

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Ле Фу Шоан

**Синтез метакрилатсодержащих
олигосилсесквиоксанов ацидогидролитической
поликонденсацией в среде метакриловых
мономеров**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Бредов Н.С.

Москва – 2017 год

СОДЕРЖАНИЕ

1	ВВЕДЕНИЕ.....	4
2	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
2.1	Олиго- и полиорганосилсесквиоксаны.....	8
2.2	Методы синтеза олигосилсесквиоксанов.....	10
2.2.1	Гидролитическая поликонденсация трифункциональных органосиланов.....	11
2.2.2	Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов.....	22
2.3	Модификация функциональных групп в конденсированных олигосилсесквиоксанах.....	29
2.4	Олиго- и полиорганосилсесквиоксаны с метакриловыми группами...	35
2.5	Применение метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов.....	40
3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	47
3.1	Олигомерные метакрилоксипропилсилсесквиоксаны (ОМССО) в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для полиметилметакрилата.....	47
3.2	Ацидогидролитическая (со)поликонденсация функциональных триалкоксисиланов.....	51
3.2.1	Ацидогидролитическая сополиконденсация γ -метакрилоксипропил- триметоксисилана (А-174) и фенилтриметоксисилана (ФТМС).....	52
3.2.2	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и метилтриметоксисилана.....	58
3.2.3	Синтез олигоорганосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией А-174 под действием муравьиной кислоты.....	60
3.3	Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде метакриловых мономеров.....	67
3.3.1	Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде метилметакрилата (ММА).....	68
3.3.2	Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде бисметакрилатов.....	75
3.4	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде метакриловых мономеров.....	80
3.4.1	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде метилметакрилата.....	80
3.4.2	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов.....	88

3.5	Стоматологические композиции, модифицированные олигомерными метакрилоксипропилсилсесквиоксанами.....	96
4	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	100
4.1	Характеристика исходных соединений.....	100
4.2	Методики синтезов.....	102
4.2.1	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС.....	102
4.2.2	Ацидогидролитическая сополиконденсация метилтриметоксисилана и А-174.....	102
4.2.3	Ацидогидролитическая соликонденсация А-174 под действием муравьиной кислоты.....	103
4.2.4	Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде ММА.....	103
4.2.5	Получение олигосилсесквиоксана на основе А-174 в смеси бисметакрилатов.....	104
4.2.6	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в ММА.....	104
4.2.7	Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов.....	105
4.2.8	Получение полиметилметакрилата.....	105
4.3	Методы исследования полученных олигомеров.....	106
4.3.1	Спектральные методы.....	106
4.3.2	Гель-проникающая хроматография.....	106
4.3.3	Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия MALDI –TOF.....	107
4.3.4	Определение молекулярной массы.....	107
4.4	Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций (по ГОСТ Р 51202-98).....	107
5	ВЫВОДЫ.....	113
6	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	115
7	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	117

1 ВВЕДЕНИЕ

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

Исследование свойств модифицированных метакрилатсодержащими силсесквиоксанами (МССО) полимерных композиций, в свою очередь, имеет большую практическую ценность в различных областях их применения, в частности, практической стоматологии.

Наноструктурные добавки олигосилоксанов улучшают свойства различных полимеров, однако основными композициями для модификации являются метакрилатсодержащие. Введение МССО в метакриловые композиции сопряжено с технологическими сложностями равномерного распределения модификатора в среде метакрилатов ввиду термодинамической неустойчивости таких смесей. Эта проблема может быть решена формированием силсесквиоксановых структур непосредственно в среде метакриловых мономеров. Одним из основных методов получения функциональных олигосилсесквиоксанов является ацидогидролитическая поликонденсация, поэтому её проведение в среде метакрилатов представляет большой интерес.

Интересными с практической и научной точки зрения являются функциональные силсесквиоксаны, способные легко совмещаться с полимерными и биологическими системами и поверхностями.

Наиболее перспективным методом синтеза олигосилсесквиоксанов является ацидогидролитическая поликонденсация, обладающая рядом таких преимуществ как возможность проведения реакции без растворителя, высокая скорость, простой способ очистки целевых продуктов, регулирование структуры образующихся продуктов.

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.

Метакриловые полимеры и композиции на их основе являются интересными в

научном отношении и важными в практическом плане в связи с возможностями их использования в различных отраслях техники и медицины. Так современные триплексные безосколочные стекла на основе акриловых форполимеров постепенно приходят на смену классическим пленочным триплексам. Неоценимую роль играют (мет)акриловые полимерные композиции в стоматологии, в частности, при изготовлении конструкционных материалов для протезов, мостов и, особенно, пломбировочных материалов.

Ранее на кафедре химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ЗАО «ВладМиВа» (г. Белгород) методом гидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) были синтезированы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны (ОМССО). Установлена высокая эффективность ОМССО в качестве модификаторов-добавок для стоматологических пломбировочных композиций, существенно улучшающих механические и физико-химические свойства указанных материалов, и начато их опытно-промышленное производство на опытном заводе ЗАО «ВладМиВа».

В связи с увеличивающимся объемом выпуска ОМССО стала актуальной задача совершенствования технологии их производства и расширения областей использования.

Целью настоящей диссертации явилась разработка метода синтеза ОМССО ацидогидролитической поликонденсацией мономера А-174, исключающего использование воды в процессе и позволяющего сохранить необходимые строение и состав образующихся олигомеров, а также уменьшающего многостадийность процесса.

В соответствии с поставленной целью решали следующие **задачи**:

- выявление оптимальных условий ацидолиза мономера А-174 в среде метакриловых мономеров;
- установление состава и строения образующихся ОМССО и сопоставление указанных параметров с таковыми для олигомеров, образующихся при ацидолизе в массе;

– установление эффективности полученных ОМССО в качестве модификаторов стоматологических полимерных композиций, а также в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для (мет)акриловых полимеров.

Научная новизна. Установлена возможность осуществления ацидогидролитической поликонденсации органотриметоксисиланов в среде метакриловых мономеров и показана идентичность образующихся при этом олигомеров с олигомерами, синтезируемыми гидролитической или ацидогидролитической поликонденсацией указанных силанов в массе.

Получены и с использованием ЯМР ^{29}Si спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии охарактеризованы как однородные так и смешанные метакрилоксипропил- и фенилсилсесквиоксаны.

Показана эффективность использования синтезированных в среде метакриловых мономеров метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в качестве модификаторов промышленных стоматологических пломбирочных материалов, способствующих существенному улучшению физико-химических характеристик последних.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическая значимость диссертации состоит в разработке методики расчета распределения метакрилатсодержащих и фенильных радикалов в смешанных олигоорганосилсесквиоксанах на основании данных лазерной масс-спектрометрии. Ацидогидролитический метод синтеза ОМССО в среде метакриловых мономеров рекомендован для производства ОМССО на опытном заводе ЗАО «ВладМиВа» как более простой и технологичный. Синтезированные ОМССО также рекомендованы в качестве сшивающих агентов для акриловых форполимерных систем, используемых при изготовлении триплексных стекол.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использованы следующие методы исследований: ^1H и ^{29}Si ЯМР спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, гель-проникающая хроматография. Оценка

физико-механических характеристик модифицированных метакрилатсодержащими олигосилсесквиоксанами наполненных композиций проведена в соответствии с ГОСТ 51202-98.

Положения, выносимые на защиту:

- синтез метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов методом ацидогидролитической (со)поликонденсации в среде метакриловых мономеров;
- влияние добавок метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов на молекулярно-массовые характеристики суспензионного полиметилметакрилата;
- результаты исследований метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов, полученных в среде бисметакрилатов, в качестве модификаторов стандартной стоматологической пломбировочной композиции.

Степень достоверности и апробация результатов. Отдельные результаты работы были доложены на XXIX международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015» (Москва, Россия, 2015).

По результатам работы опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и тезисы 1 доклада на научной конференции.

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1 Олиго- и полиорганосилсесквиоксаны

Олиго- и полиорганосилоксаны широко используются в различных областях народного хозяйства. Их применение обусловлено редким сочетанием отличных химических, механических и физических свойств, имеющих место благодаря наличию органо-неорганических фрагментов в их структуре. Олиго- и полиорганосилоксаны отличаются высокой термостойкостью, морозостойкостью, устойчивостью к воздействию атмосферных явлений и, как правило, отсутствием токсичности по отношению к живым тканям организма, что способствует их широкому применению в медицине. Интересными с практической и научной точки зрения являются функциональные силсесквиоксаны, способные легко совмещаться с полимерными и биологическими системами и поверхностями.

Силсесквиоксанные фрагменты могут формировать различные структуры: случайные, лестничные, клеткоподобные и др. (рисунок 1). Большой практический интерес представляют именно клеткоподобные (каркасные) структуры, которые чаще всего содержат восемь, десять или двенадцать атомов кремния, находящиеся в вершинах этих структур [1].

Олигоорганосилсесквиоксаны (ОССО) обычно содержат различные комбинации неактивных и/или реактивных заместителей. При наличии соответствующих функциональных групп ОССО могут быть легко введены и химически связаны с полимерной матрицей посредством полимеризационных процессов, сшивания, поверхностной модификации и других превращений [2, 3]. При отсутствии реактивных групп в структуре ОССО полимеры могут быть модифицированы простым смешением компонентов [4].

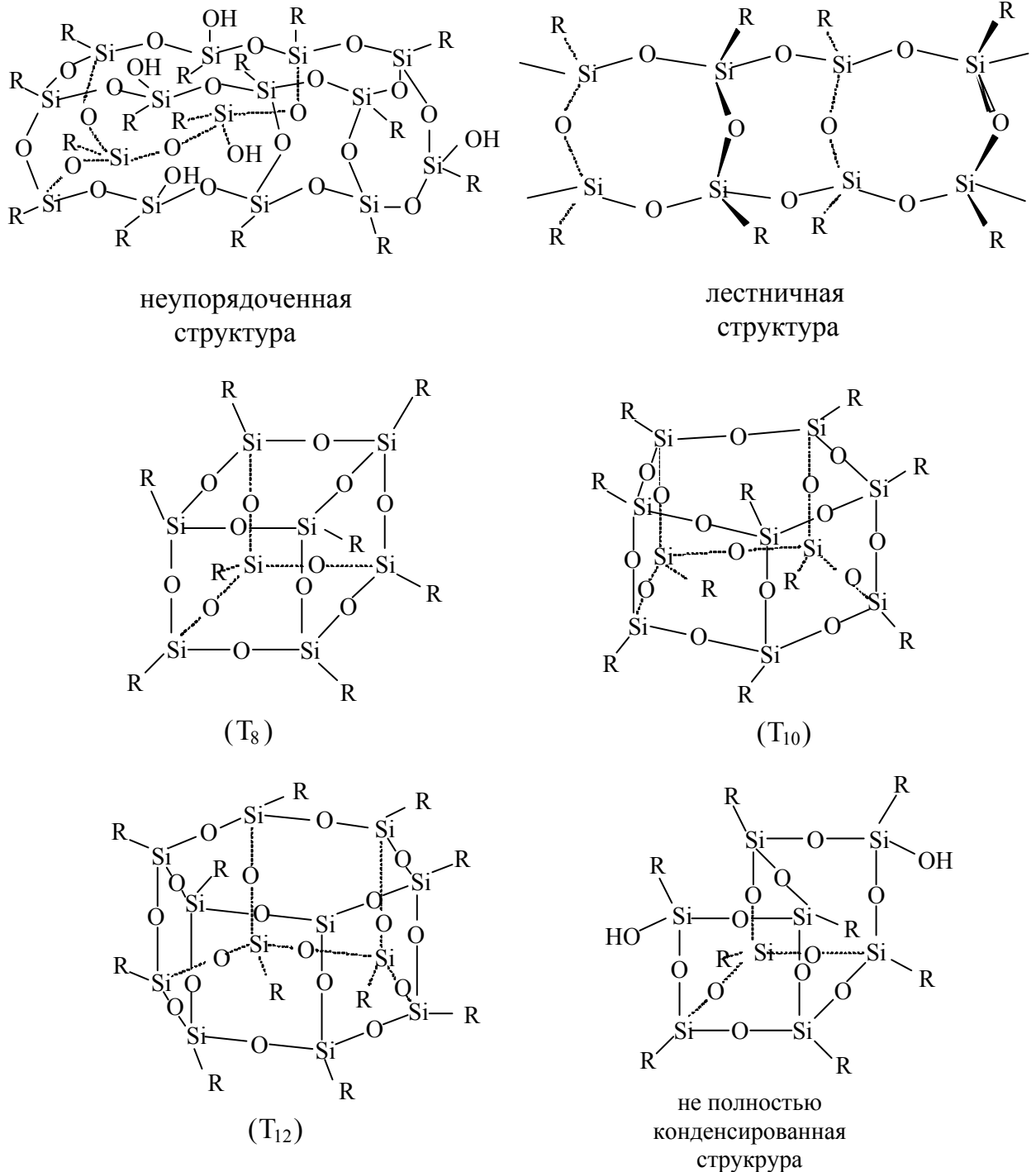


Рисунок 1 – Различные структуры силсесквиоксанов

Химическое связывание ОССО с полимерной матрицей может приводить к кардинальному улучшению свойств полимерного материала, которые обычно характеризуются увеличением интервала температур эксплуатации, стойкостью к термоокислительной деструкции, улучшением механических свойств, возможности переработки полимеров из расплава и огнестойкостью [4, 5]. В отличие от традиционных органических соединений, ОССО не образуют

летучих органических соединений при их использовании, не имеют запаха и не наносят ущерба окружающей среде.

2.2 Методы синтеза олигосилсесквиоксанов

Обзор Воронкова и сотр., опубликованный в 1982 г. описывает методы синтеза олигоорганосилоксанов [6]. Feher с сотр. представили обзор методов синтеза ОССО в 2000 г. [7]. Недавние исследования в химии кубических полиэдральных олигосилсесквиоксанов рассмотрены в научном обзоре [8]. В литературе представлено большое число реакций, приводящих к образованию ОССО и их производных [9–12]. Эти реакции можно условно разделить на две основные группы в зависимости от структуры исходных реагентов. Первая группа включает реакции, приводящие к образованию новых Si–O–Si связей с постепенным формированием полиэдральных каркасных структур. Эти процессы являются многостадийными и приводят к образованию полимеров и/или олигомеров, включающих ОССО и их производные. Исходными веществами в данном случае являются мономеры типа $XSiY_3$, где X – химически стабильный заместитель (CH_3 , Ph, винил и т.д.), Y – реакционноспособная группа (Cl, OH, OR или $O-(O)CCH_3$).



К первой группе относится гидролитическая поликонденсация (ГПК) триалкоксисиланов – традиционный метод синтеза олигосилсесквиоксанов с общей формулой $(RSiO_{1.5})_n$, где R может представлять собой атом водорода, алкильную, алкиленовую, арильную и другие органические функциональные группы [13, 14].

Кроме того, эффективными методами синтеза ОССО являются алкоголиз органоацетоксисиланов [15, 16] и, в большей степени, ацидолиз органоалкоксисиланов [17–25]. Отличительной особенностью этих методов является протекание поликонденсационных процессов под действием воды, образующейся при взаимодействии кислоты и спирта.

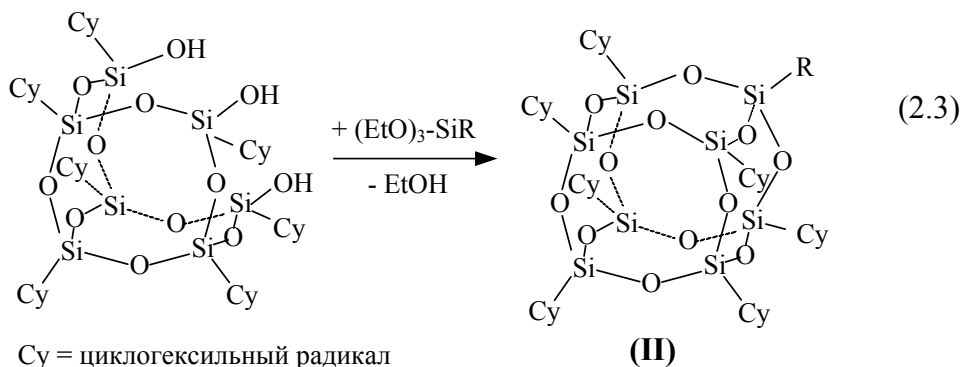
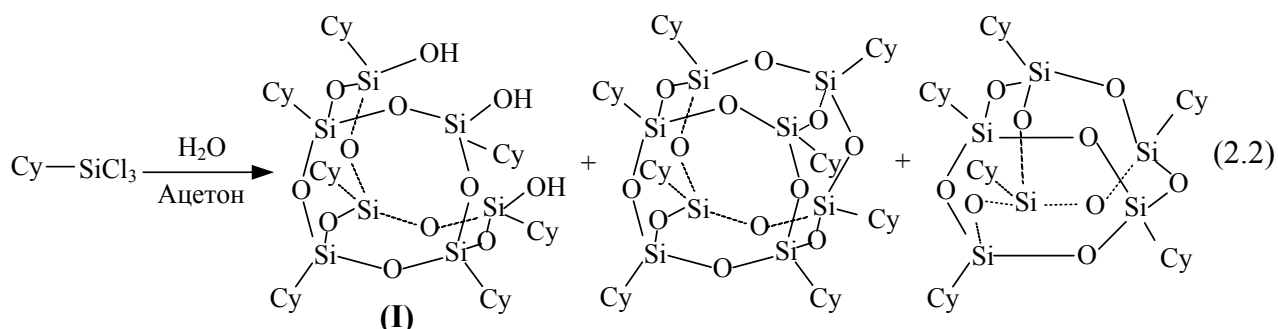
Во второй группе реакций ОССО могут быть получены из линейных, циклических или полициклических силоксанов, являющимися продуктами гидролиза $XSiY_3$ -мономеров. Эти реакции включают модификацию заместителей у атома кремния без участия Si–O связей. По мере роста интереса к ОССО производным, были предприняты попытки синтезировать ОССО и с реакционноспособными, и инертными заместителями. Компанией Hybrid Plastics Co. (США) на основе каркасных структур $(RSiO_{1.5})_n$ ($n = 8, 10, 12$ и более) были получены ОССО с различными функциональными группами: метилольными, фенольными, алкоксисилановыми, хлорсилановыми, эпоксидными, эфирными, фторалкильными, галоидными, изоцианатными, (мет)акрилатными, (цикло)алкильными, нитрильными, норборнильными, фосфиновыми, силановыми, силанольными, винилбензольными. Большинство из перечисленных функциональных групп может быть использовано в (со)полимеризационных или (со)поликонденсационных процессах. В свою очередь, с помощью нереакционноспособных групп можно варьировать растворимость и совместимость наноструктурированных ОССО полимерных материалов, биологических систем или поверхностей [26–28].

2.2.1 Гидролитическая поликонденсация трифункциональных органосиланов

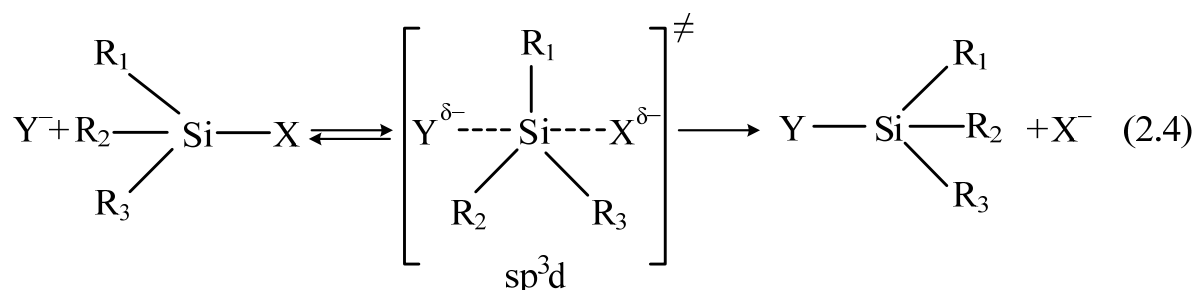
Как правило, гидролитическая поликонденсация трихлор- или триалкоксисиланов (см. схему 2.1) приводит к образованию значительной доли частично конденсированных структур. Например, в работе [29] гидролитической поликонденсацией циклогексилтрихлорсилана образуется 45% гептамерного силоксана, содержащего три Si–OH группы (соединение I). Эти группы затем могут быть использованы в реакции с функциональными триэтоксисиланами $RSi(OEt)_3$, формируя полностью конденсированную структуру (II), где в качестве R может выступать атом водорода, хлора, гидроксильная, нитрильная, аминная, изоцианатная, винилбензольная, алкильная, акриловая, эпоксидная, норборнильная, бисфенольная,

хлорангидринная, спиртовая или кислотная группы [26, 30–33]. Полученные таким образом мофункциональные ОССО далее используются в соответствующих процессах получения наноструктурированных полимеров и композитов.

При гидролитической или ацидогидролитической поликонденсации органотриалкоксисиланов в зависимости от условий массовая доля частично конденсированных структур может приближаться к 100 % [29].



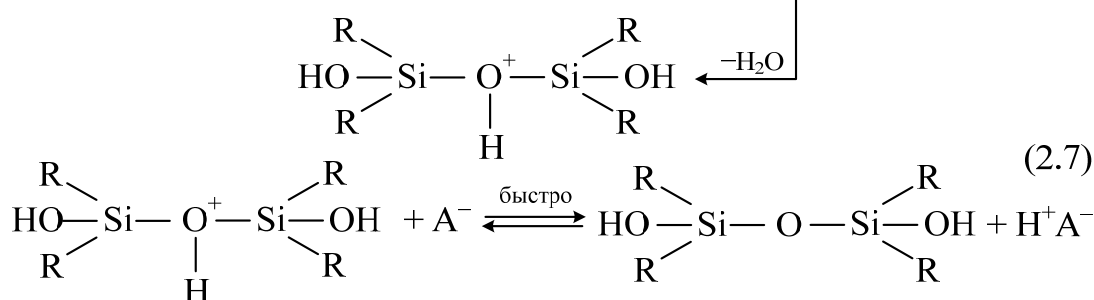
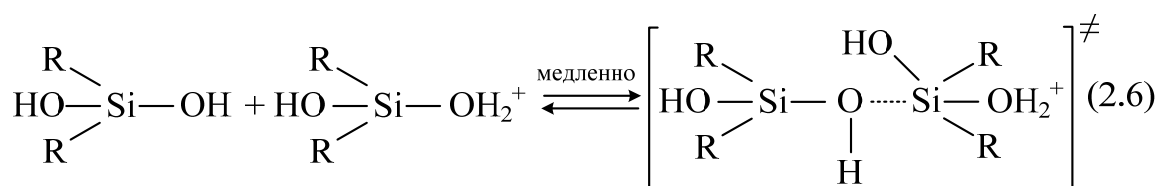
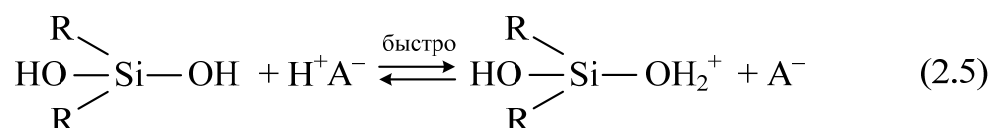
Первая стадия процесса гидролитической поликонденсации – гидролиз органосиланов – протекает по механизму S_{N2-Si} [34], во многом подобному механизму S_{N2} , характерному для химии углерода:



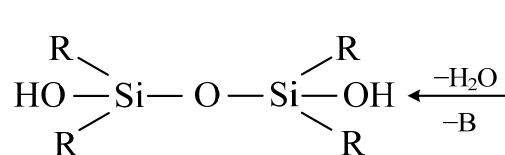
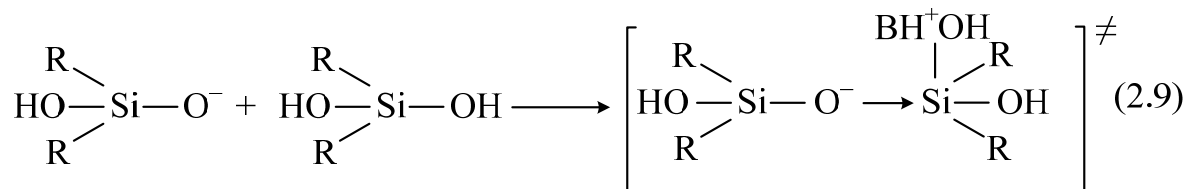
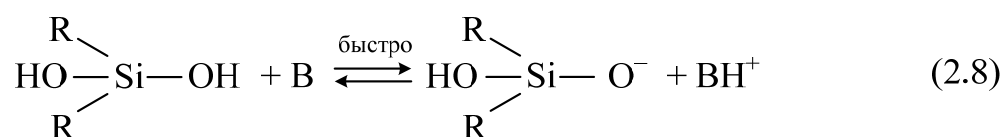
Механизм конденсации силанолов, в свою очередь, изучали достаточно широко, в частности, в [35] представлен механизм конденсации на примере $R_2Si(OH)_2$. Изучение кинетики поликонденсации диорганосиландиолов затруднено большими различиями в реакционной способности мономера и образующихся олигомеров, а также протеканием побочных процессов

циклизации. При поликонденсации в среде органических спиртов процесс осложняется реакциями этерификации $R_2Si(OH)_2$ и алкоголиза олигосилоксанов. Кроме того, в ходе конденсации изменяются свойства среды вследствие уменьшения концентрации полярных молекул мономера и увеличения концентрации полярных молекул воды.

Механизм конденсации силанольных групп в присутствии катализаторов кислотного характера представлен на схеме [35]:



Механизм основного катализа сводится к следующей схеме [35]:



С точки зрения образования силоксанов с большей молекулярной массой более эффективен щелочной катализ. Кислотный катализ способствует образованию циклических силоксанов.

Особый интерес вызывают OCCO типа $(\text{RSiO}_{1.5})_n$, где $n = 8, 10, 12, 14$ или 16. Гидролитическая поликонденсация трифункциональных мономеров типа XSiY_3 приводит к образованию сшитых трехмерных сеток и лестничных силесквиоксанов. Однако, в разбавленных растворах силанов могут быть получены соответствующие конденсированные полициclosилоксаны и их производные. Несколько примеров синтеза различных OCCO методом ГПК представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Гидролитическая поликонденсация трифункциональных триалкосиланов XSiY_3 [36].

X	n	Y	Растворитель	Катализ	Выход, %
H	8	OCH ₃	циклогексан	HCl+CH ₃ COOH	13
H	10,12,14,16	Cl	бензол	H ₂ SO ₄ + SO ₃	15-35
CH ₃	6	OC ₂ H ₅	бензол	HCl	-
CH ₃	8	Cl	метанол	HCl	37
CH ₃	10,12	OC ₂ H ₅	бензол	KOH	-
C ₂ H ₅	6	OC ₂ H ₅	бензол	HCl	-
C ₂ H ₅	8	Cl	метанол	HCl	37
C ₂ H ₅	10	Cl	бутанол	HCl	16
c-C ₅ H ₁₁	6	Cl	ацетон	HCl	7
c-C ₅ H ₁₁	8	OCH ₃	нитробензол	OH	-
CH=CH ₂	8	OCH ₃	метанол	HCl	20
CH=CH ₂	10	OCH ₃	бутанол	HCl	-
C ₆ H ₅	8	OC ₂ H ₅	бензол	PhCH ₂ (CH ₃)NOH	88
C ₆ H ₅	10	OC ₂ H ₅	тетрагидрофуран	Me ₄ NOH	-
C ₆ H ₅	10, 22, 24	OC ₂ H ₅	тетрагидрофуран	Me ₄ NOH	-

Так, ОССО $(\text{HSiO}_{1.5})_n$ получены гидролизом HSiCl_3 в растворе бензола в присутствии олеума [9]. Гидролиз триметоксисилана, проведенный в системе циклогексан – уксусная кислота в присутствии HCl , приводит к образованию структуры T_8 с довольно низким выходом 13 %.

Механизмы гидролиза и конденсации γ -метакрилоксипропил-триметоксисилана (А-174) были подробно исследованы с помощью ^{13}C и ^{29}Si ЯМР спектроскопии в работе [37].

