков А.П. Исследование термических и вязкоупругих свойств фосфорсодержащих уретановых блок – сополимеров // ВМС. Сер. А. 1983. Т. 25 (6). С. 1149 – 1155.
133. Ковалева И.А., Морозова Н.И., Зубов П.И. Влияние структурообразования в растворах полиуретана на свойства пленок // ВМС. Сер. А. 1986. Т. 28 (4). С. 753 – 757.
134. Sheth J.P., Aneja A., Wilkes G.L., Yilgör E., Atilla G.E., Yilgör I., Beyer F.L. Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective // Polymer. 2004. V. 45 (20). P. 6919 – 6932.
135. Идиятуллин Д.Ш., Смирнов В.С., Летуновский М.П., Страхов В.В. Изучение фазового состава и процесса фазового расслоения в сегментированных полиуретанах методом ЯМР // ВМС. Сер. А. 1989. Т. 31 (4). С. 738 – 741.
136. Турков В.К., Кирьянова Н.А., Нестеров А.Е., Грищенко А.Е. Исследование молекулярной и надмолекулярной структуры полиэфирмочевинуретанов // ВМС. Сер. А. 1989. Т. 31 (1). С. 171 – 176.
137. Li C., Cooper S.L. Direct observation of the micromorphology of polyether polyurethanes using high-voltage electron microscopy // Polymer. 1990. V. 31. P. 3 – 7.

138. Koberstein J.T., Stein R.S. Small-angle light scattering studies of macrophase separation in segmented polyurethane block copolymers // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 171 – 177.
139. Годовский Ю.К., Липатов Ю.С. Исследование теплоемкости линейных полиуретанов // *ВМС. Сер. А*. 1968 Т. 10 (1). С. 32 – 40.
140. Petrović Z.S., Hong D.P., Javni I., Erina N., Zhang F., Ilavský J. Phase structure in segmented polyurethanes having fatty acid – based soft segments // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 372 – 380.
141. Blackwell J., Nagarajan M.R., Hoitink T.B. Structure of polyurethane elastomers: effect of chain extender length on the structure of MDI/diol hard segments // *Polymer*. 1982. V. 23. P. 950 – 956.
142. Липатов Ю.С., Штомель В.И., Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Шрубович В.А., Шевченко В.В. Роль способа синтеза в формировании структуры и свойств сегментированных полиуретановых иономеров // *ВМС. Сер. А*. 1987. Т. 29 (3). С. 544 – 548.
143. Липатова Т.Э., Иващенко В.К., Безрук Л.И. О надмолекулярных структурах сетчатых полиуретанов // *ВМС. Сер. А*. 1971. Т. 8 (8). С. 1701 – 1706.
144. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Косенко Л.А., Яковенко Д.Ф., Штомпель В.И. Влияние природы и молекулярной массы сложных олигоэфиров насыщенных  $\alpha,\omega$ -дикарбоновых кислот на структуру и свойства сегментированных полиэфируретанов // *ВМС. Сер. А*. 1989. Т. 31 (9). С. 1915 – 1920.
145. Виленский В.А., Керча Ю.Ю., Штомель В.И., Хасанов М.Х. Влияние состава гибких сегментов на структуру и свойства полиуретанов // *ВМС. Сер. А*. 1987. Т. 29 (7). С. 1377 – 1381.
146. Eastwood A.R., Pethrick R.A. Low frequency elastic modulus measurements on segmented ester polyurethanes // *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. P. 43 – 48.
147. Годовский Ю.К., Бессонова Н.П., Миронова Н.Н., Летуновский М.П. Термоэластичность полиэфируретанов // *ВМС. Сер. А*. 1989. Т. 31 (5). С. 948 – 953.