На скорость реакции, степень олигомеризации и выход полиэдральных силсесквиоксанов в реакциях ГПК трифункциональных алкоксисиланов помимо типа катализатора значительное влияние оказывают следующие факторы [6]:

- концентрация мономера в растворителе;
- природа растворителя;
- природа органического заместителя и уходящей группы;
- температура реакции;
- количество и скорость добавления воды;
- растворимость образующихся олигомеров в реакционной смеси.

Например, ОССО с $n = 4$ и 6 могут быть получены только в неполярных или слабополярных растворителях при температурах от 0 до 20 °С. Октафенилсилсесквиоксан $(\text{PhSiO}_{1.5})_8$ с наибольшим выходом образуется в бензоле, нитробензоле, бензиловом спирте, пиридине или диметакриловом эфире этиленгликоля при высоких температурах (~ 100 °С) [6].

Вообще, теоретически органотриалкоксисиланы в поликонденсационных процессах должны образовывать сетчатые полимеры с высокой степенью сшивки [38]. Однако, важную роль при формировании силоксановых связей играют реакции циклизации, приводящие к образованию растворимых кристаллических полиэдральных олигомеров [6], аморфных олигомеров и полимеров. В значительном числе научных работ авторы указывают на

образование гелей в реакциях с метил- и винилтриалкоксисиланами [39, 40]. Некоторые данные об образовании гелей упоминаются для гидрид- [41–43], гексадецил- и октадецилтриалкоксисиланов [44]. Гидролитическую поликонденсацию трифункциональных алкоксисиланов проводят, как правило, из расчета 1,5 молей воды на 1 моль силана. Большое количество воды ускоряет процесс гидролиза и увеличивает полярность реакционного раствора, что не всегда является благоприятным, как, например, в случае с неполярными полисилсесквиоксанами. ГПК фенил-, бензил- и фенилэтилтриалкоксисиланов в присутствии 3 и 6 молей воды на 1 моль силана в условиях кислотного или основного катализа не приводит к образованию гелей, так как в данном случае избыток воды является причиной фазового разделения реакционной смеси. Чтобы избежать фазового разделения в работе [45] была проведена ГПК винил-, фенил-, этил-, н-бутил-, н-гексил- и децилтриэтоксисиланов с 3 молями безводной муравьиной кислоты без растворителей. Авторы отмечают, что в данных условиях не происходит образование нерастворимых гелей, а скорость процесса превышает скорость традиционной ГПК в присутствии кислотных или основных катализаторов на два порядка.

Стерический фактор заместителя у атома кремния оказывает значительное влияние на скорость ГПК. Объемистые заместители замедляют процесс ГПК, мономеры $\text{RSi}(\text{OAlk})_3$ с небольшими по объему заместителями, где $\text{R} = \text{H}$, метил и этил легко гидролизуются, конденсируются и склонны к образованию сшитых трехмерных сеток по сравнению с мономерами с более объемистыми группами ($\text{R} =$ изопропил, изобутил, циклогексил, трет-бутил). Osterholtz и Pohl [46] указали на то, что скорость гидролиза в присутствии кислотного/основного катализатора и конденсации в присутствии кислоты уменьшается по мере роста длины цепи в ряду от метильной до пропильной группы. В свою очередь, в случае трет-бутилтриалкоксисиланов поликонденсационные процессы протекают до низких степеней завершенности реакций, а в качестве одного из продуктов реакции выступает мономерный трет-бутилсилантриол. Однако, необходимо различать влияние стерического

фактора и фазового разделения реакционной смеси в результате ГПК, так как последнее приводит к выпадению олигомеров и полимеров в отдельную фракцию и, таким образом, не позволяет достигнуть высоких степеней завершенности реакции.

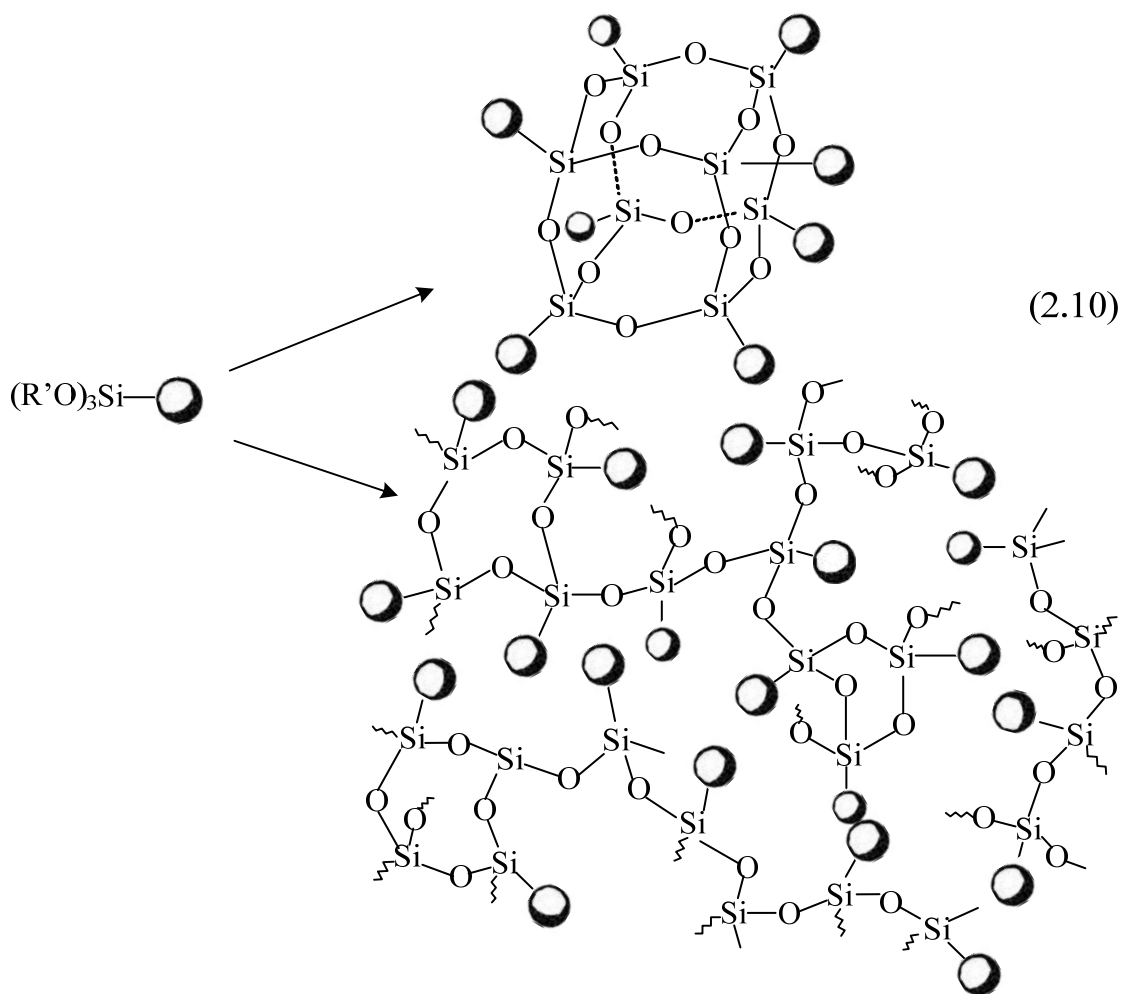
Гидрид-функциональные силсесквиоксаны представляют интерес вследствие наличия реакционноспособной функциональной группы, участвующей в реакциях со щелочами, непредельными соединениями (гидросилилирование алкенов, алкинов) и радикальных процессах. Таким образом, ГПК гидридтриалкоксисиланов нецелесообразно проводить в условиях щелочного катализа, так как в этом случае гидридные группы взаимодействуют с гидроксид-анионом, образуя силикагель и газообразный водород. С другой стороны, эти мономеры быстро конденсируются с выделением теплоты в кислых или нейтральных условиях, образуя нерастворимый монолитный гель.

Триметоксисиланы легко образуют гели по сравнению с триэтоксисиланами. Гидридтриалкоксисилановые мономеры являются единственной группой мономеров, которые дают прозрачные гели с оптической прозрачностью, сравнимой с силикагелями, полученными из тетраалкоксисиланов.

Содержание гидридных групп в образующихся ксерогелях возрастает с уменьшением pH в процессе ГПК. Гели, полученные в кислых условиях в 1 М растворе мономера в этаноле, имеют полисилсесквиоксановую структуру. При более высоких концентрациях в нейтральных условиях ГПК гели образуются относительно быстро по сравнению со скоростью гидролиза Si–H групп. В присутствии NaOH гидролиз Si–H групп происходит быстро и количественно. Таким образом, высокие значения pH и длительное время процесса ГПК гидридтриалкоксисиланов могут приводить к значительному снижению количества Si–H групп в образующемся продукте.

Метилтриметокси- и метилтриэтоксисиланы в условиях кислотного и основного катализа образуют гели. В зависимости от концентрации

метилтриметоксисилана в воде при кислотном гидролизе образуются смеси смолообразных и кристаллических продуктов (1,0 М раствор мономера, здесь и ниже представлена концентрация триалкоксисилана в этаноле) или непрозрачных гелей белого цвета (5,9 М раствор мономера). В основных условиях, прозрачные с желтым оттенком гели образуются в течение 24 ч при 1,0 М и после 5 дней при 0,8 М концентрациях мономера соответственно.



Замена метильных групп в алкоксисиланах на этильные приводит к значительному снижению степени завершенности конденсации. Этилтриметоксисилан образует гели только после 8 дней гидролиза в присутствии NaOH и 2,0 М концентрации мономера. Эти гели формируются из суспензии белого цвета и после сушки представляют собой белые нерастворимые в органических растворителях и воде вещества. Этилтриметоксисилан не образует гелей ни при каких условиях. Также образование гелей не зафиксировано для н-пропил-, н-бутил- и более

объемистых – изобутил-, изопропил-, циклогексил-, трет-бутилтриалкоксисиланов. Даже в реакциях указанных выше мономеров без растворителя с водными растворами кислот или оснований образуются олигомерные и полимерные продукты, причем процесс сопровождается фазовым разделением реакционной смеси с выпадением масла, смолы либо осадка без образования сшитых полимеров. Эти продукты растворимы в большинстве неполярных органических растворителей и в разбавленных растворах спиртов. В некоторых случаях ($R = Me, Et, \text{изопропил}, \text{изобутил}$) образуются индивидуальные полиэдральные олигосилсесквиоксаны [47], в частности, из изобутилтриэтоксисилана получен, выделен с высоким выходом и охарактеризован кубический октамер (T_8). Однако, выходы кристаллических продуктов обычно составляют менее 10 %, что существенно ниже, чем для продуктов ГПК в растворе.

В случае трет-бутилтриалкоксисиланов удается добиться лишь полного гидролиза алкоксигрупп, в то время как конденсация затруднена и даже не полностью конденсированные олигомеры образуются очень медленно.

С ростом длины цепи в алкильных заместителях вероятность образования нерастворимых силсесквиоксанов уменьшается, такие силаны менее склонны к образованию гелей. Низкая способность этилсодержащих мономеров и неспособность н-пропил-, н-бутил-, н-гексил-, н-октил-, н-децил-, н-додецил- и тридекафтор-1,1,2,2-тетрагидрооктилсодержащих мономеров образовывать гели является скорее физическим феноменом, чем результатом химической неактивности. Практически во всех случаях было зафиксировано выделение в отдельную фазу масла, смолы или осадка из соответствующих спиртовых растворов. Даже проведение ацидолиза триалкоксисиланов в безводной муравьиной кислоте приводит к фазовому разделению реакционной смеси. Однако, в случае более длинных алкильных групп (гексадецильных или октадецильных) прослеживается образование гелеобразных продуктов, вероятно благодаря супрамолекулярной организации длинноцепочечных алкильных групп [44]. Гексадецил- и октадецилтриметоксисиланы также

образуют непрозрачные белые гелеобразные продукты в кислотных, нейтральных или основных условиях среды. Их формированию при этом предшествует выпадение в отдельную фазу коллоидных частиц, а в работе [44] авторы указывают на наличие в них ламелярных структур. Однако эти гелеобразные продукты имеют температуру плавления между 46 и 61 °С для гексадецилсилсесквиоксана и 55–75 °С для октадецилсилсесквиоксанов. Эти результаты указывают на то, что фазовое разделение влечет за собой образование коллоидных частиц, как в случае с более короткими алкилсодержащими мономерами, однако влияние длинноцепочечных заместителей способствует лишь нековалентному взаимодействию между коллоидными частицами.

Арилсодержащие заместители (фенильные, бензильные и фенилэтильные) также образуют растворимые смолоподобные олигомеры с молекулярной массой до 10000. Даже при нагревании до 200 °С молекулярные массы (M_w) олигомеров не превышают 20000. В отличие от алкилзамещенных олигомеров и полимеров можно получать арилсодержащие полисилсесквиоксаны с температурой стеклования выше комнатной температуры. Низкомолекулярные фенил-, бензил- и фенилэтилсилсесквиоксаны, полученные методом ГПК и высушенные без нагревания имеют температуру стеклования ниже – 25 °С. Нагрев указанных полимеров до 100 – 200 °С значительно повышает температуру стеклования до 20 °С и выше. Более высокомолекулярные фенилсилсесквиоксаны имеют температуры стеклования от 45 до 76 °С, полибензилсилсесквиоксаны – от 4 до 40 °С, полифенилэтилсилсесквиоксаны – минус 10 °С и ниже. Полисилсесквиоксаны, полученные ГПК в присутствии оснований имеют на 20 °С более высокие $T_{ст}$ по сравнению с продуктами, полученными в присутствии кислот.

В отличие от арилсодержащих мономеров, винилсодержащие мономеры в процессах ГПК образуют монолитные полисилсесквиоксановые гели. ГПК триметоксивинилсилана в присутствии каталитических количеств NaOH при 0,6 М концентрации мономера в растворителе и выше могут быть получены

гели белого цвета. В присутствии каталитических количеств кислот образуются губкоподобные непрозрачные гели в реакциях без использования растворителя и смолы и кристаллические вещества при низких концентрациях мономера в растворе. В присутствии HCl ГПК триалкоксивинилсиланов протекает с выделением теплоты и во многих случаях реакционная смесь разогревается до кипения растворителя при смешении. Триэтоксивинилсилан образует прозрачные гели при 4,2 М концентрации мономера в растворе. В нейтральных условиях образование гелей не зафиксировано. В основных условиях были получены непрозрачные белые гели при концентрации мономера в растворителе 0,8 М и выше.

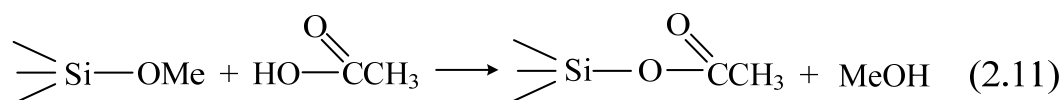
Большинство органофункциональных триалкоксисиланов в реакциях ГПК образует масла и полимерные продукты. Наличие гелей отмечено для хлорметилтриалкоксисиланов и хлорметилфенилтриметоксисиланов. Хлорметильные группы также могут участвовать в реакциях нуклеофильного замещения гидроксид-ионами в условиях основного катализа.

В обзоре Vaneу с сотр. [1] представлены синтез, свойства и структуры различных силсесквиоксанов, в том числе полимеров с лестничной структурой, таких как полифенилсилсесквиоксаны [48–55], полиметилсилсесквиоксаны [56–60] и полигидридсилсесквиоксаны [9]. Лестничные полифенилсилсесквиоксаны обладают исключительной термической стабильностью и показывают стойкость к окислению даже при температуре, превышающей 500°C. Лестничные полисилсесквиоксаны также обладают хорошими теплоизоляционными свойствами и высокой проницаемостью газа.

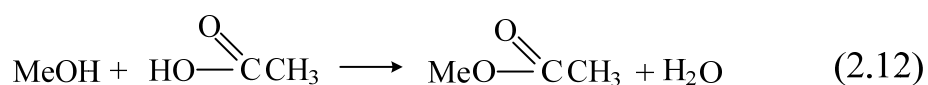
Методы и подходы к синтезу различных ОССО довольно подробно описаны в обзоре Feher с сотр. [7]. В обзоре Ли и сотр. [52] рассмотрен синтез как монофункциональных, так и полифункциональных мономерных и полимерных ОССО.

2.2.2 Ацидогидролитическая поликонденсация триалкоксисиланов

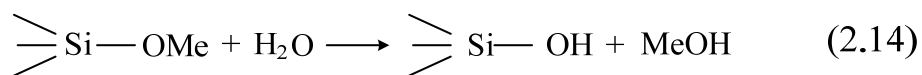
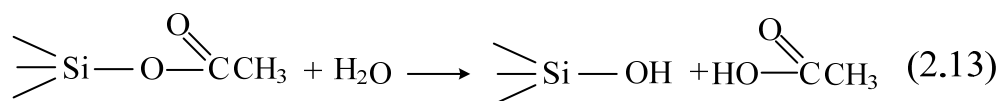
Реакция ацидогидролитической поликонденсации (АГПК) органоалкоксисиланов с органическими кислотами является эффективным методом синтеза органосилоксанов различного состава и строения. Особенностью данного процесса является образование силоксановой связи при взаимодействии силанольных групп, в свою очередь образующихся при ацидолизе алкоксигрупп. При этом процесс протекает в гомогенных условиях и, как правило, в присутствии каталитических количеств сильной неорганической кислоты. На первой стадии реакции уксусная кислота замещает метоксигруппу в молекуле силана с выделением метанола:



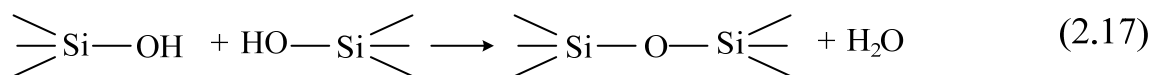
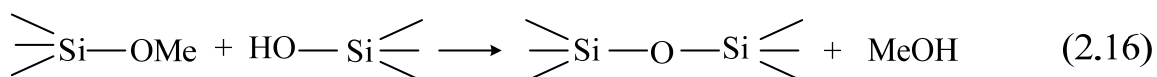
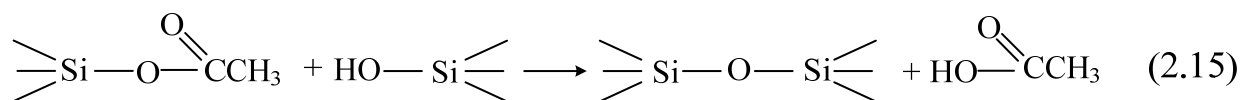
Выделившийся при этом метанол может, в свою очередь, вступить в реакцию с уксусной кислотой:



Присутствие каталитических количеств неорганических кислот, например, соляной кислоты, ускоряет процесс этерификации. Далее молекула воды может атаковать образующийся на первой стадии ацетоксисилан или исходный метоксисилан:



Образующиеся в реакциях с водой уксусная кислота и метанол могут также участвовать в реакциях с образованием эфира по реакции 2.12. Формирование силоксановых связей происходит в результате гетеролитической конденсации ацетокси- или метоксисилана с силанолом (реакции 2.15 и 2.16) либо гомолитической конденсации двух молекул силанолов (реакция 2.17):



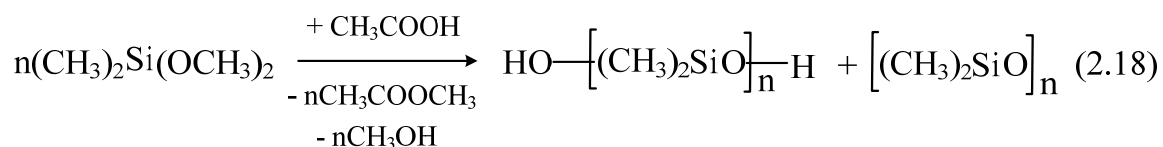
Кинетика реакции ацидогидролитической поликонденсации и влияние различных факторов на скорость процесса тетрафункциональных алкоксисиланов были изучены в работе [45]. Автор отмечает высокую скорость образования гелей из тетраэтоксисилана в присутствии муравьиной кислоты (выше на 2–3 порядка) по сравнению со скоростью его конденсации в системе вода/этанол с 0.01 М концентрацией соляной кислоты в качестве катализатора. Наличие умеренных количеств воды в карбоновых кислотах (по крайней мере до 10 масс. % воды в кислоте) не оказывает существенного влияния на скорость АГПК. При этом время образования геля увеличивается в ряду кислот в соответствии с ростом их рКа. Наибольшие скорости гелеобразования зафиксированы для трифторуксусной (рКа = 0,23), дихлоруксусной (рКа = 1,29) и муравьиной (рКа = 3,75). В присутствии более слабых кислот с рКа > 4,0 (рКа для акриловой кислоты – 4,25, уксусной – 4,75) скорость процесса снижается по крайней мере на 2 порядка.

Интересно, что в работе [61] в реакциях АГПК в присутствии карбоновых кислот отмечается более быстрое образование гелей именно для уксусной кислоты, в связи с чем, было сделано предположение о специфической каталитической функции этой кислоты. Однако, в работе [62] показано, что скорости гелеобразования хорошо коррелируют со значениями рН в этих системах. В свою очередь, в работе [63] время гелеобразования для муравьиной кислоты в два раза больше, чем в случае уксусной при той же концентрации в системе.

При взаимодействии органоалкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты было найдено, что процесс может протекать с полной конверсией алкоксильных групп в составе полифункциональных олигомеров

или их смесей [64]. При этом уксусную кислоту использовали в качестве активной среды. Принципиальное отличие активной среды от обычных органических растворителей заключается в том, что она не только растворяет исходные реагенты и образующиеся продукты реакции, но и является сореагентом. Таким образом, как указывают авторы [64, 65], использование избытка безводной уксусной кислоты в реакции с органоалкоксисиланами может являться эффективным и универсальным способом проведения гидролитической поликонденсации, в котором обеспечивается полная гомогенность реакционной массы, достигается количественная конверсия алкоксильных групп, нивелируются различия в реакционной способности используемых органоалкоксисиланов.

Анализ полимерных продуктов реакции диметилдиметоксисилана с безводной уксусной кислотой с помощью методов ГПХ, ГЖХ, ^1H ЯМР и ИК-спектроскопии показал, что при полной конверсии метоксисилильных групп в результате реакции образуется смесь силоксановых низкомолекулярных циклических и линейных олигомеров с концевыми гидроксильными группами [64]:

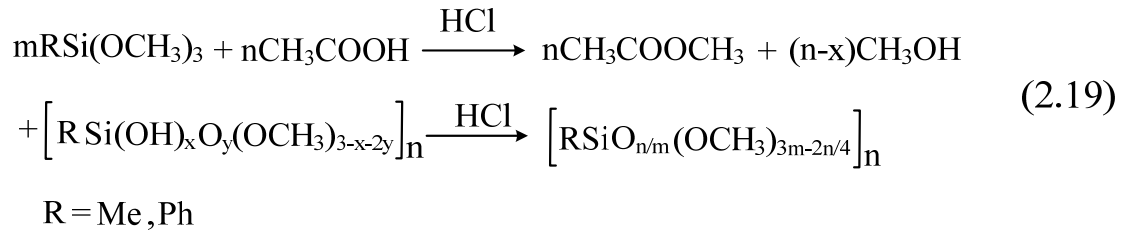


Также авторы отмечали, что замена мономеров на диметилдиалкоксисиланы с этокси- и бутоксисилильными группами не оказывает существенного влияния на состав и структуру образующихся продуктов. А при переходе к алкоксисиланам с функциональностью выше двух взаимодействием метилтриметокси- и метилтриэтоксисиланов с уксусной кислотой были получены высокомолекулярные полиметилсилсесквиоксаны с высоким содержанием гидроксильных групп. При этом тип алкоксигруппы (метокси-, этокси-) не оказывал существенного влияния на состав продуктов.

В [66] методом гидролитической поликонденсации алкоксисиланов в активной среде получены MQ-сополимеры с метильными и метилфенильными

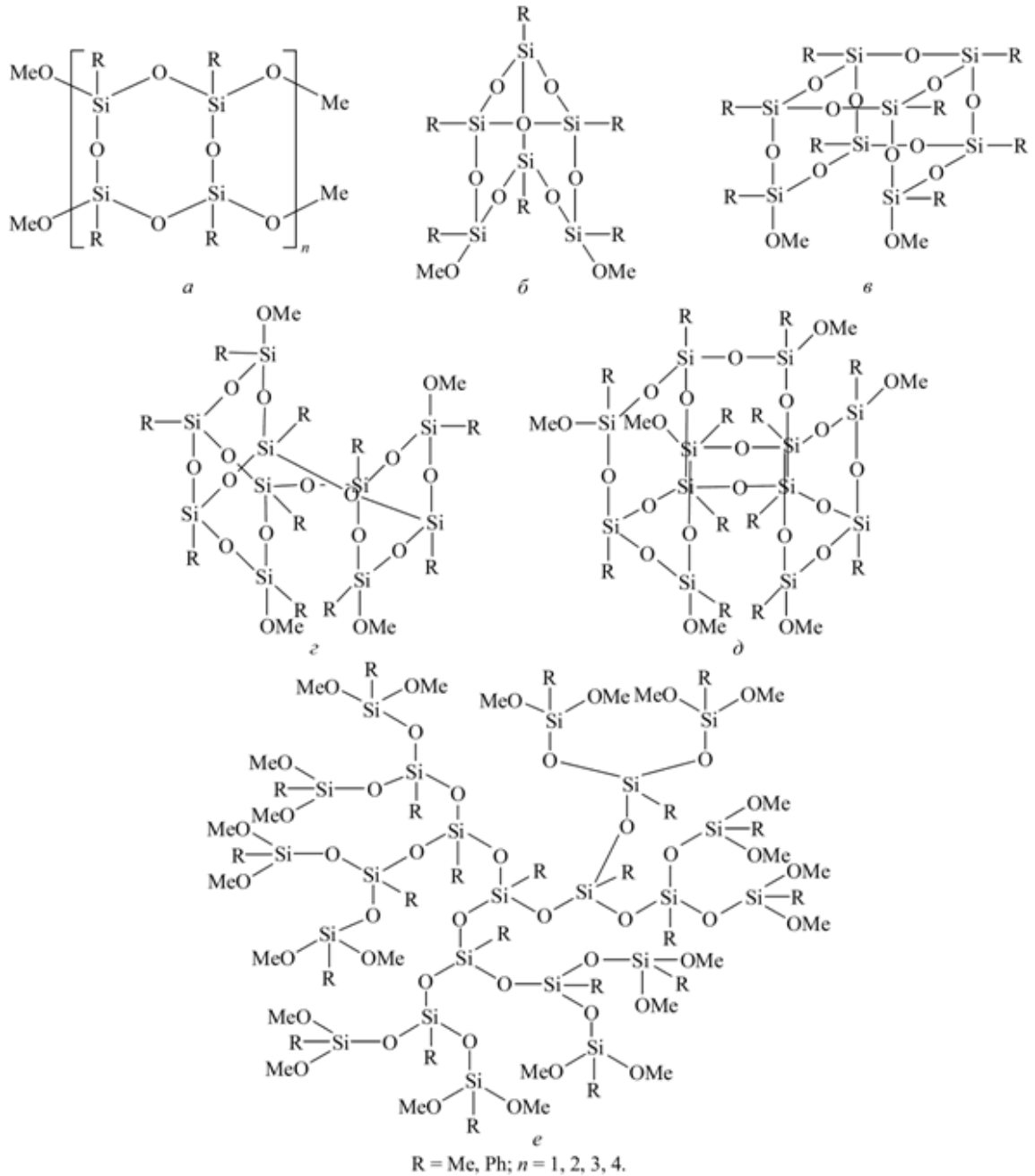
заместителями. Авторы отмечают, что применение этого метода позволило регулировать свойства сополимеров путем изменения их химического состава и структуры.

В работах [67–69] исследована частичная поликонденсация фенил- и метилтриметоксисиланов $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ в реакции с уксусной кислотой в присутствии хлористого водорода при различных мольных соотношениях CH_3COOH и $\text{RSi}(\text{OMe})_3$ по схеме:



Авторы определили следующие оптимальные параметры осуществления процесса ацидолиза: температура реакционной смеси $90 \div 95$ °C в присутствии 0.007 моль соляной кислоты в расчете на 1 моль $\text{RSi}(\text{OMe})_3$. На начальной стадии ацидолиза органоалкоксисиланов происходит частичное замещение алкоксигрупп на ацетоксигруппы. При этом в ходе реакции наблюдается понижение температуры реакционной смеси до 60 °C в связи с образованием низкокипящих метилацетата и метанола. Степень поликонденсации для полученных образцов варьировалась от 66 до 87 %.

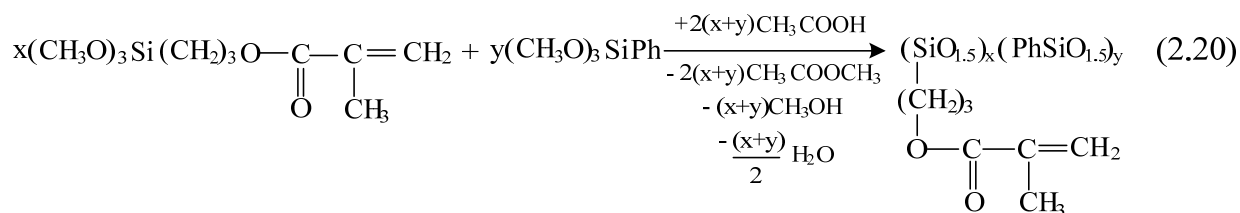
Молекулярная структура указанных соединений в зависимости от условий синтеза может быть лестничной (а), представлять трехмерный полиэдрический кластер, включающий три-, тетра-, пента- и гексасилоксановые циклы (б-д) или быть разветвленной дендримерной (е) [67].



В работе [70] ацидогидролитической поликонденсацией метилтриэтоксисилана в присутствии трифторуксусной кислоты были получены гели и ксерогели, структура которых являлась нанокристаллической. При этом в ней отсутствовали циклотрисилсесквиоксанные фрагменты, имеющие место в случае ГПК метилтриметоксисилана в присутствии соляной кислоты.

Растворимые смолы были получены в работе [71] методом ацидогидролитической поликонденсации γ -метакрилоксипропил-

триметоксисилана и его сополиконденсации с фенилтриметоксисиланом по схеме:



Полученные олигомеры содержали как линейные двутяжевые, так и клеткоподобные фрагменты, а их молекулярные массы составили 1000–4000.

В работе [72] предложен альтернативный метод ацидолиза γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана муравьиной кислотой в среде сверхкритического диоксида углерода при температурах 323–343 К и давлении 25 МПа. Авторы отмечают высокие степени конверсии для OCH_3 групп в указанных условиях, однако указывают на необходимость разработки метода с более тщательным контролем конденсационных процессов в сверхкритических условиях.

Процесс поликонденсации γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в массе с использованием концентрированной муравьиной кислоты при мольных соотношениях $\text{HCOOH/Si} = 3$ или 6 и температурах процесса 50 или 70 °С рассмотрен в [73]. Изучена динамика изменения состава продуктов в течение 48 часов реакции при указанных температурах и далее при хранении в течение нескольких месяцев. Авторы показали, что взаимодействие Si-OH групп между собой протекает и при хранении образца при комнатной температуре. Если по завершении процесса и далее при хранении в течение 90 дней кривые ГПХ имели бимодальный характер, максимумы которых авторы относили к олигомерам, содержащим 7÷8 и 18÷20 атомов кремния, то после 270 дней можно было наблюдать также отчетливый максимум для олигомеров, содержащих 50÷200 атомов кремния в молекуле. Также необходимо отметить, что введение воды в исходную реакционную смесь в количестве 3 молей на 1 моль силана приводило к уменьшению скорости конденсации и образованию не полностью конденсированных структур.

В работе [74] описано образование фуллерен-подобного силсесквиоксана высокой степени симметрии, полученного гидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана структуры $(\text{RSiO}_{1.5})_{60}$. Авторы отмечали, что образование столь высокомолекулярного продукта было достигнуто значительным увеличением времени процесса. При этом продукт содержал три основные фракции с максимумами молекулярных масс – 1413, 4539 и 16260, характерных для олигомеров со структурами T_8 , T_{20} и T_{60} (рисунок 2).

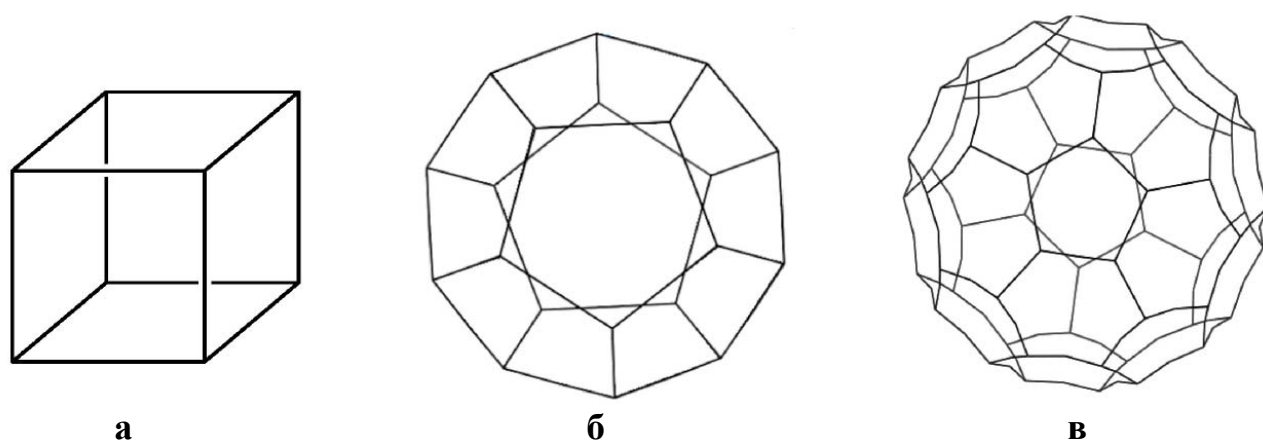


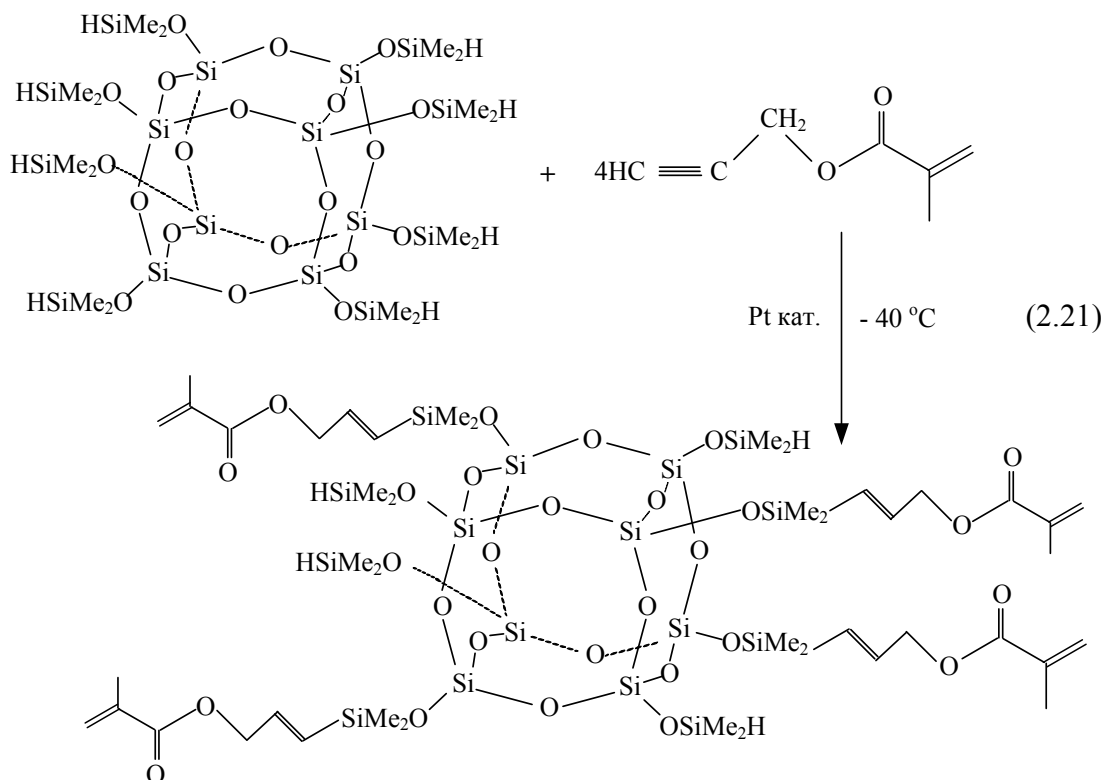
Рисунок 2 – T_8 (а), T_{20} (б) и T_{60} (в) структуры олигомеров, полученных ГПК γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

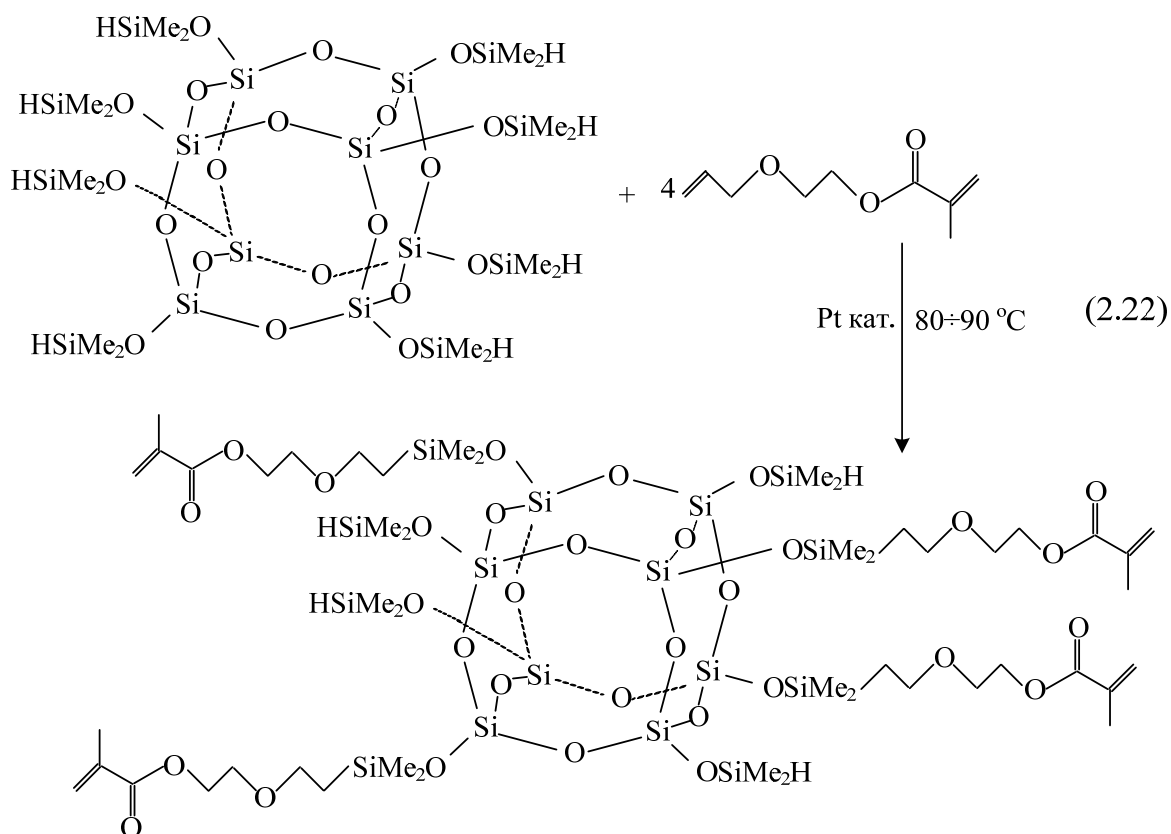
В работе [75] представлен оригинальный способ получения смол на основе метакрилатсодержащих силсесквиоксанов не полностью конденсированной структуры с высоким содержанием в ней внутримолекулярных циклов. Процесс заключается в осуществлении реакции АГПК γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в присутствии кислоты, используя различные метакриловые мономеры в качестве реакционной среды: 2,2-бис[4-(2-метакрилоксиэтокси)фенол]пропан (Бис-ЕМА) и 1,6-бис(метакрилокси-2-этокси-карбониламино)-2,4,4-триметилгексан (УДМА). Мольное соотношение А-174:бисметакрилаты было равным 50:50. Анализ продуктов методом UV-MALDI-TOF масс-спектрометрии после 2-х недельной

выдержки реакционной смеси при 60°C показал высокое содержание структур $T_6(OH)_2$, $T_7(OH)$, $T_8(OH)_2$, $T_9(OH)$, $T_{10}(OH)_2$ и $T_{11}(OH)$, где T – звено $CH_2=C(CH_3)C(O)O(CH_2)_3SiO_{1.5}$. При этом было показано, что после хранения образца в течение 30 месяцев при комнатной температуре происходит образование соединений со структурами $T_{12}(OH)_2$ и $T_{13}(OH)$.

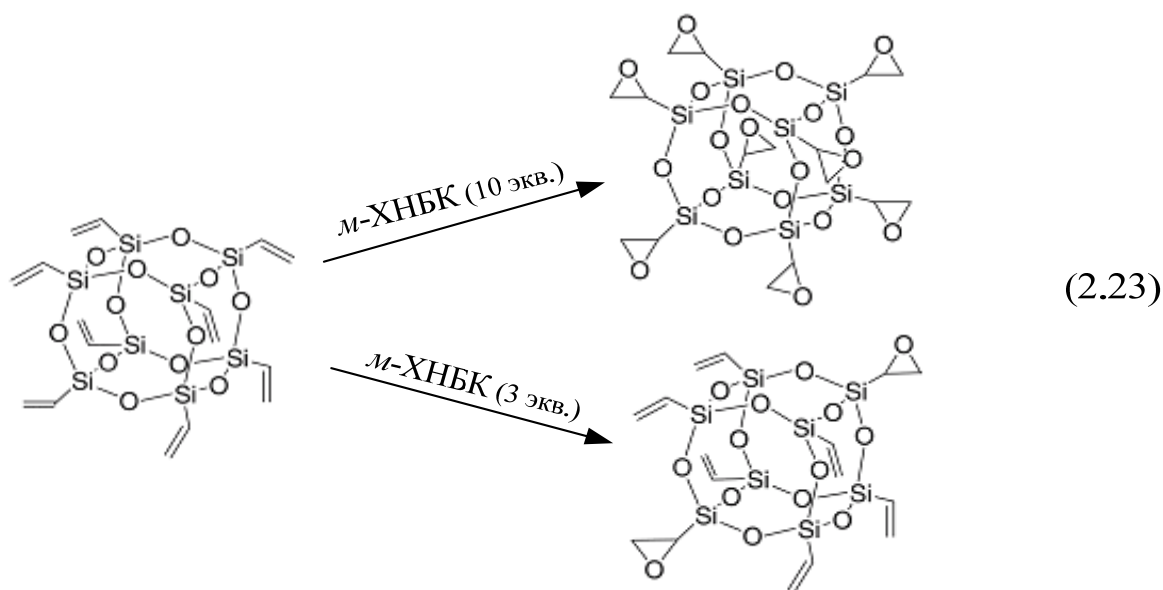
2.3 Модификация функциональных групп в конденсированных олигосилсесквиоксанах

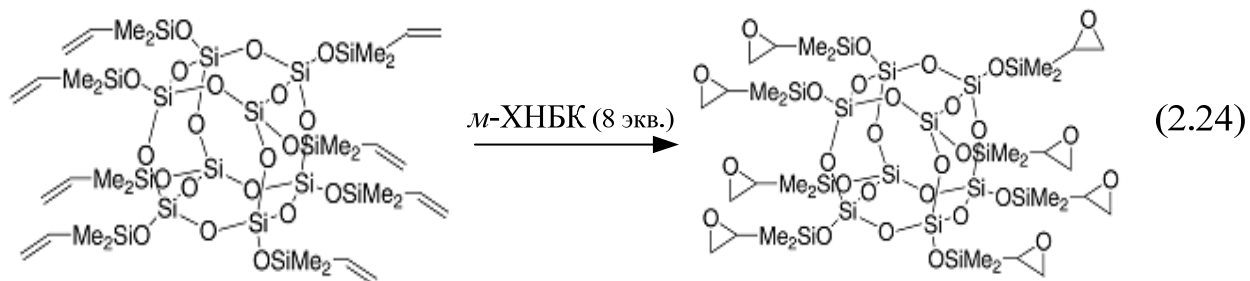
Итак, полифункциональные ОССО могут быть получены гидролитической поликонденсацией соответствующего триалкоксисилана $RSi(OAlk)_3$. Другой подход включает превращения в заместителях у атома кремния в уже сформированных каркасных ОССО. Например, посредством реакций гидросилилирования (2.21, 2.22) с использованием Pt-катализатора алкенов или алкинов с $(HSiO_{1.5})_8$ или $(HMe_2SiOSiO_{1.5})_8$ [76, 77].





Zhang и Laine [78] сообщили о эпексидировании винилсодержащих кубических полиэдральных силсесквиоксанов $(\text{винил-SiO}_{1.5})_8$ и $((\text{винил-Me}_2\text{SiO})\text{SiO}_{1.5})_8$, используя различные количества *m*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-ХНБК):

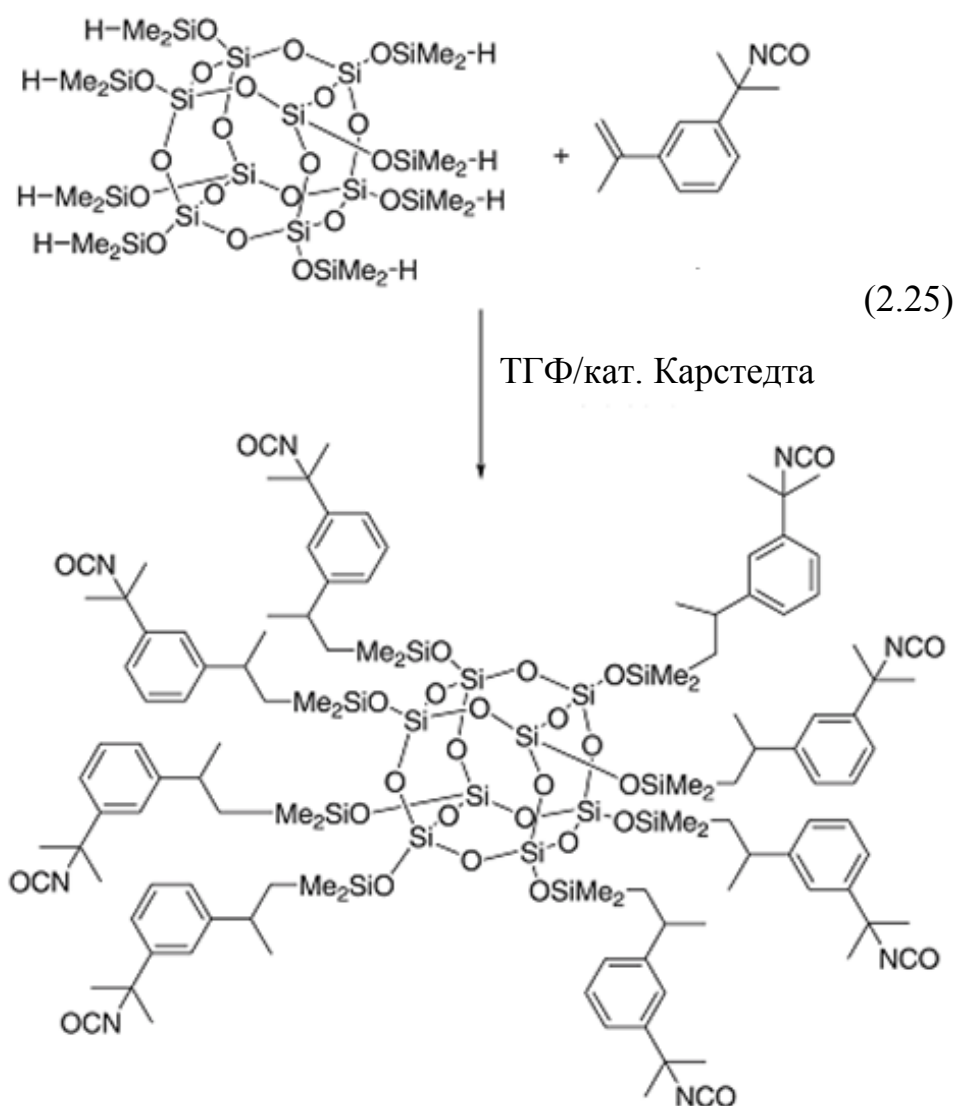




Силсесквиоксан ((винил- Me_2SiO) $\text{SiO}_{1.5}$) $_8$ количественно превращался в октаэпоксид [(эпокси- Me_2SiO) $\text{SiO}_{1.5}$] $_8$. (Винил- $\text{SiO}_{1.5}$) $_8$ также полностью эпоксируется, судя по ЯМР спектрам, однако, попытки выделить этот продукт вели к образованию гелей. Частичное эпоксирование было успешно выполнено при введении в реакцию 3 экв. *m*-хлорнадбензойной кислоты.

Частично эпоксированное соединение, как показано на схеме 2.23 выше, имеет в среднем 2 эпоксигруппы. Эпоксисилсесквиоксаны с функциональностью ≥ 2 легко полимеризуются в присутствии кислот Льюиса или при взаимодействии с аминами, что позволяет использовать их в синтезе новых органо-неорганических гибридных материалов.

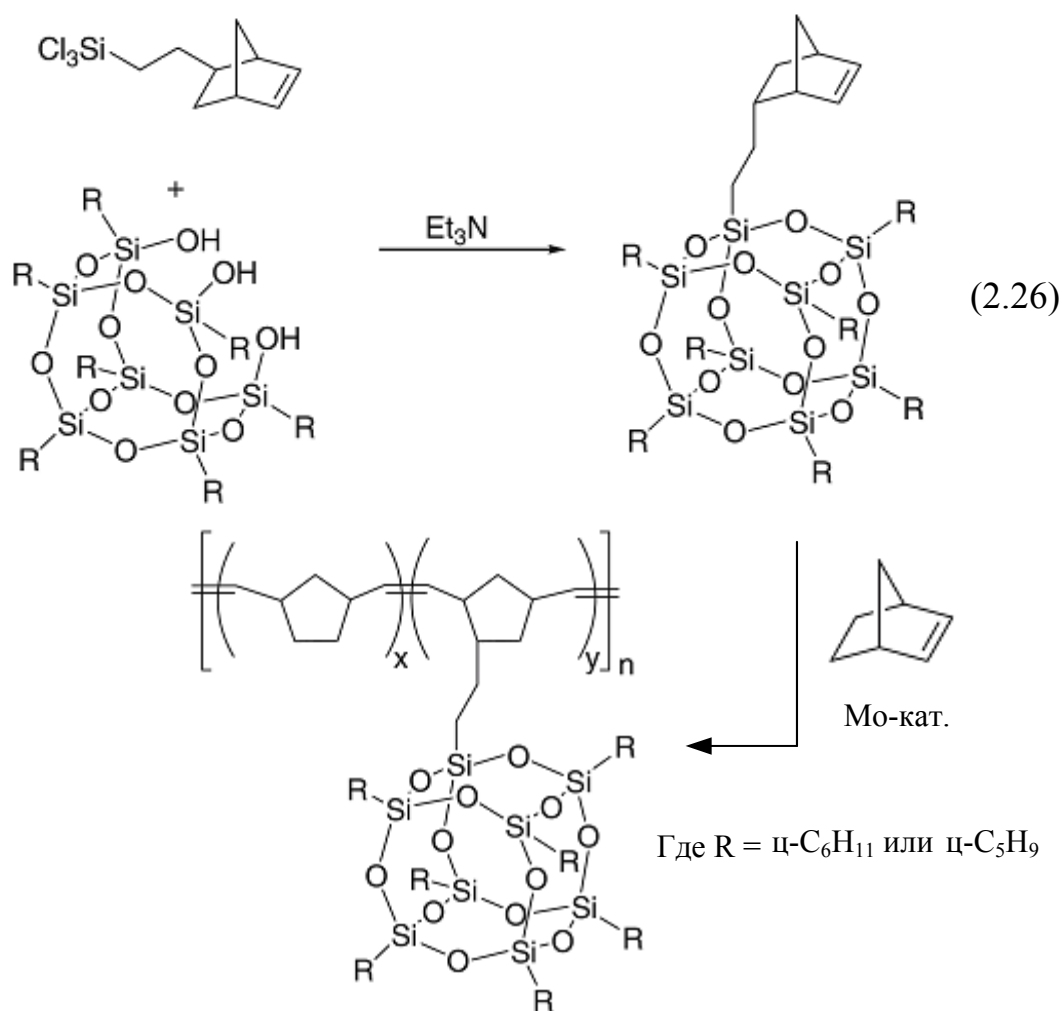
Neumann с сотр. [79] описали получение новых ОССО, содержащих восемь изоцианатных групп реакцией гидросилилирования октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксана *m*-изопропенил- α,α' -диметилбензилизоцианатом ($\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}}$):



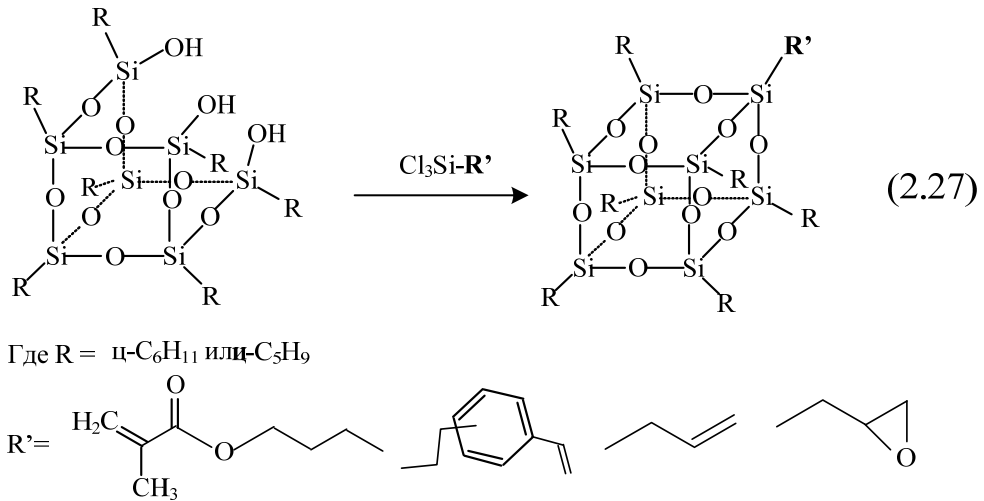
Jeon с сотр. [80] сообщили о метатезисной сополимеризации с раскрытием кольца циклооктена и ОССО-норборнильного мономера в присутствии катализатора Граббса. Таким образом были получены статистические сополимеры с содержанием ОССО до 55 мас. %. Диимидное восстановление этих сополимеров привело к образованию полиэтилен-ОССО сополимеров.

Синтезированный гомополимер норборнил-ОССО предположительно имел высокую жесткость цепи (2.26). Норборнил-ОССО гибридные сополимеры, имеющие либо циклогексильные либо циклопентильные группы обладали памятью формы. Образцы, содержащие 50 мас. % ОССО фрагментов, были механически ориентированы выше их температуры стеклования и затем были помещены в жидкий азот. Интересно, что тип заместителей в фрагментах

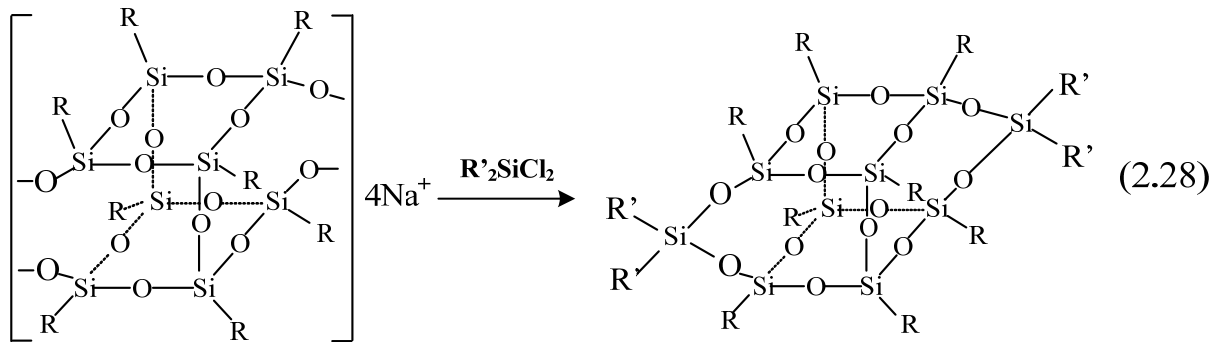
ОССО влияет на эффект памяти формы: циклогексил-ОССО сополимер показывал более низкую степень восстановления, чем сополимер на основе циклопентил-ОССО. Кроме того, введение ОССО сомономеров в полимерные системы значительно улучшает их термостойкость [80].