148. Спири́н Ю.Л., Липатов Ю.С., Грищенко В.К., Сергеева Л.М., Керча Ю.Ю., Бинькевич Н.И., Крахмалева В.И. Полиуретановые эластомеры на основе карбоцепных олигомеров // ВМС. Сер. А. 1968. Т. 10 (2). С. 263–269.
149. Bengston B., Feger C., MacKnight W.J., Schneider N.S. Thermal and mechanical properties of solution polymerized segmented polyurethanes with butadiene soft segments // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 895 – 900.
150. Xu M., MacKnight W.J., Chen C.H.Y., Thomas E.L. Structure and morphology of segmented polyurethanes. 1. Influence of incompatibility on hard – segmented sequence length // *Polymer*. 1983. V. 24. P. 1327 – 1332.
151. Serrano M., MacKnight W.J., Thomas E.L., Ottino J.M. Transport – morphology relationships in segmented polybutadiene polyurethanes: 1. Experimental results // *Polymer*. 1987. V. 28. P. 1667 – 1673.
152. Speckhard T.A., Gibson P.E., Cooper S.L., Chang V.S., Kennedy J.P. Properties of polyisobutylene block copolymers: 2 Macroglycols produced by the «inifer» technique // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 55 – 69.
153. Chen-Tsai C.H.Y., Thomas E.L., MacKnight W.J., Schneider N.S. Structure and morphology of segmented polyurethanes: 3. Electron microscopy and small-angle X-ray scattering studies of amorphous random segmented polyurethanes // *Polymer*. 1986. V. 27. P. 659 – 666.
154. Allegreza Jr A.E., Seymour R.W., Ng H.N., Cooper S.L. Segmental orientation studies of block copolymers: 2. Non – hydrogen bonded polyurethanes // *Polymer*. 1974. V. 15. P. 433 – 440.
155. Sheth J.P., Klinedinst D.B., Wilkes G.L., Yilgör I., Yilgör E. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments // *Polymer*. 2005. V. 46 (18). P. 7317 – 7322.
156. Das S., Yilgör I., Yilgör E., Wilkes G.L. Probing the urea hard domain connectivity in segmented, non-chain extended polyureas using hydrogen-bond screening agents // *Polymer*. 2008. V. 49 (1). P. 174 – 179.
157. Yilgör E., Yilgör I. Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers // *Polymer*. 2001. V. 42 (19). P. 7953 – 7959.

158. Tsi H., Chen C., Tsen W., Shu Y., Chuahg F. Characteristics of the phase transition of poly(siloxane/ether urethane) copolymers // *Polym. Testing*. 2011. V. 30. P. 50 – 59.
159. Takahara A., Tashita J., Kajiyama T., Takayanagi M., MacKnight W.J. Microphase separated structure surface composition and blood compatibility of segmented poly(urethaneureas) with various soft segment components // *Polymer*. 1985. V. 26. P. 987 – 996.
160. Camberlin Y., Pascault J.P. Quantative DSC evaluation of phase segmentation rate in linear segmented polyurethanes and polyurethaneureas // *Polym. Chem*. 1983. V. 21 (2). P. 415 – 423.
161. Saiani A., Daunch W.A., Verbeke H., Leenslag J.W., Higgins J.S. Origin of Multiple Melting Endotherms in a High Hard Block Content Polyurethane. 1. Thermodynamic Investigation // *Macromol*. 2001. V. 34 (26). P. 9059 – 9068.
162. Shibayama M., Inoue M., Yamamoto T., Nomura S. Structure and orientational behavior of polyurethane containing polydimethylsiloxane // *Polymer*. 1990. V. 31. P. 749 – 757.
163. Coleman M.M., Skrovanek D.J., Hu. J., Painter P.C. Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends // *Macromol*. 1988. V. 21 (1). P. 59 – 65.
164. Tayagi D., Yilgör I., McGrath J.E., Wilkes G.L. Segmented organosiloxane copolymers: 2 Thermal and mechanical properties of siloxane-urea copolymers // *Polymer*. 1984. V. 25. P. 1807 – 1816.
165. Ertem S.P., Yilgör E., Kosak C., Wilkes G.L., Zhang M., Yilgör I. Effect of soft segment molecular weight on tensile properties of poly(propyleneoxide) based polyurethaneureas // *Polymer*. 2012. V. 53. P. 4614 – 4622.
166. Yilgör I., Eynur T., Yilgör E., Wilkes G.L. Contribution of soft segment entanglement on the tensile properties of silicone-urea copolymers with low hard segment contents // *Polymer*. 2009. V. 50. P. 4432 – 4437.