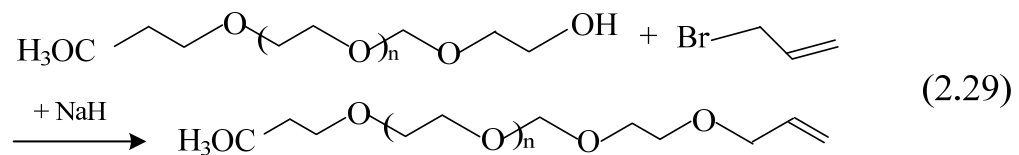
Известен метод получения метакрилатсодержащих ОССО взаимодействием частично конденсированных структур $R_7T_7(OH)_3$ с трихлорсилан-связующими агентами [81]:



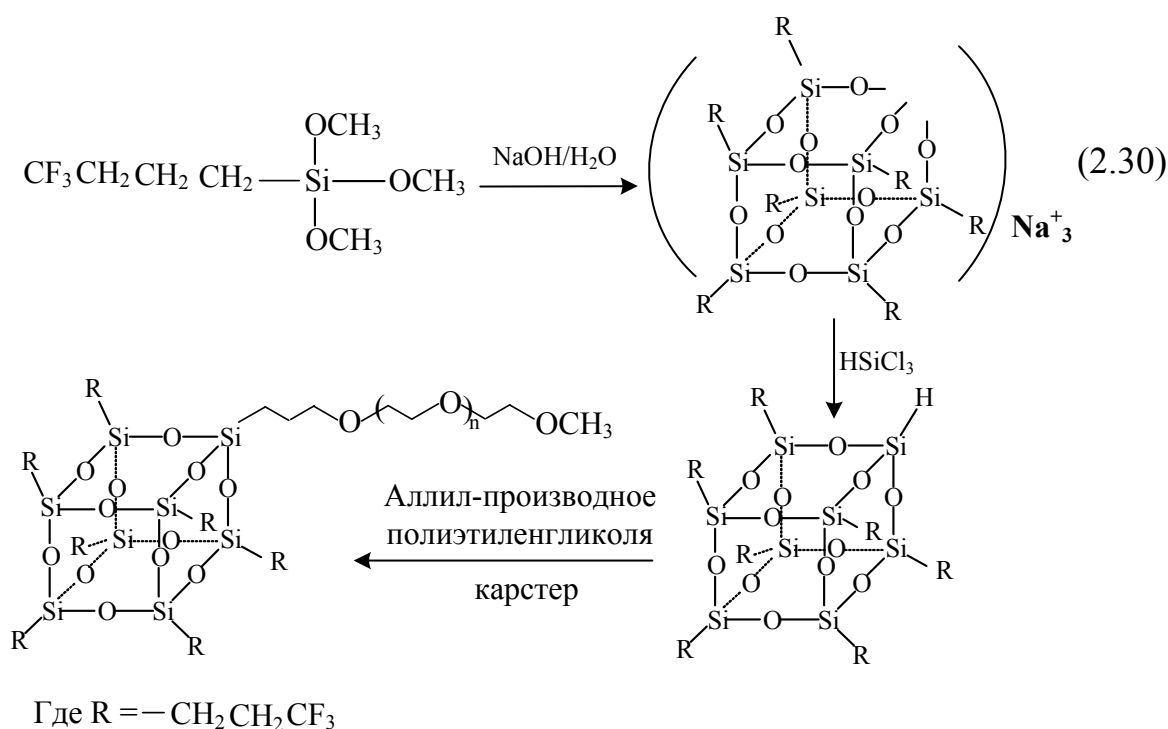
Взаимодействием натриевой соли фенилсилсесквиоксана, имеющего двухплоскостную структуру, с дихлорсиланом R'₂SiCl₂, где R' – группа, способная к сополимеризации с органическими мономерами, были получены соответствующие тетрафункциональные соединения [82]:



В работе [83] гепта(3,3,3-трифторпропил)олигосилсесквиоксан, содержащий полиэтиленоксидную цепь и обладающий амфифильными свойствами, синтезировали по схеме:



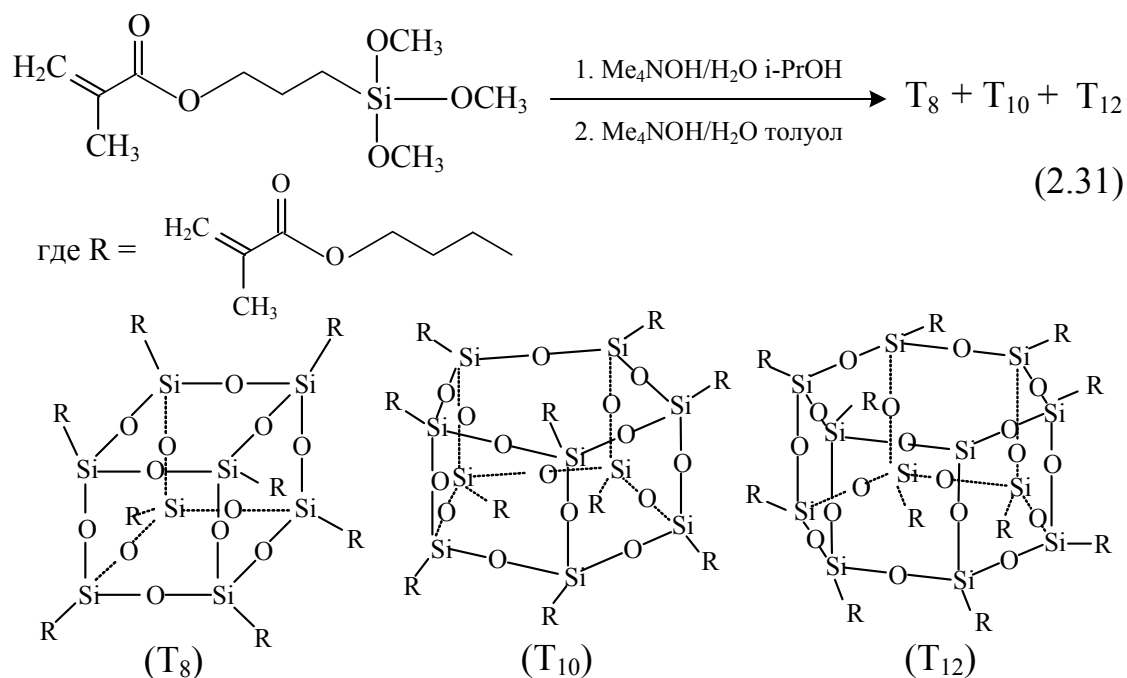
Аллил-производное
полиэтиленгликоля



2.4 Олиго- и полиорганосилсесквиоксаны с метакриловыми группами

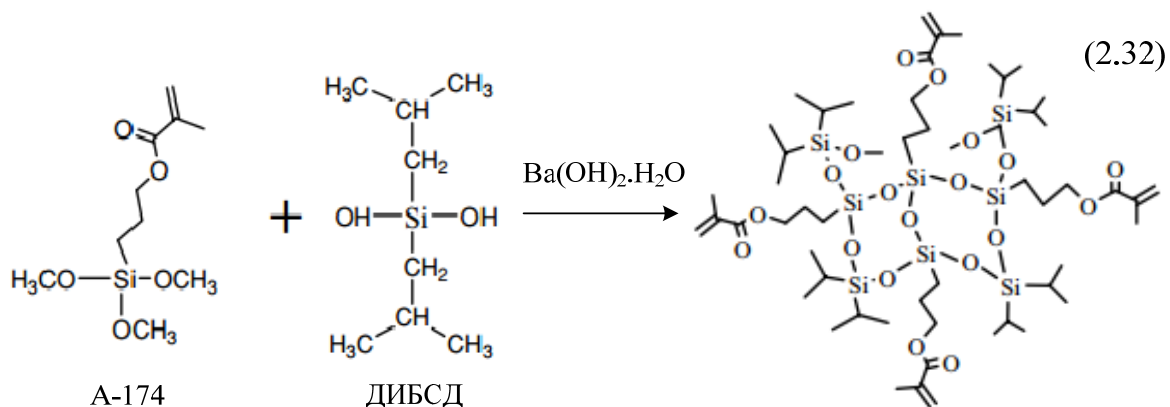
Получение олигоорганосилсесквиоксанов с метакриловыми группами методом ацидогидролитической поликонденсации алкоксисиланов, представленное в [71–75], описано в п. 2.2. Модификация силсесквиоксанных структур, приводящая к образованию соответствующих метакриловых групп в заместителях у атома кремния рассмотрена в п. 2.3.

В работе [84] упоминается о получении окта(γ -метакрилоксипропил)силсесквиоксана методом гидролитической поликонденсации в присутствии гидроксид тетраметиламмония (ТМАГ) в среде изопропанола и толуола. По данным ИК, ^1H , ^{29}Si ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии конечные продукты представляли собой смеси олигосилсесквиоксанов с преобладанием структур типа T_8 (79 %) и T_{10} (21 %).



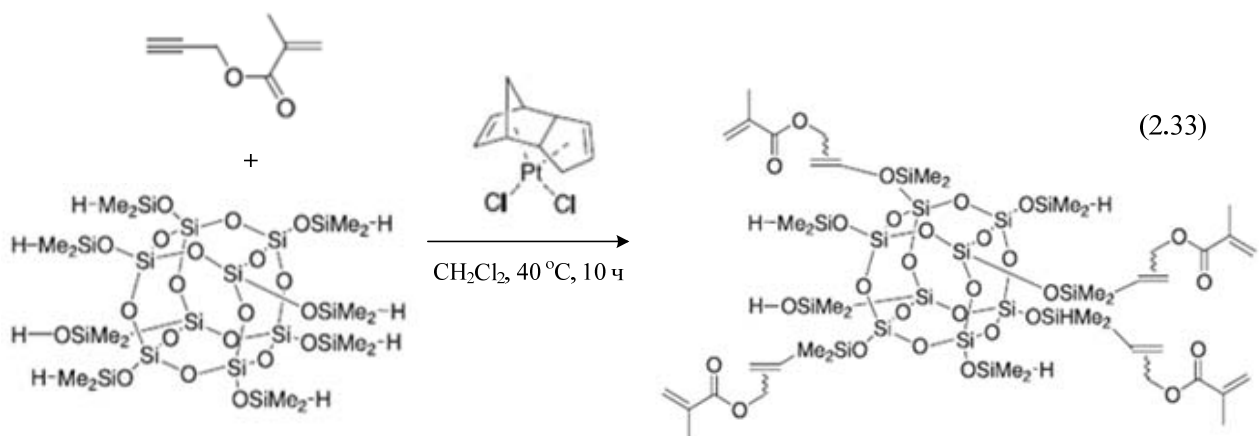
Реакцией гидросилилирования аллилового спирта или 4-пентен-1-ола с последующим ацилированием метакрилоилхлоридом были получены олигосилсесквиоксаны типа $(\text{изо-C}_4\text{H}_9\text{Si})_7\text{O}_{12}\text{SiOSi}(\text{Me})_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, содержащие одну метакрилатную группу в молекуле [85].

Сополиконденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) и диизобутилсиландиола $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (ДИБСД) в присутствии моногидрата гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,00125 моль/ моль Si) была изучена в [86].



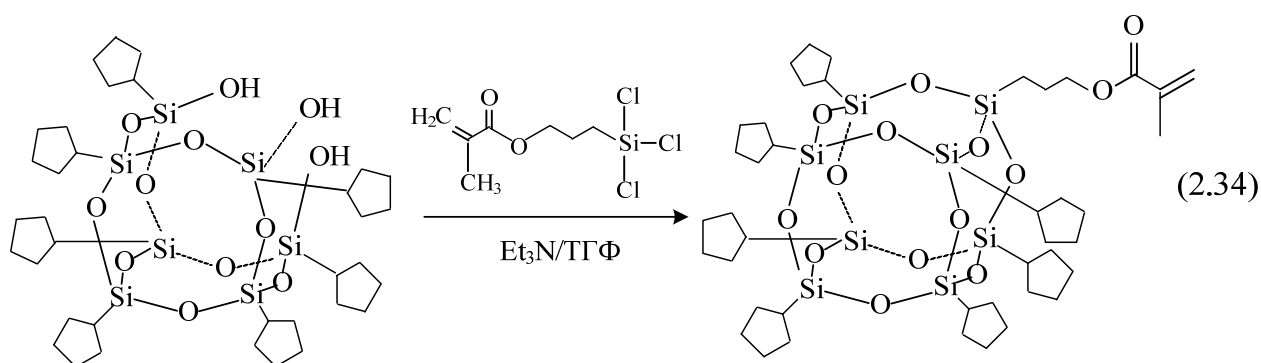
В данном процессе были получены неорганические гибридные материалы, а контроль образования целевых продуктов был осложнен деструкцией эфирных связей под действием катализатора.

A. Sellinger и R.M. Laine получали метакрилатсодержащие клеткоподобные олигосилсесквиоксаны [87], которые могут выступать в качестве термореактивных или фотоотверждаемых мономеров:



Октакис(γ -гидроксипропилдиметилсилокси)октасилсесквиоксан был синтезирован прямым гидросилилированием аллилового спирта с октакис(диметилсилокси)октасилсесквиоксаном, $(\text{HSiMe}_2\text{O})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ ($\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}$), с использованием платины в качестве катализатора [76]. Также было предложено прямое гидросилилирование $\text{Q}_8\text{M}_8\text{H}$ с 2-аллилоксиэтанолом, в результате которого были получены аналогичные соединения.

Синтез олигосилсесквиоксана, содержащего функциональную акриловую группу был успешно проведен взаимодействием γ -акрилоксипропокситрихлорсилана с трисиланолом $(\text{c-C}_5\text{H}_9)_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$, который, в свою очередь, получали с помощью гидролитической конденсации циклопентилтрихлорсилана в водном ацетоне [36]. Процесс проводили в присутствии триэтиламина в ТГФ:

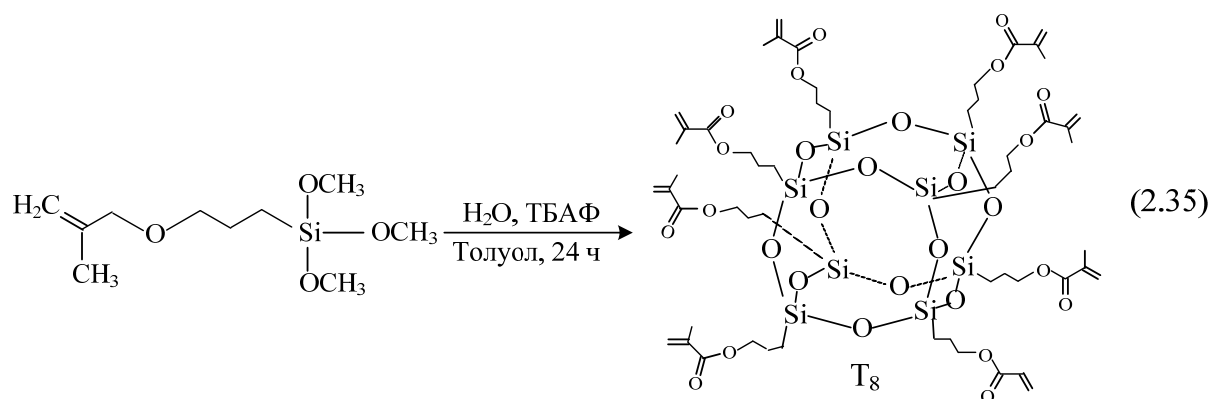


После удаления нерастворимой соли путем фильтрации, фильтрат концентрировали и вливали в ацетонитрил. Белый осадок собирали фильтрованием и сушили в вакууме [36].

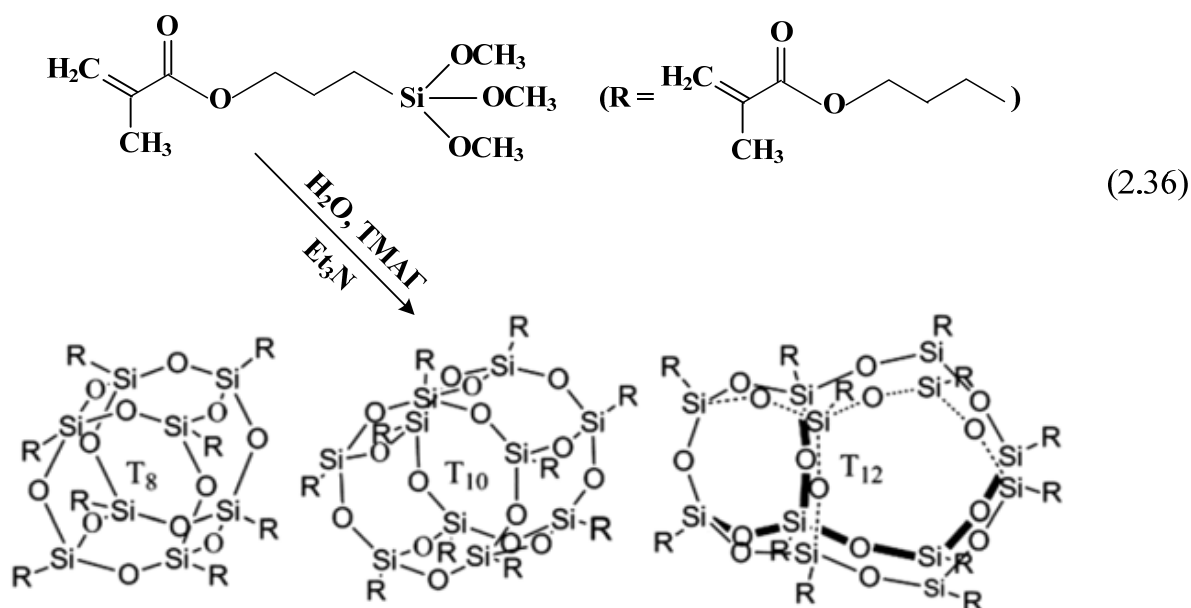
В работе [88] изучена ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174), которую проводили в гомогенных условиях в среде ацетона или низших спиртов в присутствии кислотных катализаторов (CH_3COOH , HCl , HF), а также добавок некоторых солей (ZnCl_2 , KF , NH_4F). Использование образующихся ОССО для модификации метакрилатной стоматологической пломбирочной композиции позволило существенно повысить физико-механические характеристики последней [86].

В работе [89] метакрилатсодержащие силсесквиоксаны были синтезированы гидролитической конденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана с использованием бисметакрилатов в качестве реакционной среды. Смолы, содержащие около 40 мас. % ОССО показали незначительный рост вязкости в сравнении с немодифицированной смесью бисметакрилатов. Вследствие разбавления реакционной среды в указанных условиях не происходило образование высокомолекулярных олигомеров. Добавки ОССО уменьшали объемную усадку в процессе фотополимеризации, при этом количество непрореагировавшего ОССО-мономера стремилось к нулю. Снижение объемной усадки модифицированных ОССО делает эти смолы привлекательными для изготовления зубных композитов.

Синтез кубических олигосилсесквиоксанов на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана был проведен в растворе толуола в присутствии тетрабутиламмонийфторида (ТБАФ) по схеме 2.35 [90].

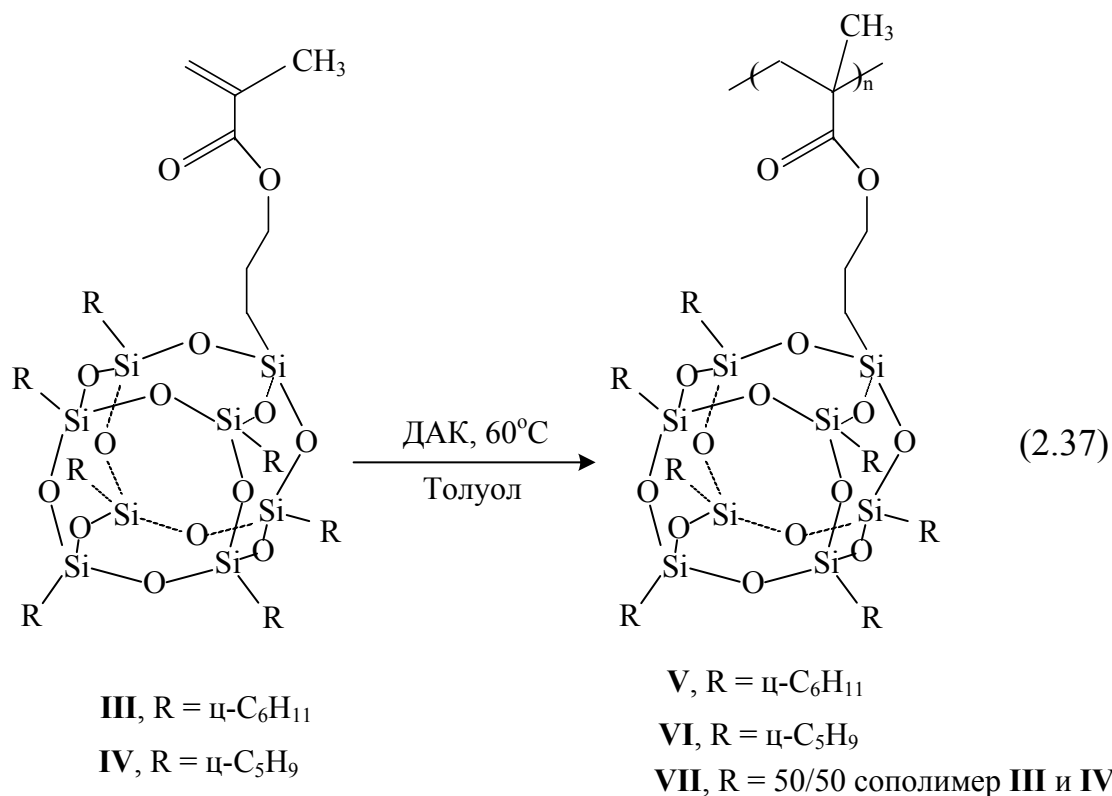


В работе [91] были получены с высокими выходами (до 85 %) и охарактеризованы индивидуальные метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны. В чистом виде был выделен клеткоподобный октакис(метакрилоксипропил)силсесквиоксан, представляющий собой бесцветные кристаллы с $T_{пл} = 69 \div 69,5$ °С, а также более высокомолекулярные структуры T_8 и T_{10} . Продукты были получены модифицированным методом гидролитической поликонденсации в присутствии каталитической смеси тетраметиламмонийгидроксида (ТМАГ) и триэтиламина:



2.5 Применение метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов

Введение силсесквиоксанных структур в полимеры приводит к значительному улучшению температурных и механических эксплуатационных свойств материалов, их стойкости к окислению, огне- и термостойкости [92]. Значительное число исследований посвящено синтезу и свойствам метакрилатсодержащих силсесквиоксанных сополимеров. Метакрилатзамещенные олигосилсесквиоксанные макромеры чаще всего содержат одну полимеризуемую функциональную группу, по которой они могут гомо- или сополимеризоваться [81]. Монометакрилоксипропилзамещенные олигосилсесквиоксаны (OMCCO) – мономеры, содержащие семь нереакционноспособных циклогексильных (III) или циклопентильных (IV) групп, при гомо- или сополимеризации образовывали прозрачные хрупкие пластики, у которых отсутствовали температуры стеклования или текучести в диапазоне температур от 0 до 400 °С (V–VII).



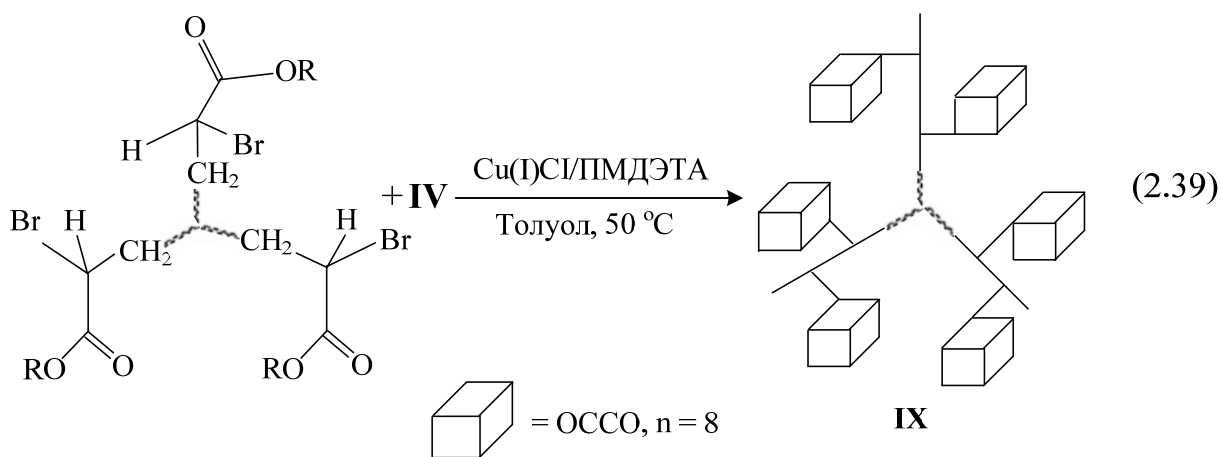
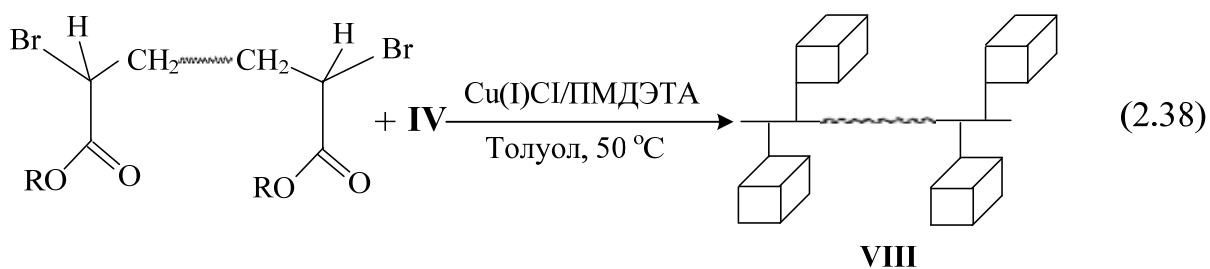
Отсутствие температур стеклования указывает на высокую жесткость цепи вследствие наличия объемистых боковых фрагментов T_8 . При этом гомополимеры имеют высокие температуры разложения: с циклогексилзамещенными группами 388 °С, с циклопентильными 389 °С. Для сравнения полиметилметакрилат начинает разлагаться при превышении 200 °С. Таким образом, введение структур T_8 в эфирный фрагмент полиметилметакрилата увеличивает температуру разложения на ~ 190 °С.

Сополимеры на основе реакционной смеси 10 мол. % ОМССО и 90 мол. % бутилметакрилата имели температуру стеклования порядка 150 °С ($T_{ст}$ полибутилметакрилата 20 °С). Более того равномолярный сополимер циклопентилзамещенного ОМССО и бутилметакрилата имел $T_{ст}$ выше 220 °С.

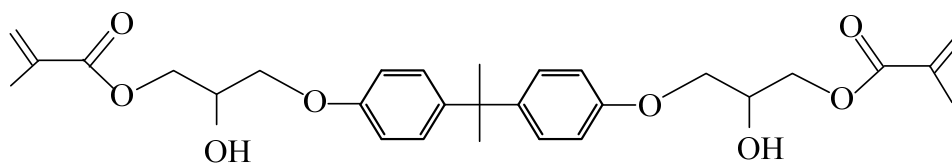
Также с увеличением доли ОМССО фрагментов в сополимере растет газопроницаемость этих материалов. Проницаемость кислорода в 10/90 мас. % смеси гомополимера ОМССО с ПММА в примерно 9 раз выше, чем для чистого ПММА.