167. Никитин А.В. Исследование реакционной способности мономерных и олигомерных аминосодержащих кремнийорганических соединений. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 2004. 127 с.
168. Боев В.В. Высокореакционноспособные сшивающие и силилирующие агенты для олигоорганосилоксанолов. Дисс. ... канд. хим. наук. / В.В. Боев. ГНИИХТЭОС. – М., 2010 – 127 с.
169. Копылов В.М., Салихов Т.Р., Андриянова К.С., Шрагин Д.И. Синтез аминосодержащих олигодиметилсилоксанов // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2013. Т. 8 (4). С. 103 – 108.
170. Андрианов К.А., Емельянов В.Н. Органосилоксаны – новое направление в химии элементоорганических олигомеров и полимеров // Успехи химии. 1977. Т. 56 (11). С. 2066 – 2103.
171. Энциклопедия полимеров / В.А. Каргин [и др.]. – М.: Советская энциклопедия Том 1, 1972. – 1224 с.
172. Takeichi T., Ujiie K., Inoue K. High performance poly(urethane - imide) prepared by introducing imide blocks into the polyurethane backbone // Polymer. 2005. V. 46. P. 11225 – 11231.
173. Каргин В.А., Слонимский Г.А. Краткие очерки по физико–химии полимеров. М.: МГУ, 1960. 176 с.
174. Кобеко П.П. Аморфные вещества. Физико–химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел. М.: Академия наук СССР, 1952. 432 с.
175. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 197 с.
176. Das S., Cox D.F., Wilkes G.L., Klinedinst D.B., Yilgör I., Yilgör E., Beyer. F.L. Effect of Symmetry and H-bond Strength of Hard Segments on the Structure-Property Relationships of Segmented, Nonchain Extended Polyurethanes and Polyureas // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2007. V. 46 (5). P. 853 – 875.
177. Klinedinst D.B., Yilgör E., Yilgör I., Beyer. F.L., Sheth J.P., Wilkes G.L. Structure Property Behavior of New Segmented Polyurethanes and Polyureas Without Use of Chain Extenders // Rub. Chem. Tech. 2005. V. 78 (5). P. 737 – 753.

178. Sheth J.P., Klinedinst D.B., Pechar T.W., Wilkes G.L., Yilgör E., Yilgör I. Time-Dependent Morphology Development in a Segmented Polyurethane with Monodisperse Hard Segments Based on 1,4-Phenylene Diisocyanate // *Macromol.* 2005. V. 38 (24). P. 10074 – 10079.
179. Рафф Р.А. Кристаллические полиолефины строение и свойства. Том 2. М.: Химия, 1970. – 370 с.
180. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии: учеб. пособие для вузов / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров, А.Ф. Моргунов. М.: Химия, 1986. – 216 с.
181. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения: учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1981. – 656 с.
182. Карманов А.П., Кочева Л.С., Беляев В.Ю. Исследование структуры макромолекул лигнинов ржи *SECALESP.* и ячменя *HORDEUMSP* // *Химия раст. сырья.* 2009. 4. С. 15 – 19.
183. Сперанская Т.А., Тарутина Л.И. Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. 136 с.
184. Порай – Кошиц Е.А. Диффузное рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами // *Усп. Физ. Наук.* 1949. Т. 39 (4). С. 573 – 611.
185. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978. – 312 с.
186. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров: пер. с англ. / под ред. В.Е. Гуля. М.: Изд. иностр. лит., 1963. 536 с.
187. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. – 432 с.
188. Sauer R.O. Derivatives of the Methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its simple ethers // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66 (10). P. 1707 – 1710.
189. Ковязин В.А., Никитин А.В., Копылов В.М., Сокольская И.Б. Переэтерификация кремнийорганических аминов этилцеллозольвом и триметилсиланолом // *ЖОХ.* 2003. Т. 73 (9). С.1462 – 1467.
190. Анашкин Д.О. Синтез и исследование свойств новых поликарбонатсилоксанов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГНИИХТЭОС, 2013. 109 с.