В работе [93] методом АТРР-полимеризации в присутствии иницирующей системы на основе *p*-толилбромизобутирата и N,N,N',N'',N''' -пентаметилдиэтилентриамин (ПМДЭТА) был получен блок сополимер МА-ОССО с бутилакрилатом.

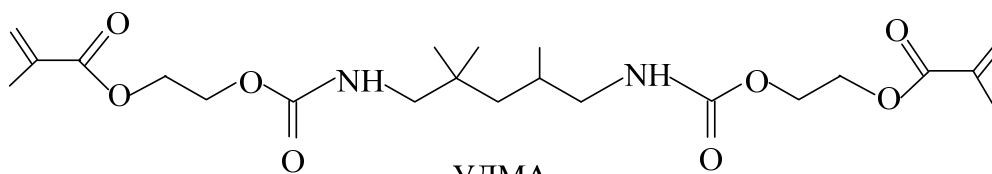
Триблок сополимеры (VIII) поли(гептациклопентилпропилметакрилат-ОССО – бутилакрилат – гептациклопентилпропилметакрилат-ОССО) были получены реакцией дифункционального Br-содержащего полибутилакрилатного макроинициатора ($M_n = 7780$) с ОМССО (IV). Звездообразный сополимер (IX) метилметакрилата и ОМССО (IV) был получен АТРР-полимеризацией в присутствии макроинициатора на основе метилметакрилата предварительно заполимеризованного с использованием трифункционального инициатора 1,1,1-трис(4-(2-бромизобутироксифенил)этана). Среднечисловая молекулярная масса составила 30000, а коэффициент полидисперсности 1,3. Однако свойств этих блоксополимеров представлено не было.



Отдельно стоит отметить использование метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанов в области стоматологии. Основу органической матрицы для получения пломбирочных материалов составляют метакриловые мономеры типа: 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан (бис-ГМА), этоксилированный бис-ГМА (Э-бис-ГМА), 1,6-бис-[2-метакрилоилоксиэтоксикарбониламино]-2,4,4-триметилгексан (уретан диметакрилат или УДМА), додекандиола диметакрилат (Д₃МА), триэтиленгликоль диметакрилат (ТГМ-3) [94–96].



Бис-ГМА



УДМА

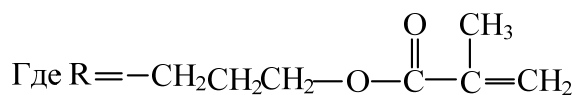
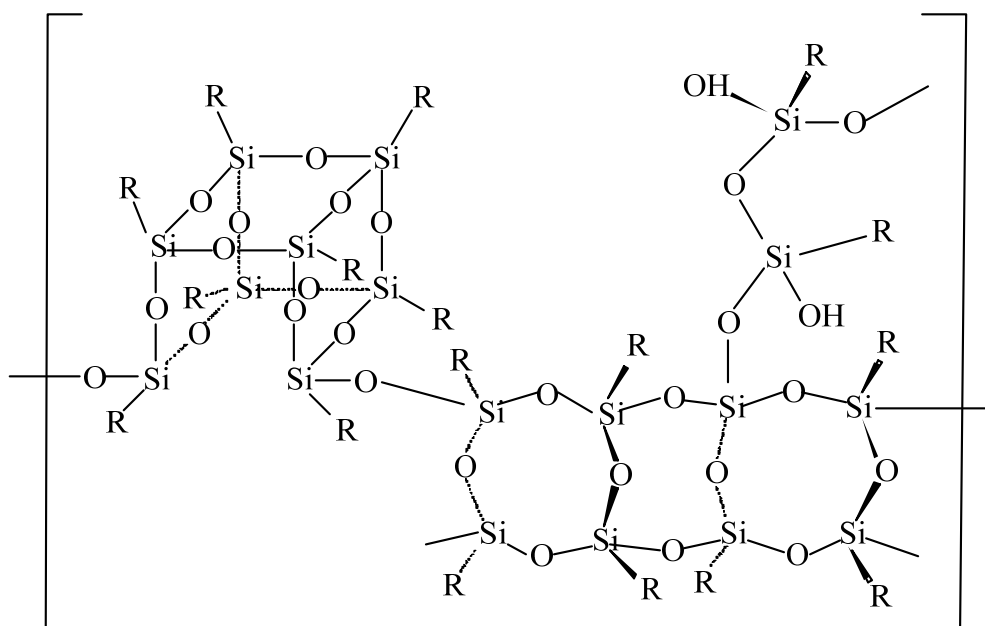
В результате свободно-радикальной полимеризации таких мономеров происходит образование трехмерной пространственной сетки. Поэтому на выбор мономеров значительно влияет реакционная способность, вязкость и

полимеризационная усадка композита, а также механические свойства и водопоглощение образующегося отвержденного композита [95].

На свойства композитных реставрационных материалов значительно влияют используемые наполнители, которые повышают твердость материала, уменьшают полимеризационную усадку, предотвращают деформацию органического матрикса, снижают коэффициент теплового расширения, улучшают эстетические свойства материала и уменьшают адсорбцию воды.

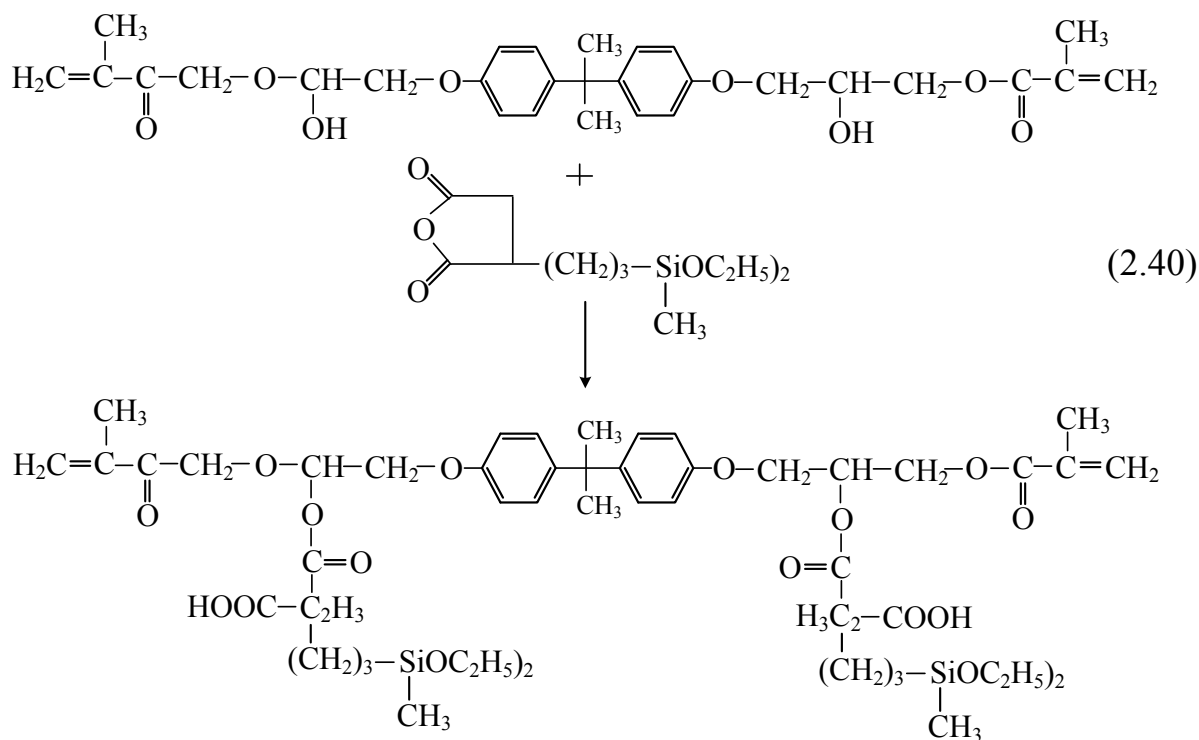
Обычно неорганическая фаза стоматологического композита модифицирована метакрилатсодержащими силанами среди которых часто используется γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), образующий ковалентные связи между частицами неорганического наполнителя и органической полимерной матрицей в процессе отверждения. Использование метакрилатсодержащих силанов в качестве модификаторов наполненных полимерных стоматологических композитов позволяет значительно улучшить их физико-механические характеристики, такие как разрушающее напряжение при сжатии и изгибе, модуль упругости, микротвердость, а также понизить их водорастворимость, водопоглощение и др.

В настоящее время появляется много работ, направленных на модификацию полимерной матрицы и наполнителей с целью улучшения физико-механических свойств полимерных пломбировочных материалов. Среди таких модификаторов следует упомянуть полиорганосилсесквиоксаны. Так была проведена модификация поверхности наполнителя (SiO_2) аппретом – А-174 [97]. Аппрет за счет наличия в нем соответствующих функциональных групп осуществляет связь между наполнителем и полимерной матрицей. Для снижения полимеризационной усадки и содержания остаточного мономера в композиционных материалах была создана органическая матрица на основе полиорганосилоксанов:

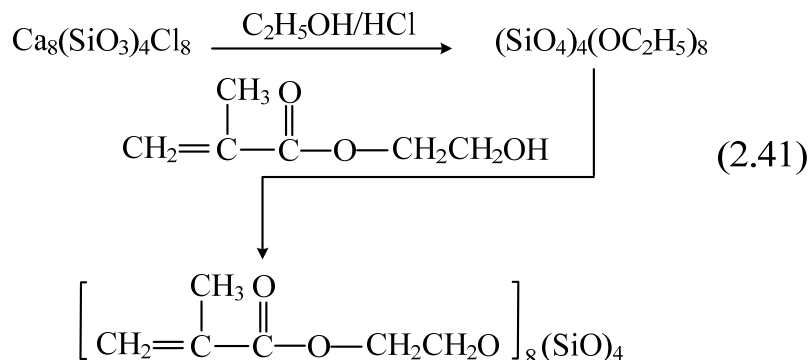


Содержание таких полисилоксановых структур в матрице композита приводит к повышению прочности при изгибе, уменьшает истираемость, повышает устойчивость к изменению цвета пломбировочного материала [98].

В [98] взаимодействием 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилокси-пропил) фенил] пропана (бис-ГМА) с 3-(метилдиэтоксисил)пропилянтарным ангидридом получали жидкий продукт, образующий в процессе дальнейшей ГПК твердый полимер:



В [99] был получен полиэдральный органосилсесквиоксан содержащий восемь метакрилатных групп по схеме 2.41:



Отвержденная полимерная композиция на основе 60 мас. % олигоорганосилоксана и 40 мас. % смеси бис-ГМА и гидроксиэтилметакрилата, взятой при их мольных соотношениях 1:1, обладала повышенной износостойкостью [99]. Низковязкие жидко-кристаллические силсесквиоксаны предложены в работе [100].

В [101] описана базовая полимерная матрица (бис-ГМА/УДМА/ДзМА=3/5/2) с 30 мас. % метакрилатного полиэдрального олигосилсесквиоксана-Т₈ торговой марки Gelest. У такого композита

отмечалось уменьшение на 17 % и 87 % показателей водопоглощения и водорастворимости и на 10 % объемной усадки материала.

В статье [102] в качестве наполнителя в пломбировочных композициях использовали порошок гидроксиапатита, поверхность которого обрабатывали аппретирующим агентом – силаном А-174. Введение такого наполнителя в органическую матрицу приводило к значительному увеличению модуля Юнга. Силанизированный гидроксиапатит улучшает связь с полимерной матрицей и повышает тем самым механические свойства композитов.

Как следует из рассмотренного литературного материала, в последние годы достигнуты значительные успехи в области химии полиэдральных функциональных олигосилсесквиоксанах и выявлены широкие перспективы их использования для создания полимерных композитов с улучшенным комплексом свойств.

Однако, начавшееся производство некоторых из них, в частности, метакрилатсодержащих олигосилсесквиоксанах, вызывает необходимость совершенствования технологии их производства и применения. Этому и посвящена настоящая диссертация.

3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Олигомерные метакрилоксипропилсилсесквиоксаны (ОМССО) в качестве удлинителей цепей и сшивающих агентов для полиметилметакрилата

Все возрастающее применение (мет)акриловых полимеров в стоматологии делает необходимым получение суспензионного ПММА и сополимерных акрилатов с повышенной молекулярной массой (ММ), обеспечивающей механические характеристики изделий из этого полимера. В связи с ограниченными возможностями увеличения ММ известными методами в настоящей работе были использованы в качестве удлинителей цепей промышленная смесь бисметакрилатов – бисметакрилата дифенилолпропана (Бис-ГМА) и триэтиленгликольдиметакрилата (ТГМ-3), а также полифункциональный олигометакрилоксипропилсилсесквиоксан (ОМССО), ранее полученный на кафедре методом ацидогидролитической поликонденсации [71].

Полифункциональность указанных удлинителей ограничивала их количество в смеси с мономером в связи с возможностью образования трехмерного ПММА. Как видно из таблицы 2, как в случае смеси бисметакрилатов, так и полифункционального ОМССО (8–10 метакриловых групп в молекулах олигомера) образование трехмерного полимера начинается при превышении содержания добавки свыше 0,06 мас. %. В случае ОМССО это дает основание полагать, что значительная доля метакриловых групп силсесквиоксана не принимает участия в образовании трехмерной структуры, скорее всего, из-за стерических затруднений. Указанное предположение согласуется с данными по влиянию добавок олигомера ОМССО-Ф, в котором до 80 % метакрилоксипропильных радикалов заменено на фенильные (таблица 2). В случае ОМССО-Ф начало образования трехмерного полимера наблюдается при более высоком количестве олигосилоксана, одновременно существенно уменьшается количество гель-фракции.

Таблица 2 – Выход и молекулярная масса ПММА, полученного суспензионной полимеризацией ММА в присутствии полифункциональных метакрилатов

Опыт №	Добавка, мас. %	Растворимость в хлороформе	Гель-фракция, мас. %	Молекулярная масса, $M_n \times 10^{-3}$	Выход д%
Добавка – смесь Бис-ГМА + ТГМ-3					
1	0	да	нет	300	85
2	0,01	да	нет	469	90
3	0,03	да	нет	515	87
4	0,05	да	нет	549	90
5	0,06	частично	75	–	89
6	0,10	нет	96	–	86
Добавка – ОМССО на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана					
7	0,01	да	нет	376	88
8	0,03	да	нет	488	88
9	0,05	да	нет	502	86
10	0,06	частично	70	–	90
11	0,10	нет	94	–	90
Добавка – ОМССО-Ф*					
12	0,10	да	нет	397	88
13	0,13	да	нет	511	88
14	0,15	частично	80	693**	82
15	0,20	нет	75	–	75
16	0,30	нет	77	–	77
17	1,00	нет	82	–	82

* – Продукт совместной ацидогидролитической поликонденсации А-174 и фенилтриметоксисилана в мольном соотношении 1:5.

** – Молекулярная масса золь-фракции.

Приведенные в таблице 2 значения вискозиметрической молекулярной массы ПММА, полученного с добавками удлинителей, хорошо согласуются с

приведенными ниже данными гель-хроматографического анализа (таблица 3, рисунок 3).

При сопоставлении значений M_w и M_n с величинами M_η видно, что $M_n < M_\eta < M_w$, при этом все образцы характеризуются близкой и достаточно высокой полидисперсностью, свойственной для полимеров, синтезируемых суспензионной полимеризацией. В то же время предгелевые величины молекулярных масс (при содержании добавки 0,05 мас. % ОМССО или промышленной смеси бисметакралатов) отличаются не сильно, что наводит на мысль о возможном микрогелевом характере последующего формирования сетки.

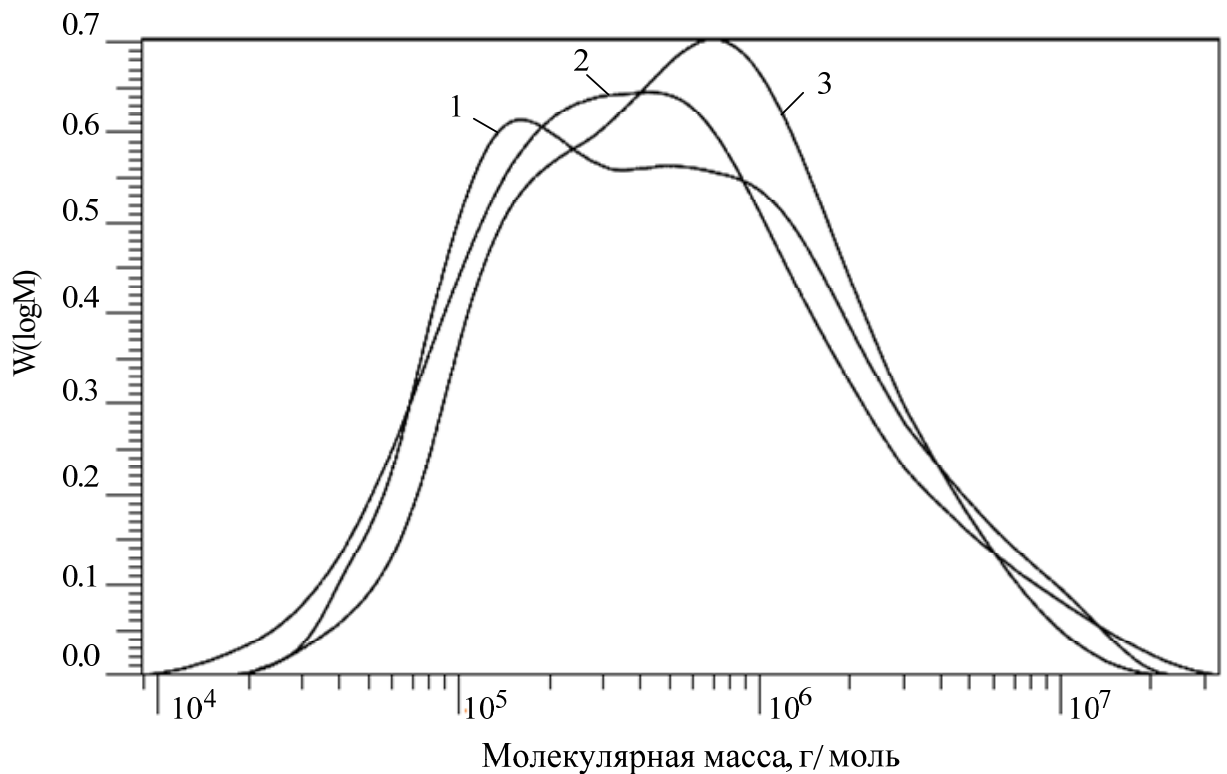


Рисунок 3 – Гель-хроматограммы ПММА (1), синтезированного в присутствии ОССО в количестве 0,01 (2) и 0,03 мас. % (3)

Таблица 3 – Молекулярно-массовые характеристики ПММА и его образцов, синтезированных с добавками ОМССО*

№ образца	Количество ОМССО, масс. %	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	0	232	1260	5,4
2	0,01	285	1140	4,0
3	0,03	198	1200	6,0
4	0,05	-	-	-

* – продукт, полученный на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

По данным термомеханических измерений (рисунок 4) растворимые ПММА с добавками 0,01÷0,05 мас. % ОМССО имеют совпадающие с немодифицированным полимером температуры стеклования в интервале 110÷120 °С, но отличаются по значениям температур текучести, которые на 20÷40 °С превышают таковые для чистого ПММА и характеризуются четко выраженным интервалом эластичности в области 140÷180 °С.

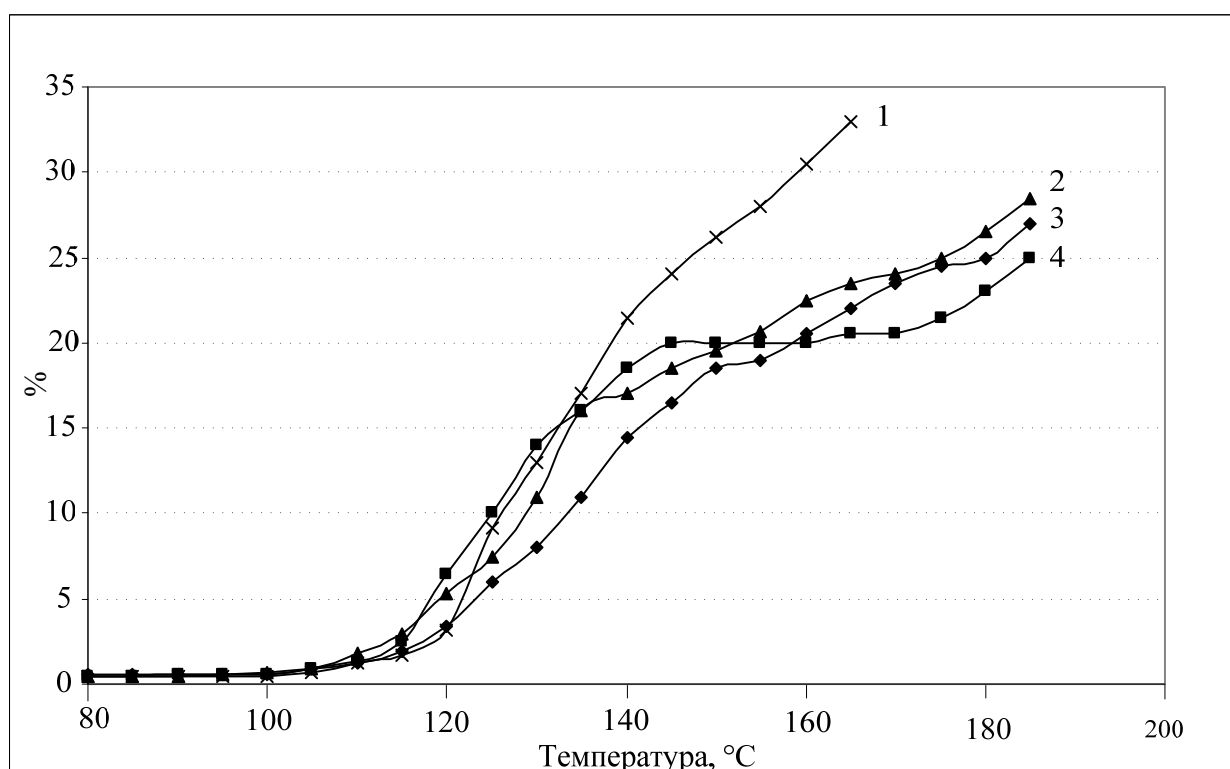


Рисунок 4 – Термомеханические кривые: 1–ПММА, 2÷4–ПММА, полученные с добавками ОССО в количестве 0,01 (2); 0,03 (3) и 0,05 мас. % (4).

Таким образом, метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны могут быть использованы в качестве удлиняющих или сшивающих агентов для получения изделий из синтезируемых методом блочной полимеризации акрилатов, например, триплексных стекол. В связи с этим представлялось интересным осуществить синтез ОМССО ацидолизом непосредственно в среде метилметакрилата и других акрилатов.

3.2 Ацидогидролитическая (со)поликонденсация функциональных триалкоксисиланов

Ацидогидролитическая поликонденсация (АГПК) трифункциональных алкоксисиланов является эффективным методом синтеза кремнийорганических смол со средневесовыми молекулярными массами 1000÷15000. Структуры исходных и полученных соединений подтверждали ^1H , ^{29}Si ЯМР-спектрами. Ниже представлены ЯМР ^1H спектры исходных алкоксисиланов (рисунки 5-7).

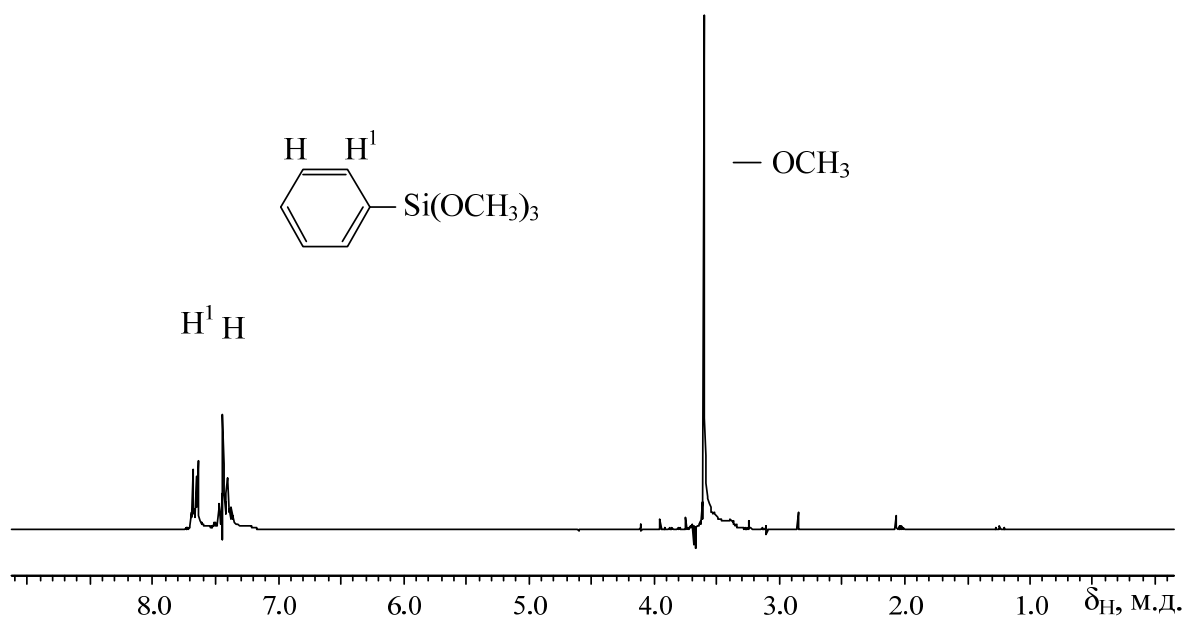


Рисунок 5 – ЯМР ^1H спектр фенилтриметоксисилана

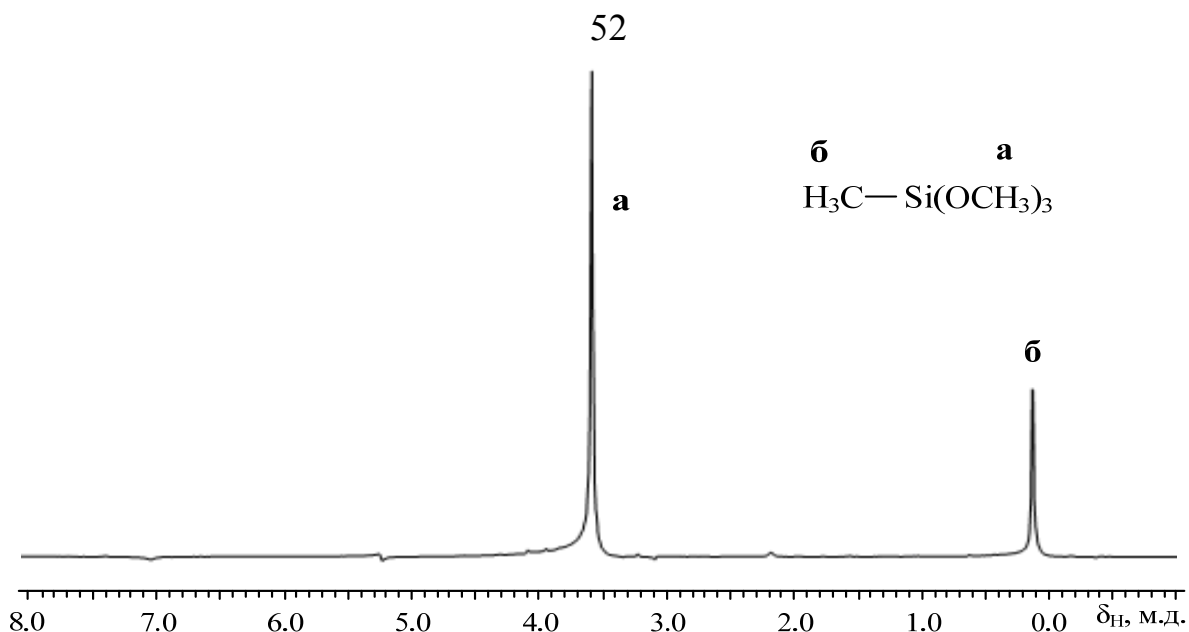


Рисунок 6 – ЯМР ^1H спектр метилтриметоксисилана

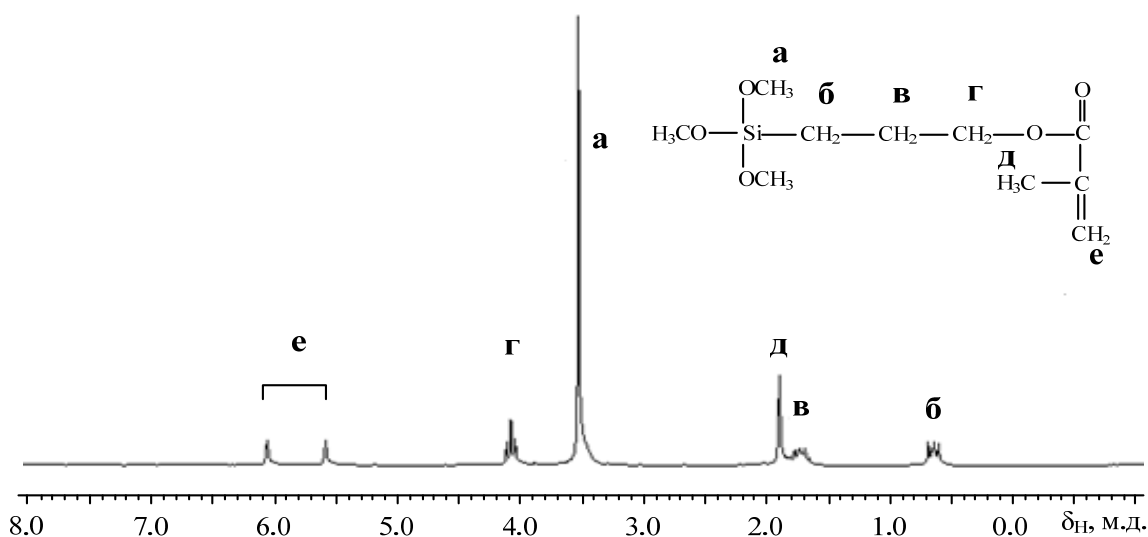
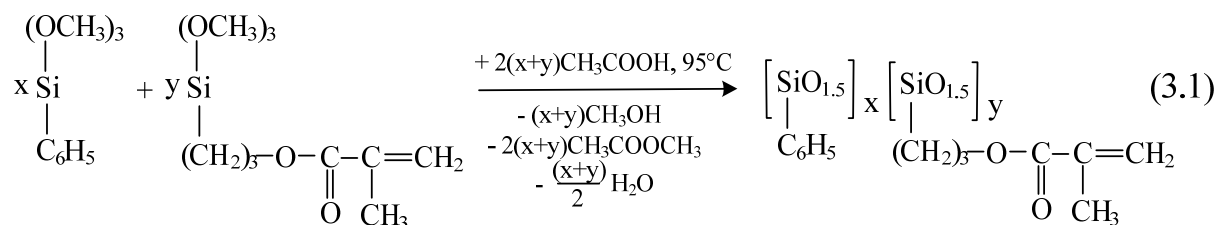


Рисунок 7 – ЯМР ^1H спектр γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана

3.2.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) и фенилтриметоксисилана (ФТМС)

Ранее на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ имени Д.И. Менделеева были синтезированы и охарактеризованы метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны на основе мономера γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) методами гидролитической и ацидогидролитической поликонденсации. АГПК А-174 была проведена без использования растворителя.

На первом этапе настоящей работы была проведена АГПК А-174 и фенилтриметоксисилана при их различных мольных соотношениях. Мольное соотношение уксусная кислота/силан было 1:2. Ацидогидролитическую сополиконденсацию А-174 и ФТМС проводили по следующей схеме:



Продукты реакций представляют собой прозрачные вязкие жидкости и твердые вещества желтоватого цвета в зависимости от содержания фенилсилсесквиоксанных фрагментов. Условия реакции проведены в таблице 4.

Таблица 4 – Степень завершенности гидролитической сополиконденсации при различных соотношениях А-174 и ФТМС в течение 10 ч (мольное соотношение силанов и уксусной кислоты равно 1:2)

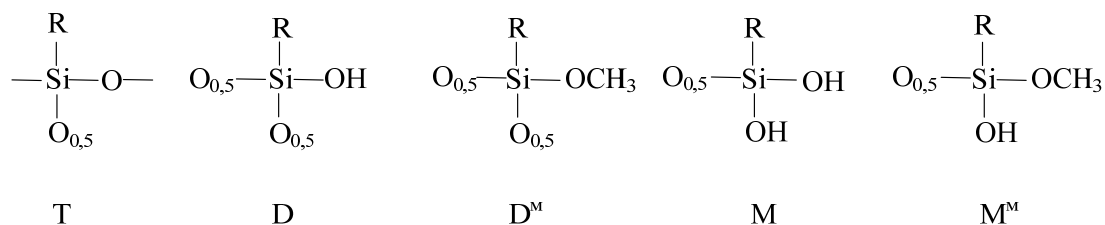
Опыт №	Мольное соотношение А-174:ФТМС	% НСl от суммы молей силанов, %	Степень завершенности реакции, %
1	1:1	6	90
2	1:1	2	92
3	1:1	0,7	99
4	5:1	0,7	92
5	3:1	0,7	93
6	1:3	1,0	95
7	1:3	0,7	95
8	1:5	0,7	91
9	1:7	0,7	94
10	1:9	0,7	91

На рисунке 8 представлены ЯМР ^1H спектры продуктов реакции А-174 и ФТМС при различных соотношениях силан/НСІ. Можно отметить, что степень завершенности процессов превышает 90 %. Оптимальным является добавка 0,7 мас. % соляной кислоты от массы исходных силанов. В этом случае, как видно из ^1H ЯМР спектров, сигналы, соответствующие группе $-\text{OCH}_3$ в исходном γ -метакрилоксипропилтриметоксисилане, в области 3,52 м.д. и фенилтриметоксисилане в области 3,59 м.д., отсутствуют.

В кремниевых ЯМР спектрах продуктов ГПК А-174 и ФТМС при различных соотношениях (рисунок 9) наблюдаются значительные по интенсивности сигналы атомов кремния, отнесенные предположительно к силсесквиоксановым структурам с фенильными (в области -78 м.д.) и метакрилоксипропильными (в области -65 м.д.) фрагментами.

В MALDI-TOF масс-спектре продукта АГПК, полученного при мольном соотношении А-174 и ФТМС, равном 1:5, наблюдается более широкий набор пиков в сравнении с олигомерами на основе только одного А-174. При этом из таблицы 5 видно, что практически все структуры силсесквиоксанов содержат соединения с метакрилоксипропильными радикалами.

Для анализа ЯМР ^{29}Si -спектров и описания предполагаемых брутто-формул полученных олигомеров использованы следующие условные формулы фрагментов молекул олигосилсесквиоксанов (где $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ или Ph):



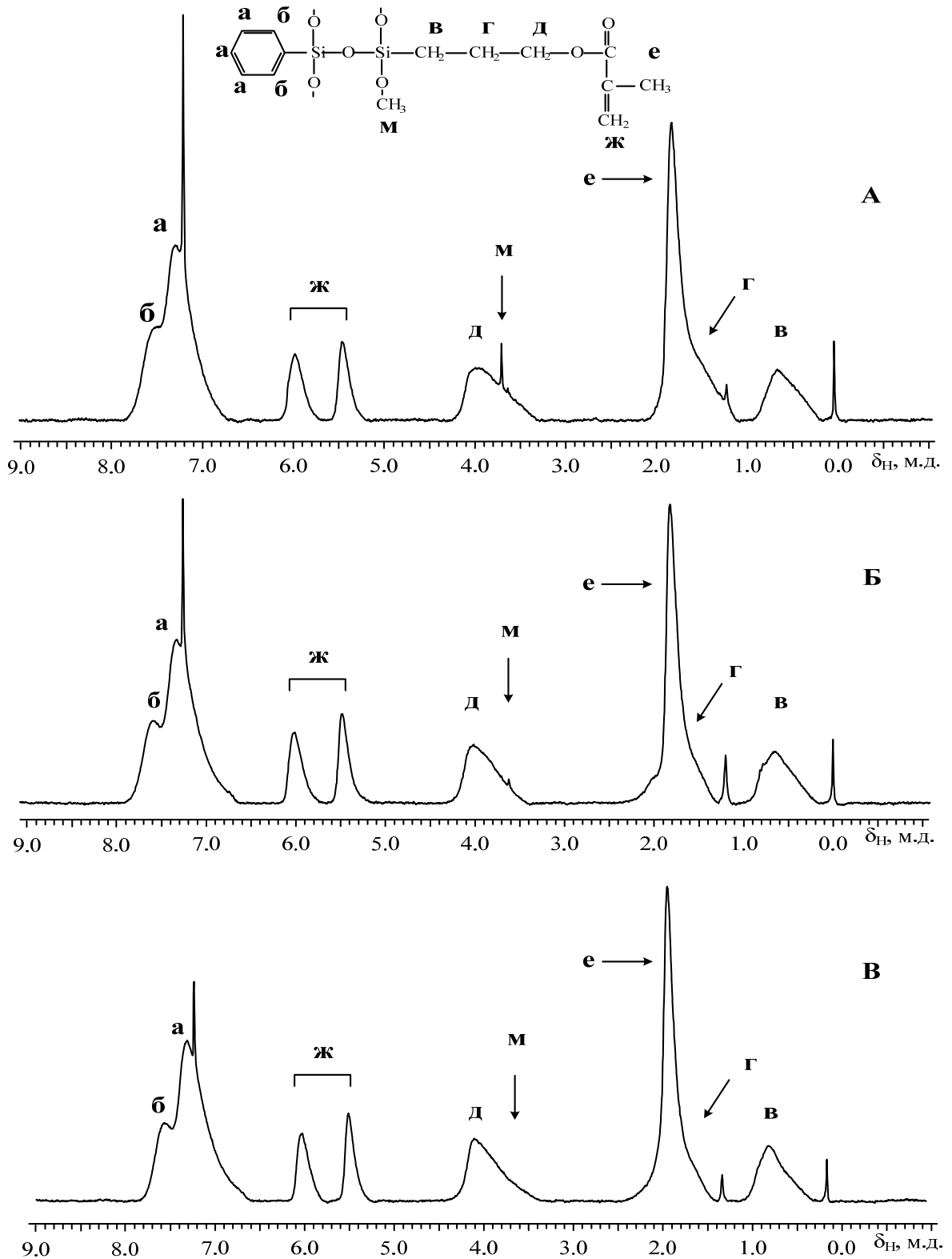


Рисунок 8 – ЯМР ^1H спектры продуктов ацидогидролитической сополиконденсации при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:1 в присутствии 6,0 (А), 2,0 (Б) и 0,7 мол. % (В) соляной кислоты на 1 моль силанов

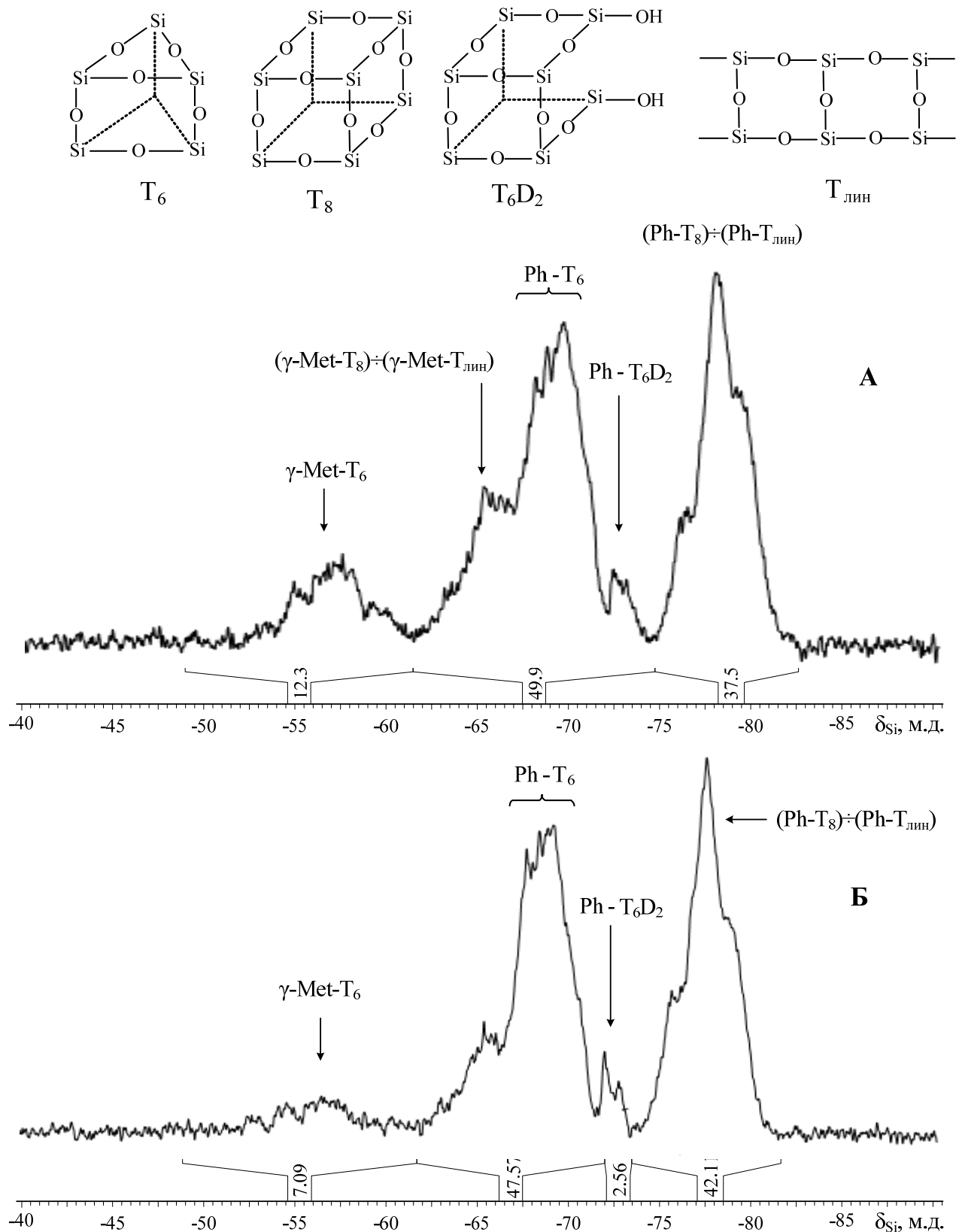


Рисунок 9 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 в присутствии соляной кислоты при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:5 (А) и 1:7 (Б)

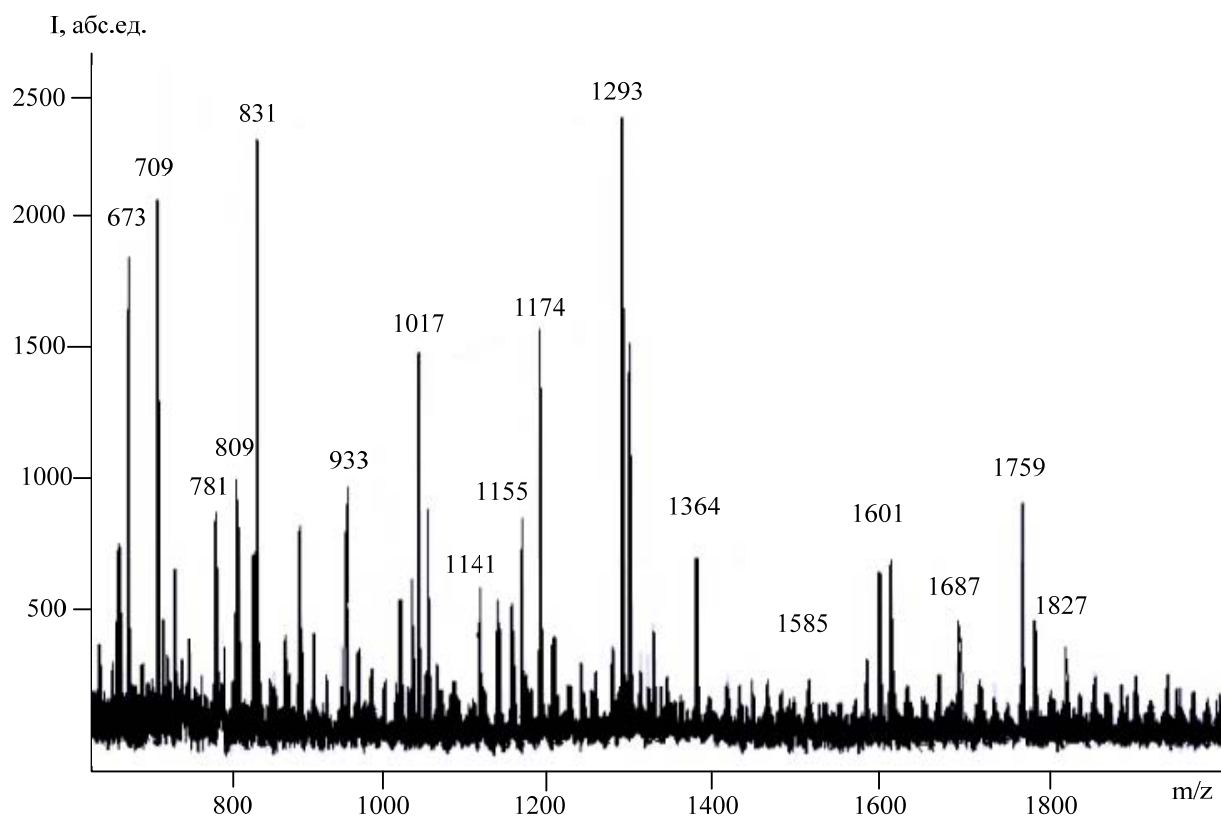


Рисунок 10 – Масс-спектр MALDI-TOF продукта сополиконденсации А-174 и ФТМС, полученного при их мольном соотношении 1:5

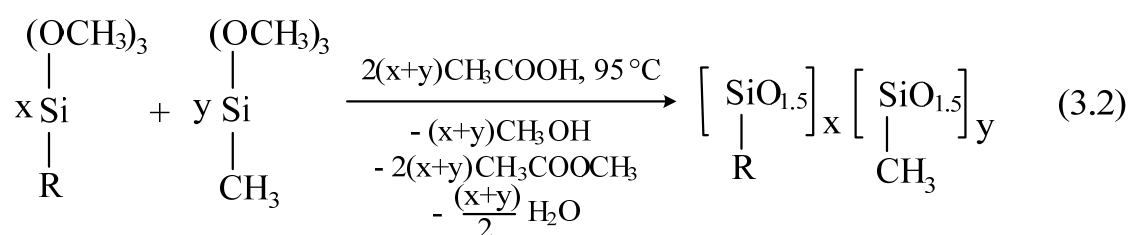
Таблица 5 – Массовые числа и предполагаемые структуры олигомеров, полученных гидролитической соконденсацией А-174 и ФТМС при мольном соотношении 1:5

Кол-во Si-O звеньев	Брутто-формула	m/z	Кол-во Si-O звеньев	Брутто-формула	m/z
4	$[D^M_2M_2-1]Na^+H_2^+$	673	8	$[T_8-2]Na^+$	1155
	$[TM_2M^M-2]Na^+H_2^+$	709		$[T_6D_2-2]Na^+H^+$	1174
5	$[D_3M_2-1]Na^+$	781	9	$[T_8D-2]Na^+$	1293
	$[DD^M_2M_2-1]Na^+$	809	10	$[T_{10}-1]Na^+H^+$	1364
	$[D_3M_2-2]Na^+$	831	11	$[T_8D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1585
6	$[T_6-2]Na^+$	897		$[T_{10}D-3]Na^+$	1601
	$[T_2D_4-2]Na^+$	933	$[T_6D_5-4]Na^+$	1687	
7	$[T_4D_2D^M-1]Na^+$	1017	13	$[T_{12}D-1]Na^+$	1759
8	$[T_4D_4-1]Na^+$	1141		$[T_{10}D_3-2]Na^+$	1827

Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF (таблица 5) хорошо согласуются с соответствующим кремниевым спектром (рисунок 9).

3.2.2 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и метилтриметоксисилана

Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 и метилтриметоксисилана (МТМС) была проведена в аналогичных работе [71] условиях по схеме:



Как видно из таблицы 6, при содержании метилтриметоксисилана в исходной реакционной смеси больше, чем 1 моль на 1 моль А-174 происходит образование нерастворимых гелей.

Таблица 6 – Условия проведения АГПК А-174 и МТМС при различных мольных соотношениях в присутствии HCl (0.7 % от массы мономеров)

Опыт №	Мольное соотношение А-174:МТМС	Мольное соотношение силаны:CH ₃ COOH	Степень завершенности реакции, %	Растворимость в хлороформе
1	1:3	1:1.75	72	Нет
2	1:2	1:2	80	Нет
3	1:1	1:2	86	Нет
4	3:1	1:1.5	78	Да
5	3:1	1:1.75	84	Да
6	3:1	1:2	89	Да
7	5:1	1:2	92	Да
8	9:1	1:2	85	Да

Скорость АГПК А-174 и МТМС примерно в 2 раза выше, чем наблюдаемая для смесей А-174 и ФТМС, и уже после 4 ч протекания процесса выделение низкомолекулярных продуктов не происходит. Несмотря на это, в ЯМР ^1H спектрах продуктов присутствуют незначительные по интенсивности сигналы протонов в метоксигруппах, указывающие на неполноту их гидролиза (рисунок 11). Полученные продукты после отмывки представляли собой нерастворимые гели (опыты 1–3 таблицы 6) либо растворимые в органических растворителях (ацетон, хлороформ, ТГФ) твердые вещества (опыты 4–8 таблицы 6) светло-желтого цвета.

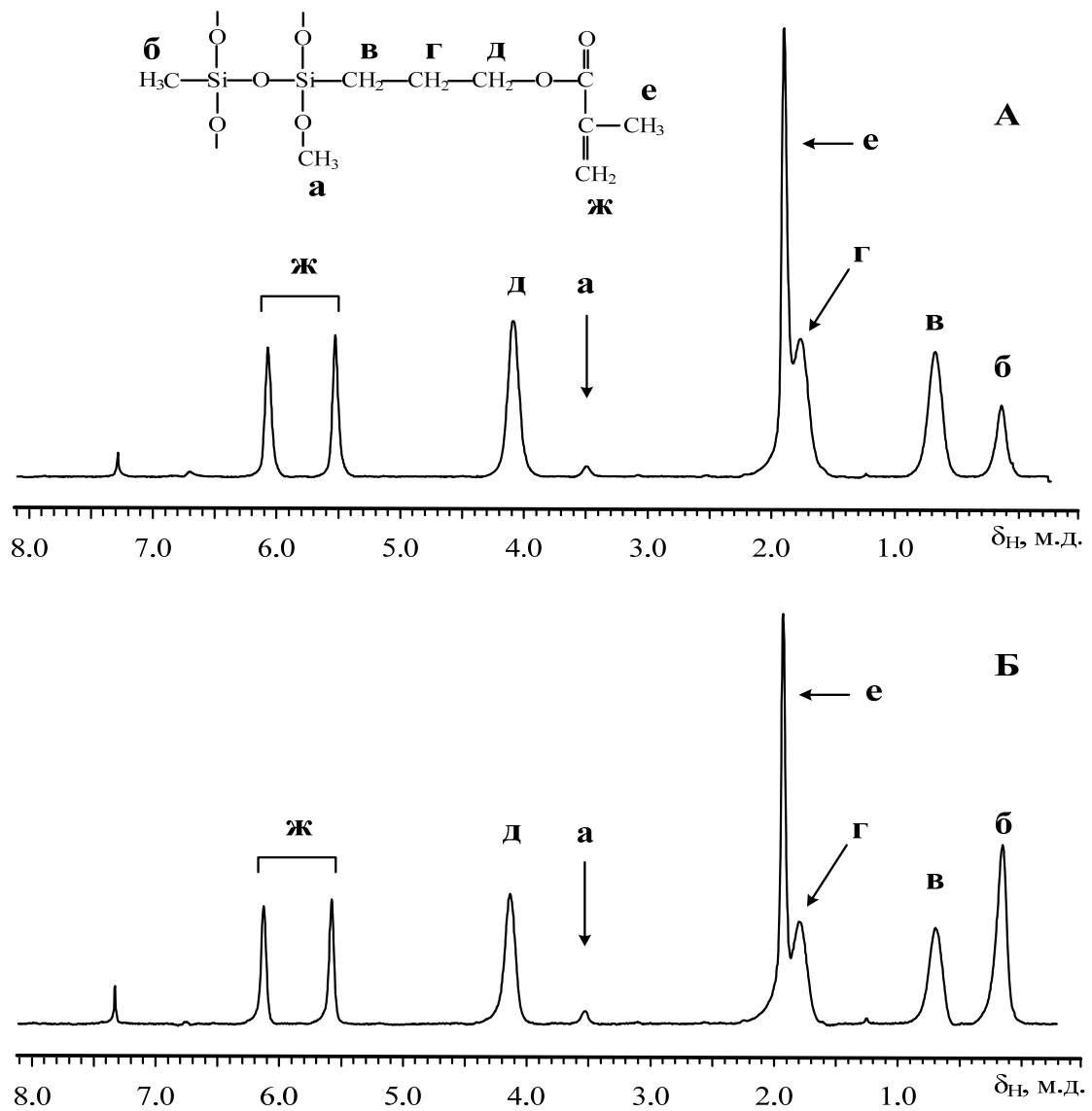
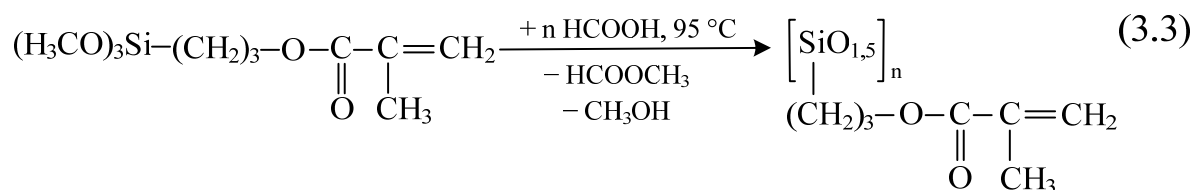


Рисунок 11 – ЯМР ^1H спектры продуктов ацидогидролитической сополиконденсации образцов 7 (А) и 4 (Б) таблицы 6

3.2.3 Синтез олигоорганосилсесквиоксанов ацидогидролитической поликонденсацией А-174 под действием муравьиной кислоты

Поликонденсация триалкоксисилана может быть осуществлена с использованием сильных карбоновых кислот, таких как трифторуксусная или муравьиная кислота, в отсутствие воды [45].

Нами была проведена реакция ацидогидролитической поликонденсации А-174 муравьиной кислотой по схеме:



Образование силоксановых связей в данном случае происходит через образование спирта и сложного эфира муравьиной кислоты. При использовании $1,75 \div 3$ молей муравьиной кислоты и 0,7 мол. % HCl на 1 моль А-174 при различной температуре происходит образование бесцветных вязких жидкостей. Количество остаточных групп Si-OCH₃ (определяется наличием сигнала на 3.50 - 3.55 м.д. в ¹H ЯМР спектре) было использовано для расчета степени превращения групп -OCH₃ в А-174 для каждого образца. Сигналы протонов γ-метакрилоксипропильного остатка сохраняют свои относительные интенсивности неизменными в ходе реакции, поэтому они могут быть использованы в качестве внутренних стандартов. Степени завершенности реакций приведены в таблице 7.

Высокая степень завершенности процесса ацидогидролитической поликонденсации А-174 (~ 99 %) достигается при мольных соотношениях А-174:НСООН = 1:1,75÷3 при проведении синтеза более 10 ч. Интересным является факт снижения степени завершенности при дальнейшем увеличении количества муравьиной кислоты относительно количества силана (85 % и 62 % при мольных соотношениях А-174:НСООН = 1:4 и 1:5 соответственно).