191. Gaussian 09, Revision A.02, Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. – Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
192. Cheeseman J.R., Trucks G.W., Keith T.A., Frisch M.J. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 5497 – 5509.
193. Русаков Ю.Ю., Кривдин Л.Б. Современные квантово-химические методы расчета констант спин-спинового взаимодействия: теоретические основы и структурные приложения в химии // *Усп. химии.* 2013, Т. 82. С. 99–130.
194. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 1007–1023.
195. Adamo C., Barone V. Toward chemical accuracy in the computation of NMR shieldings: the PBE0 model // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 298. P. 113–119.



## ООО «Пента Мед»

Почтовый адрес: 125047, г. Москва, а/я 104  
Юридический адрес: 125047, г. Москва, ул. Лесная, д. 20, стр. 1

**Фактический и почтовый адрес: 117393, г. Москва, ул. Архитектора Власова, д. 20**

Тел. +7(495) 504-41-01

р/с 40702810338360027515 в ОАО «Сбербанк России»

БИК 044525225

ИНН 7735116808

КПП 770701001

20.01.2015 г.

Диссертационному совету

Д 212.204.01

При РХТУ им. Д.И. Менделеева

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения диссертационной работы Салиховым Т.Р разработаны методы синтеза аminosилоксановых олигомеров и полисилоксанмочевин на их основе.

В 2012 и 2013 годах по заданию ООО «Пента Мед» Салиховым Т.Р были наработаны укрупненные образцы полисилоксанмочевин для испытаний их свойств в качестве материалов для регенеративной и реконструктивной медицины. Полученные образцы были использованы для приготовления базовых растворов при создании жидкой аэрозольной повязки. Предварительные испытания показали перспективность использования данных полимеров для быстрого заживления ожоговых ран. Испытания показали, что жидкая аэрозольная повязка на основе указанных полисилоксанмочевин препятствует инфицированию ран и образует водостойкую газопроницаемую защитную пленку.

Представляется перспективной разработка технологии промышленного получения данных полимеров для решения проблемы импортозамещения при создании перевязочных средств нового поколения.

Генеральный директор



Л.Ф. Стернина

e-mail: pentamed2012@gmail.com

сайт: www.penta-med.ru

т/ф: (495) 504-41-01, (495) 504-42-08, (499) 502-89-00



ГОСТ Р ИСО 9001-2008  
(ИСО 9001-2008)



An ITW Company

ООО «ПЕНТА-91»

119501, г. Москва, ул. Матвеевская, дом 6, ком. првал.  
Тел.: +7 (495) 730-05-30, факс: +7 (495) 730-05-10  
www.penta-91.ru



ISO 9001:2008

Исх. № 145  
« 20 » 02 2015

В Диссертационный совет  
Д 212.204.01  
РХТУ им. Д.И.Менделеева

### СПРАВКА

В ходе выполнения диссертационной работы Салиховым Т.Р. по заданию ООО «Пента 91» разработан метод синтеза аминсилоксановых олигомеров и полимочевинсилоксановых блоксополимеров на их основе.

В 2012 и 2013 году им были наработаны укрупненные образцы полимочевинсилоксановых блоксополимеров. Полученные образцы были переданы в лабораторию технологии солнечных фотоэлектрических модулей. ГНУ ВИЭСХ Россельхозакадемии для испытаний в качестве клеев расплавов. Предварительные испытания показали перспективность использования данных полимеров для производства нового поколения солнечных фотоэлектрических модулей с повышенным коэффициентом полезного действия и увеличенным сроком использования

Директор по науке «ПЕНТА-91»



Ковязин А.В.