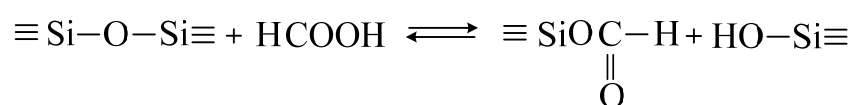
Таблица 7 – Условия проведения ацидогидролитической поликонденсации А-174 в присутствии муравьиной кислоты и каталитических количеств HCl

№ опыта	Мольн. соотношение А-174:НСООН	Температура проведения реакции, °С	Время проведения реакции, ч	Степень завершенности реакции, %
1	1:3	40	6	29
2	1:3	50	10	59
3	1:3	60	10	76
4	1:3	70	3	61
5	1:3	70	10	95
6*	1:3	70	10	90
7	1:3	80	10	98
8	1:3	90	10	99
9	1:1,75	95	10	91
10	1:1,75	95	15	92
11	1:1,75	95	20	94
12	1:1,75	95	30	99
13	1:3	95	25	99
14	1:3	95	40	99
15**	1:3	95	40	92
16	1:3	70	70	99
17	1:4	70	70	85
18	1:5	70	70	62

* – Реакция проведена без использования HCl.

** – Реакция проведена в смеси бисметакрилатов (массовое соотношение А-174:смесь бис-ГМА/ТГМ-3 = 70:30).

Причиной этого, вероятно, является обратимость реакции ацидолиза:



Понижение выхода силоксанов вызвано смещением равновесия реакции вправо при значительном избытке кислоты.

Как видно из ^1H ЯМР спектров продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 (рисунок 12) ацидолиз метоксигрупп полностью протекает за 10 ч при мольном соотношении А-174:НСООН равном 1:3,0. Сигналы, соответствующие группам $-\text{OCH}_3$ в исходном А-174 в области 3,52 м.д., в спектре полученного олигомера отсутствуют.

В кремниевом ЯМР спектре продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174 при мольном соотношении А-174:НСООН = 1:1.75 (рисунок 13) наблюдаются сигналы атомов кремния, отнесенные нами с учетом литературных данных к следующим структурам:

$\delta_{\text{Si}} = -48 \div -51$ м.д. – атомы кремния в фрагментах $(\gamma\text{-Met})\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{0,5}$ или $(\gamma\text{-Met})\text{Si}(\text{OH})(\text{OCH}_3)\text{O}_{0,5}$;

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

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – $(\gamma\text{-Met})\text{SiOH}(\text{O}_{0,5})_2$ в структурах $\text{T}_8 \div \text{T}_{\text{лин}}$;

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

При этом в ^{29}Si ЯМР спектре наблюдается более высокая интенсивность сигналов атомов кремния с гидроксильными группами в сравнении с продуктами ацидолиза в присутствии уксусной кислоты [71].

Анализ наборов пиков в MALDI-TOF масс-спектрах продуктов ацидолиза А-174 (рисунок 14, 15 и таблица 8) указывает на существенное влияние времени синтеза и температуры реакции. Как видно из рисунка 14, А молекулярные массы олигомеров, полученных при температуре 70 °С, после 10 часов реакции не превышают 1600.

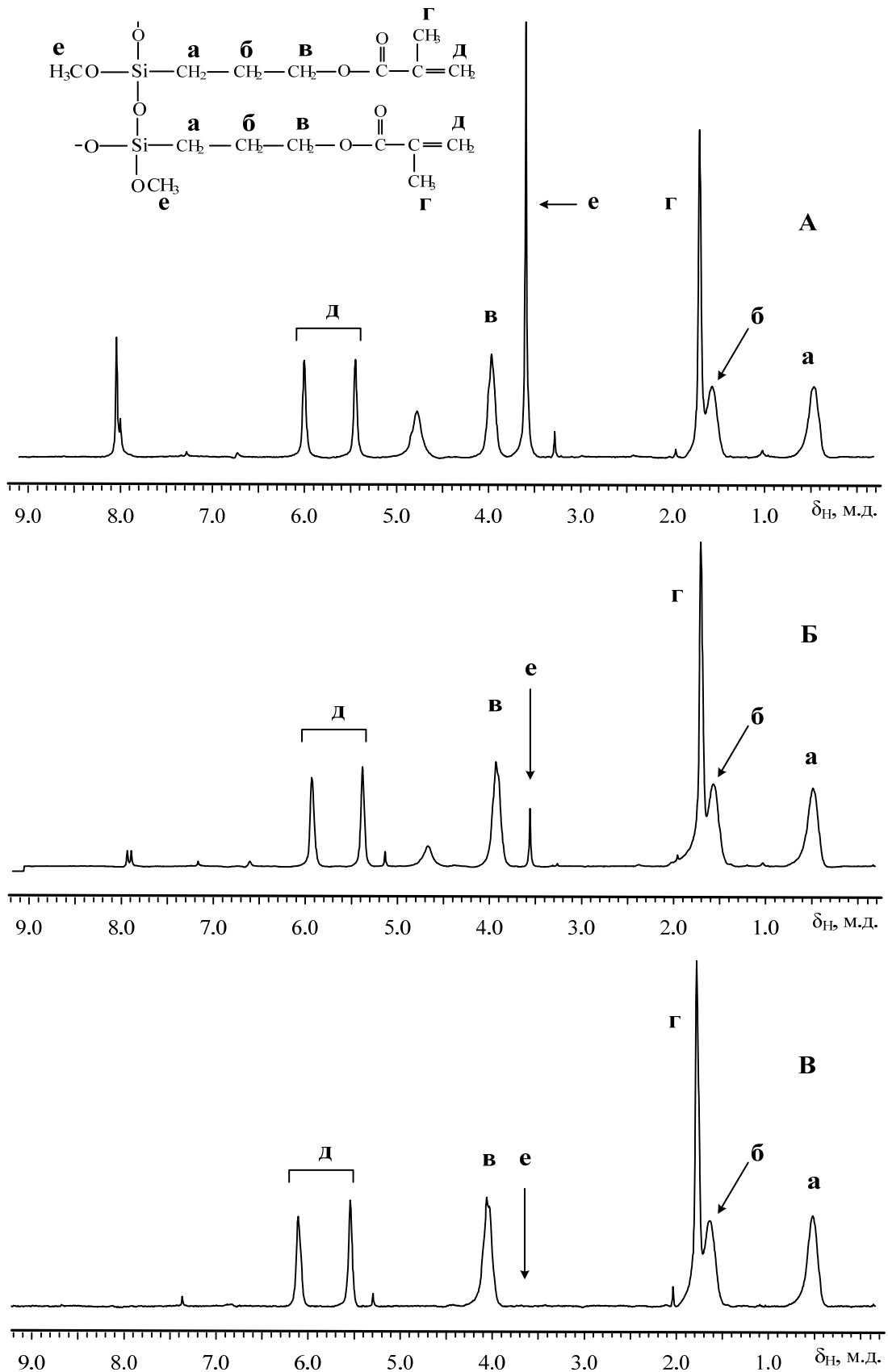


Рисунок 12 – ЯМР ^1H спектры исходной смеси алкоксисиланов (А) и продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 при температуре 70°C (мол. соотношение А-174:НСООН равно 1:3) после 3 ч (Б) и 10 ч (В)

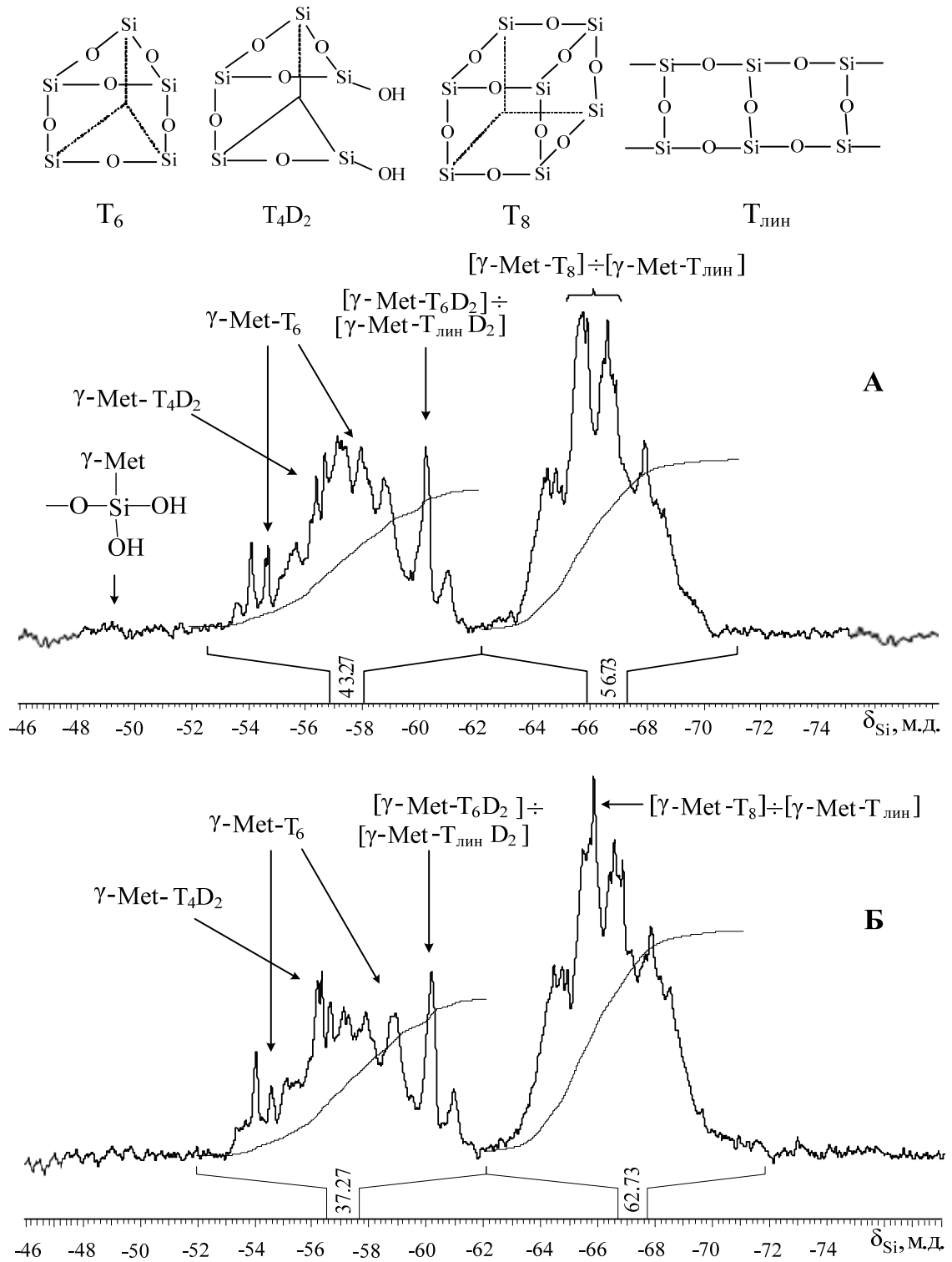


Рисунок 13 – ЯМР ^{29}Si -спектр продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученного при мольном соотношении А-174:НСООН = 1:1.75 (А) и 1:3 (Б).

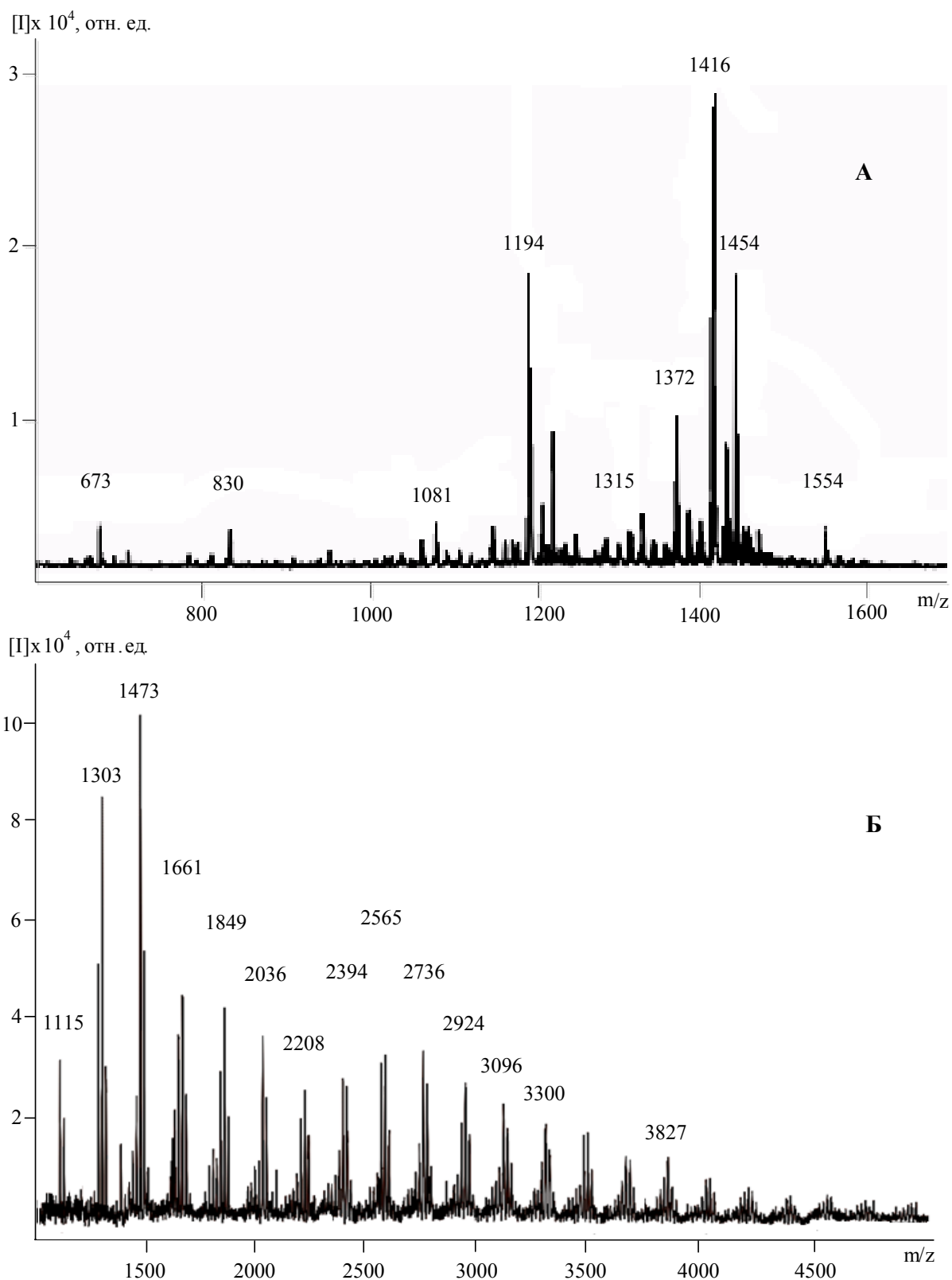


Рисунок 14 – MALDI-TOF масс-спектры продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученных при мольном соотношении А-174: НСООН 1:3 при 70 °С в течение 10 ч (А) и 70 ч (Б).

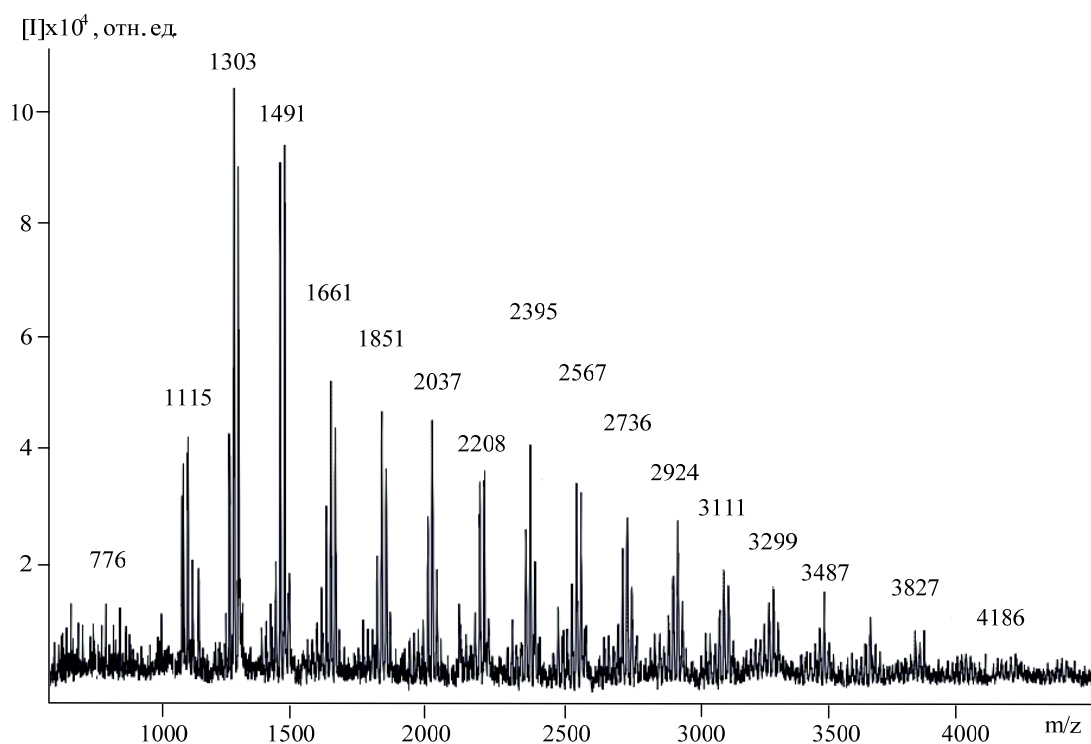


Рисунок 15 – MALDI-TOF масс-спектр продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174, полученного при мольном соотношении А-174:НСООН = 1:1.75 при температуре 95 °С в течение 30 часов.

С повышением температуры скорость АГПК увеличивается, однако процесс конденсации с образованием Si-O-Si происходит довольно медленно даже при 90°С в течение 10 часов.

Ацидогидролитической поликонденсацией при мольном соотношении А-174:НСООН = 1:1.75 и температуре реакции 95 °С в течение 25÷30 часов получали соответствующие олигомеры с молекулярными массами от 1000÷4000, при длительности процесса 40 ч – молекулярная масса превышала 4500.

Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF (рисунок 15) хорошо согласуются с соответствующим кремниевыми спектрами (рисунок 13).

Таблица 8 – Предполагаемые структуры олигомеров, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 при мольном соотношении А-174:НСООН = 1:1.75, температура 95°C, 30 ч.

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула	m/z	Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула	m/z
6	$[T_4D_2]Na^+$	1115	14	$[T_{10}D_4]Na^+H_2^+$	2567
7	$[T_4D_3]Na^+$	1303	15	$[T_{12}D_3]Na^+H^+$	2736
8	$[T_4D_4]Na^+$	1491	16	$[T_{12}D_4]Na^+H^+$	2924
9	$[T_6D_3]Na^+$	1661	17	$[T_{12}D_5]Na^+$	3111
10	$[T_6D_4]Na^+H_2^+$	1851	18	$[T_{12}D_6]Na^+$	3299
11	$[T_6D_5]Na^+$	2037	19	$[T_{12}D_7]Na^+$	3487
12	$[T_8D_4]Na^+H^+$	2208	21	$[T_{16}D_5]Na^+$	3827
13	$[T_8D_5]Na^+$	2395	23	$[T_{18}D_5]Na^+H^+$	4186

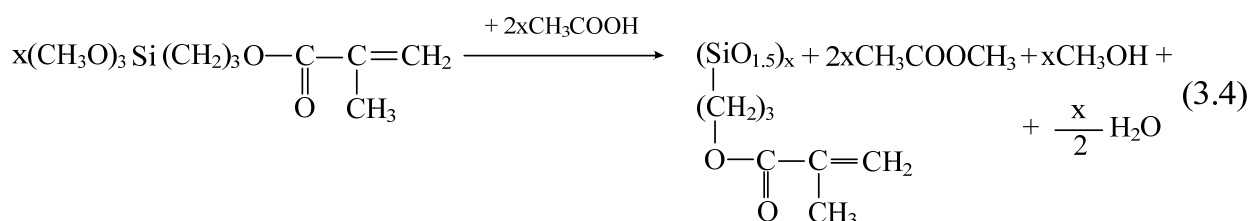
3.3 Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде метакриловых мономеров

Метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны с успехом используют для улучшения механических свойств полимерных материалов. Однако равномерное распределение МССО в метакриловых полимерах затруднено, ввиду высокой вязкости последних. Поэтому была проведена ацидогидролитическая поликонденсация трифункциональных силанов в среде метакриловых мономеров, перед их полимеризацией.

3.3.1 Ацидогидролитическая поликонденсация А-174

в среде метилметакрилата (ММА)

Ацидогидролитическую поликонденсацию (АГПК) γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) проводили в среде метилметакрилата в присутствии каталитических количеств соляной кислоты:



Завершенность процесса P оценивали по уравнению:

$$P = \frac{m_{\text{л.}}^{\text{н}}}{m_{\text{л.}}^{\text{выч}}} = \frac{m_1 - m_2}{m_{\text{л.}}^{\text{выч}}} \times 100\%$$

где $m_{\text{л.}}^{\text{н}}$ – найденная масса летучих компонентов, $m_{\text{л.}}^{\text{выч}}$ – вычисленная масса летучих компонентов ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, CH_3OH и воды, кроме акрилатов), m_1 – масса исходного силана, m_2 – масса реакционной смеси после завершения процесса и удаления низкокипящих продуктов. Процесс контролировали также по исчезновению сигналов метоксигрупп в спектрах ЯМР ^1H и по перераспределению сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si .

В соответствии с [71] молярное соотношение силаны:уксусная кислота было выбрано $1:1.75 \div 2.00$. При ацидогидролитической поликонденсации А-174 в среде ММА степень завершенности реакции растет с увеличением концентрации силана в смеси с ММА (таблица 9). Оптимальное соотношение А-174:ММА, которому соответствует удовлетворительная степень завершенности реакции (90 %), равно 70:30.

Таблица 9 – Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 при мольном соотношении А-174:СН₃СООН равном 1:1.75, температура 95°С, 10 ч

№ опыта	Мас. соотношение А-174:ММА	Степень завершенности реакции, %
1	5:95	0
2	30:70	1
3	40:60	56
4	50:50	82
5	70:30	90
6	80:20	92
7	90:10	95

Анализ ЯМР ¹Н-спектров продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 в среде метилметакрилата (рисунок 16) показал, что ацидолиз метоксигрупп протекает полностью после 10 ч реакции при массовых соотношениях А-174:ММА = 50:50÷70:30. Интенсивность сигналов, соответствующих группам -ОСН₃ в ЯМР ¹Н спектре исходного А-174 в области 3.52 м.д., по мере течения процесса постепенно уменьшается, и в спектре конечного олигомера они отсутствуют. Для массового соотношения А-174:ММА = 30:70 метоксигруппы в реакционной смеси присутствуют даже после 10 ч нагревания при 95 °С (рисунок 16, А).

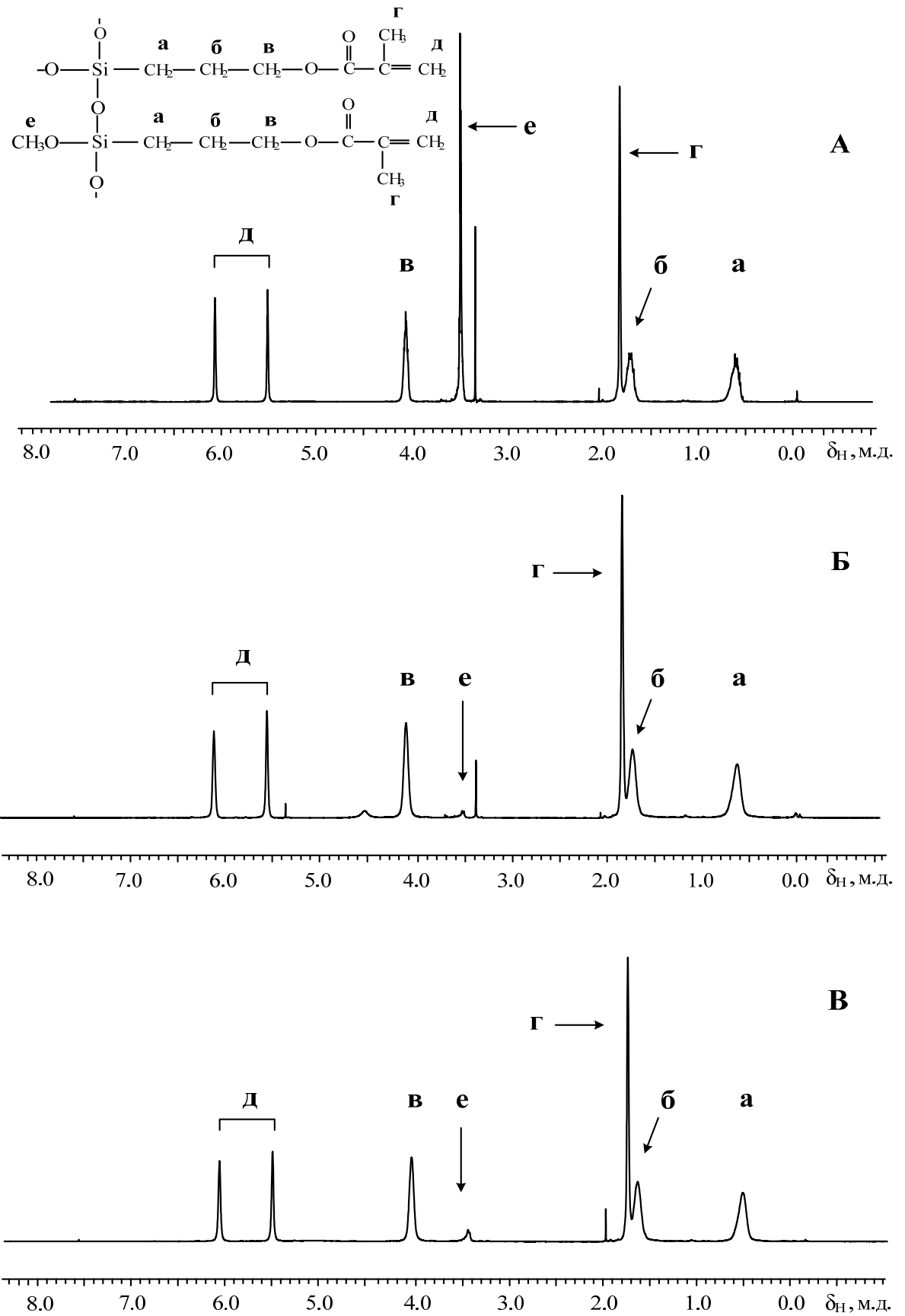


Рисунок 16 – ЯМР ^1H спектры продуктов, полученных ацидогидролитической поликонденсацией А-174 при масс. соотношении А-174:ММА = 30:70 (А), 50:50 (Б), 70:30 (В)

По данным ЯМР ^{29}Si -спектроскопии увеличение концентрации силана в метилметакрилате способствует образованию клеткоподобных и лестничных фрагментов (рисунок 17), которым соответствуют сигналы в области $\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. (структуры T_8 , T_{10} , T_{12} , а также лестничные фрагменты силсесквиоксидов $T_{\text{лин}}$); и $\delta_{\text{Si}} = -58$ м.д. (структура T_6). При меньших концентрациях силана происходит лишь частичная конденсация силанольных групп и, как следствие, наблюдается значительная интенсивность в спектрах сигналов атома кремния в областях $-48 \div -51$ м.д., характерных для фрагментов M или M^M и $-59 \div -61$ м.д. (D) в структурах типа $T_6D_2 \div T_{\text{лин}}D_2$). При этом сигналы атомов кремния, связанных с метоксигруппами, смещены относительно Si-OH в более отрицательную область по шкале м.д. [9].

В масс-спектрах MALDI-TOF продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174 (рисунок 18) наблюдаются широкие наборы пиков с молекулярными массами от 750 до 4400 для степеней завершенности реакции $\sim 90\%$ (масс. соотношение А-174:ММА = 70:30). Олигомер, полученный в среде ММА, содержит набор соединений с 4÷19 силоксановыми звеньями (таблица 10). Структуры варьируются от циклических (D_3 , D_4) и циклолинейных (T_2D_4 , T_4D_3 и т.д.) до клеткоподобных (T_8 , T_{10}) и разветвленных (T_6D_{10} и др.).

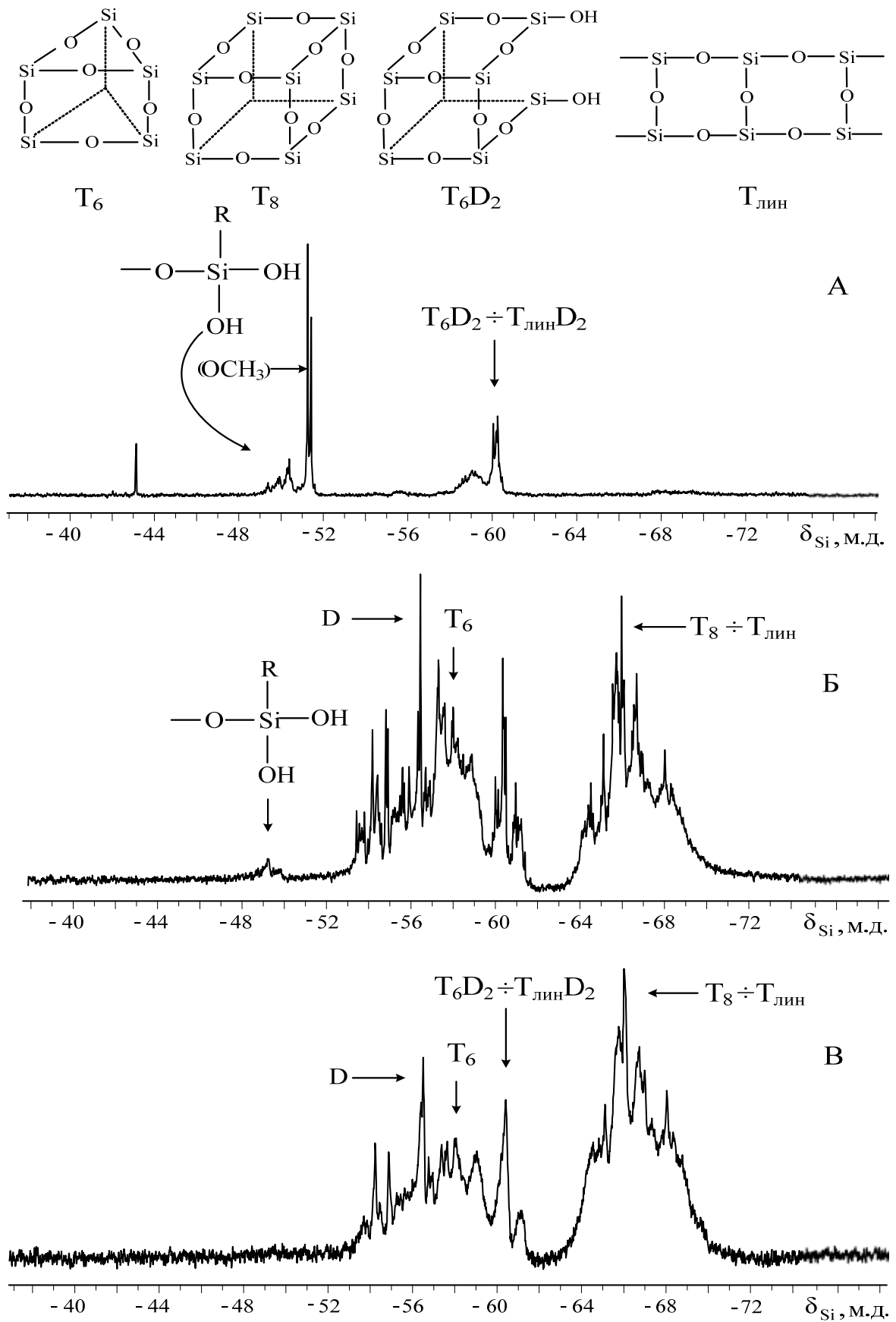


Рисунок 17 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов ацидолиза А-174 при мас. соотношении А-174:ММА = 30:70 (А), 50:50 (Б), 70:30 (В)

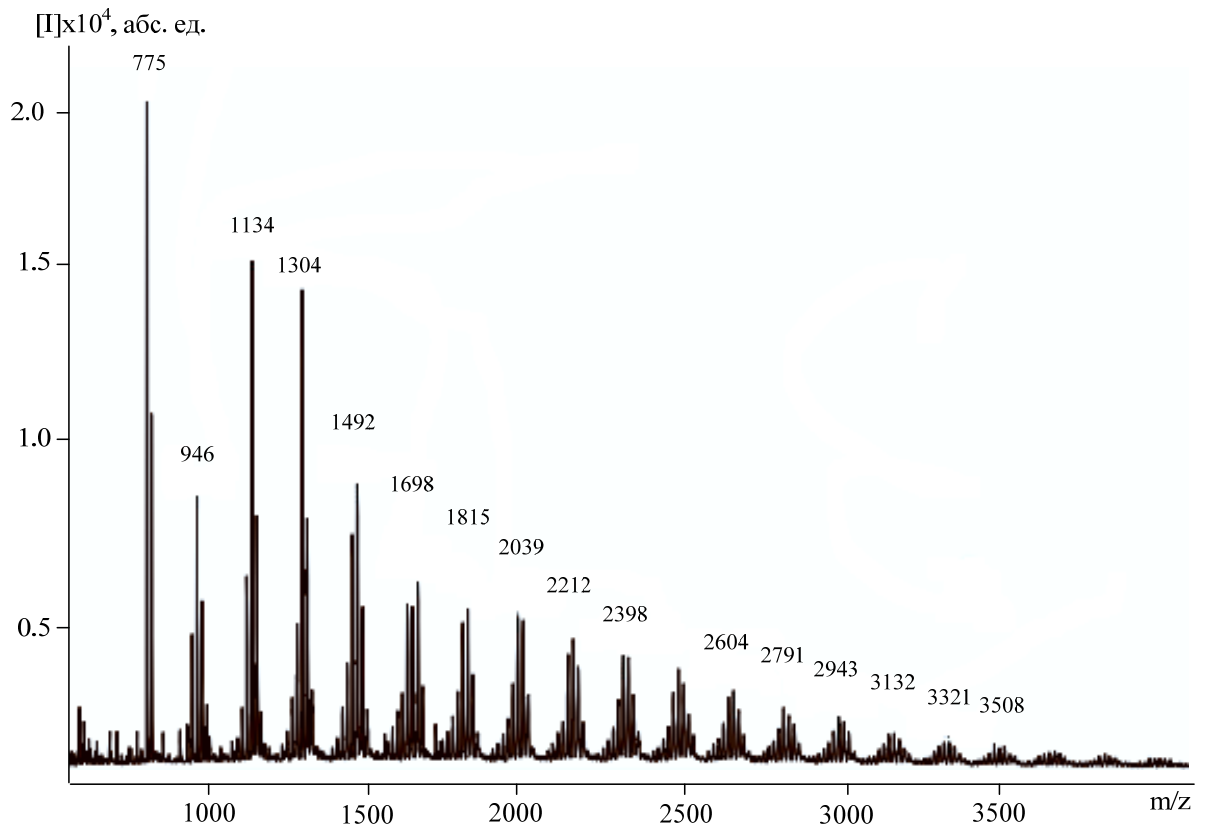
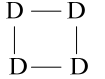
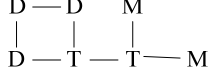
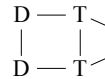
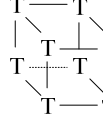
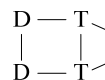
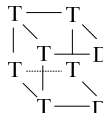
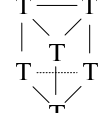
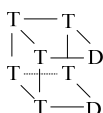
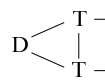
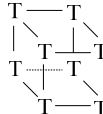
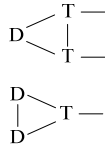
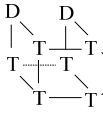
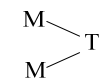
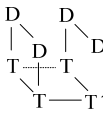
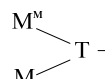
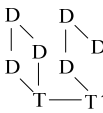
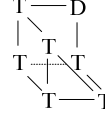
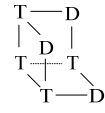
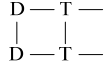
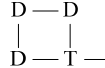


Рисунок 18 – Масс-спектры MALDI-TOF продуктов АГПК А-174 в ММА при массовом соотношении А-174:метилметакрилат = 70:30.

Таблица 10 – Возможные структуры олигосилоксанов, синтезируемых
АГПК в среде метакрилата

Количество Si–O звеньев	Структура	m/z*	Количество Si–O звеньев	Структура	m/z*
1	2	3	4	5	6
4	 (D ₄)	775	7	 (T ₂ D ₃ M ₂)	1337–1339
5	 (T ₂ D ₃)	946	8	 (T ₈)	1457
	 (T ₂ D ₂ D ^M)	959–963		 (T ₆ D ₂)	1473–1475
6	 (T ₆)	1099	9	 (T ₆ DD ^M)	1492
	 (T ₄ D ₂)	1115–1117		 (T ₈ D)	1645
	 (T ₃ D ₂ M) или (T ₂ D ₄)	1133–1135		 (T ₆ D ₃)	1661–1663
	 (T ₂ D ₂ M ₂)	1151		 (T ₄ D ₃)	1680–1683
	 (T ₂ D ₂ MM ^M)	1165		 (T ₂ D ₇)	1698–1700
7	 (T ₆ D)	1285–1287	10	[T ₁₀]	1815
	 (T ₄ D ₃) или (T ₄ D ₃)	1304		[T ₈ D ₂]	1834
	 (T ₄ D ₃)			[T ₆ D ₄]	1851–1854
	 (T ₂ D ₃)	1319–1321		[T ₄ D ₆]	1868
				[T ₂ D ₈]	1885

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
11	[T ₈ D ₃]	2021	14	[T ₄ D ₁₀]	2621
	[T ₆ D ₅]	2039	15	[T ₁₂ D ₃]	2738
	[T ₄ D ₇]	2056		[T ₆ D ₉]	2791
	[T ₂ D ₉]	2073		[T ₄ D ₁₁]	2809
12	[T ₁₂]	2195	16	[T ₁₂ D ₄]	2925
	[T ₁₀ D ₂]	2212		[T ₁₀ D ₆]	2943
	[T ₈ D ₄]	2230		[T ₈ D ₈]	2962
[T ₁₀ D ₃]	2380	[T ₆ D ₁₀]		2979	
13	[T ₈ D ₅]	2398	17	[T ₁₀ D ₇]	3132
	[T ₆ D ₇]	2414		[T ₈ D ₉]	3149
	[T ₄ D ₉]	2432	18	[T ₁₂ D ₆]	3301
[T ₁₂ D ₂]	2547	[T ₁₀ D ₈]		3321	
[T ₈ D ₆]	2585	[T ₈ D ₁₀]		3335	
14	[T ₆ D ₈]	2604	19	[T ₁₀ D ₉]	3508

* – Полу жирным шрифтом выделены наиболее интенсивные пики.

Предполагаемые структуры полученных олигомеров на основе анализа масс-спектров MALDI-TOF хорошо согласуются с соответствующим кремниевыми спектрами.

3.3.2 Ацидогидролитическая поликонденсация А-174

в среде бисметакрилатов

Ацидогидролитическую поликонденсацию γ -метакрилоксипропил-триметоксисилана в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 осуществляли при различных концентрациях силана в реакционной смеси бисметакрилатов. Результаты приведены в таблице 11.

В ¹H ЯМР спектрах продуктов (рисунок 19), полученных при различном содержании А-174 в реакционной смеси, видно, что гидролиз метоксигрупп незначительно протекает при 50 мас. % метилметакрилата в реакционной

смеси и только при содержании ММА менее 20 % сигналы метоксигрупп практически отсутствуют.

Таблица 11 – Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 при мольном соотношении А-174:CH₃COOH = 1:1.75 при температуре 95 °С

Опыт №	Содержание силана в реакционной смеси с метакрилатом, %	Время проведения, ч	Степень завершенности АГПК, %
1	40	10	6
2	50	10	18
3	70	10	52
4	80	10	62
5	80	15	79
6	80	20	88
7	90	10	92
8	95	10	96

На рисунке 20 хорошо видно влияние времени процесса на полноту процесса конденсации силанольных групп. В ²⁹Si ЯМР спектре (рисунок 20, Б) интенсивность сигналов атомов кремния полностью конденсированных силсесквиоксановых структур в продукте после 20 ч ацидолиза в 3 раза выше, чем для продукта после 10 ч.

В масс-спектре MALDI-TOF продукта ацидогидролитической поликонденсации А-174 в среде бисметакрилатов (рисунок 21) наблюдается широкий набор пиков с молекулярными массами от 590 до 3200 для степеней завершенности ~ 60 % (масс. соотношение А-174: смесь бис-ГМА-ТГМ-3 = 80:20). Указанные значения молекулярных масс олигомеров соответствуют числу силоксановых звеньев 3÷17. Структуры варьируются от циклических (D₃, D₄) и циклолинейных (T₂D₄, T₄D₃ и т.д.) до клеткоподобных (T₈, T₁₀) и разветвленных (T₆D₁₀ и др.).

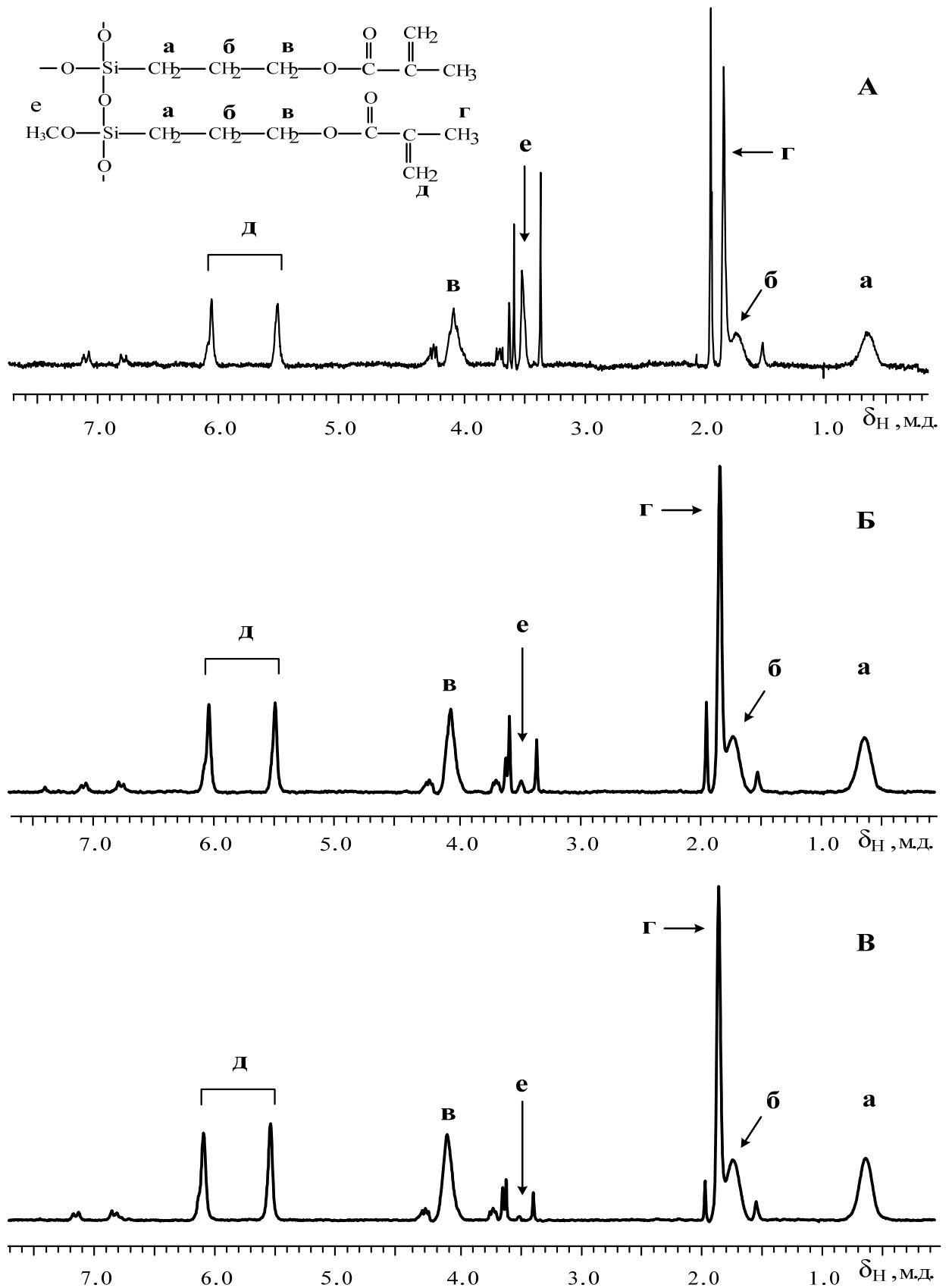


Рисунок 19 – ЯМР ^1H спектры продуктов, полученных АГПК при мас. соотношении А-174:бисметакрилаты = 50:50 (А) и 80:20 (Б, В). Продолжительность реакции при температуре 95 °С 10 (А, Б) и 20 ч (В).

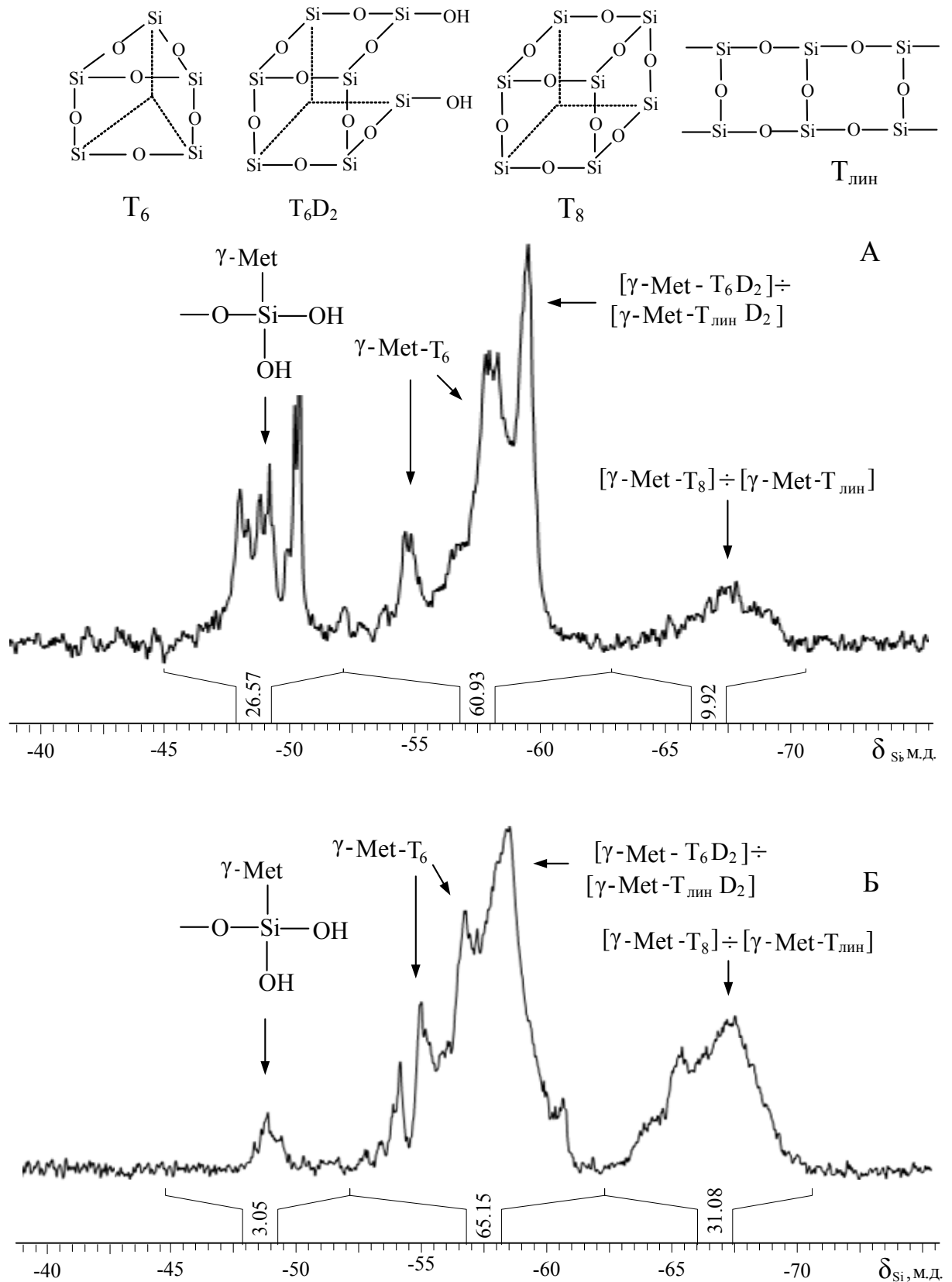


Рисунок 20 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов гидролитической поликонденсации А-174 в смеси бис-ГМА/ТГМ-3 (мас. соотношение А-174:бисметакрилаты = 80:20) в течение 10 ч (А), 20 ч (Б).

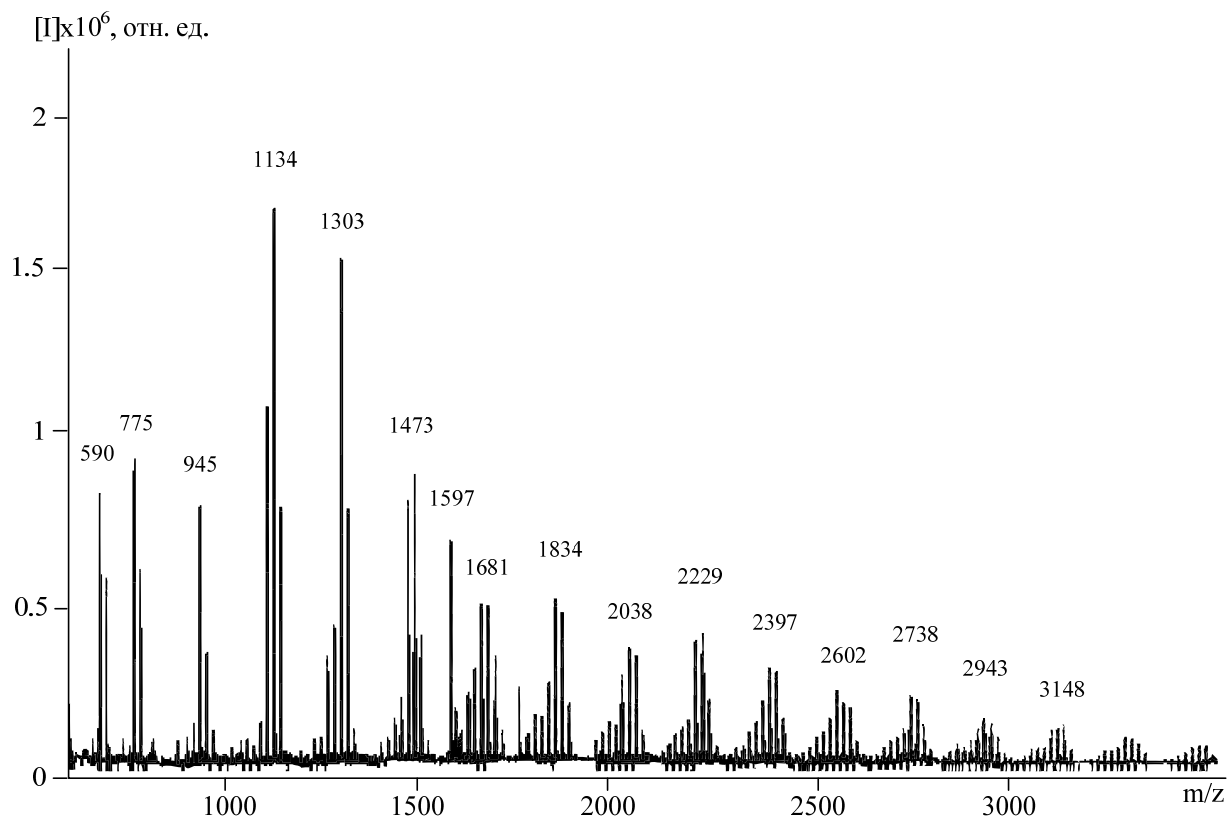


Рисунок 21 – MALDI–TOF масс-спектры продуктов АГПК А-174 в смеси бис-ГМА/ТГМ-3. Массовое соотношение А-174:бисметакрилаты = 80:20.

В спектре не показаны максимально интенсивные пики с значениями m/z 500÷550, соответствующие диметакрилатам смеси.

Следует отметить хорошее совпадение основных значений m/z олигомеров, синтезированных в среде ММА и бисметакрилатов (m/z 775, 945, 1134, 1303, 1681, 1834, 2038, 2229, 2397, 2943).

Таким образом, ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде метакриловых мономеров приводит к образованию ОМССО подобных получаемым ацидогидролитической поликонденсацией указанного мономера в среде уксусной кислоты [71]. Единственным отличием является более высокое содержание в ОМССО, синтезируемых в среде метакрилатов, соединений с m/z от 700 до 1000. Однако в обоих типах олигосилсесквиоксанов присутствуют и более высокомолекулярные соединения с m/z до 3500÷4000.

3.4 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС

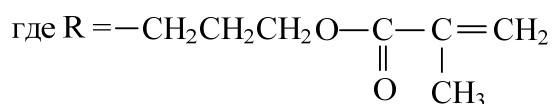
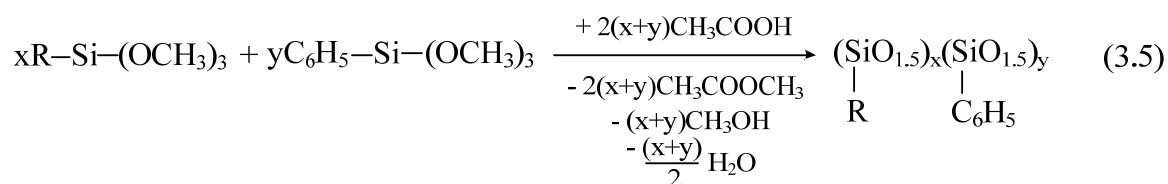
в среде метакриловых мономеров

Для регулирования функциональности олигометакрилоксипропилсилесквиоксанов по метакриловым группам был осуществлен совместный ацидолиз А-174 и ФТМС в среде метилметакрилата, взятого в качестве модельного соединения, и в смеси бисметакрилатов бис-ГМА и ТГМ-3.

3.4.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС

в среде метилметакрилата

Ацидогидролитическую поликонденсацию γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом в среде метилметакрилата в присутствии каталитических количеств соляной кислоты проводили по следующей схеме:



Осуществление ацидогидролитической сополиконденсации в среде метилметакрилата из расчета 1.5÷2.0 молей уксусной кислоты на 1 моль силоксанов при степени завершенности реакции от 80 до 92 % приводит к образованию прозрачных с желтоватым оттенком вязких жидкостей.

Продукты ацидогидролитической сополиконденсации равномольных количеств А-174 и ФТМС представляют собой прозрачные вязкие жидкости желтоватого цвета. Анализ их ЯМР ^1H спектров показал, что для массового соотношения силаны: ММА = 30:70÷50:50 метоксигруппы в реакционной смеси присутствуют даже после 10 ч нагревания при 95 °С (рисунок 22 А, Б). Ацидолиз метоксигрупп протекает полностью после 10 ч реакции при массовых соотношениях силанов:ММА = 70:30÷80:20.

Таблица 12 – Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде метилметакрилата в присутствии каталитических количеств HCl, температура 95 °С.

Опыт №	Мольное соотношение А-174:ФТМС	Мольное соотношение силаны:CH ₃ COOH	Массовое соотношение силаны:ММА	Время, ч	Степень завершенности, %
1	1:1	1:1.50	70:30	10	80
2	1:1	1:1.75	70:30	10	87
3	1:1	1:2	30:70	10	13
4	1:1	1:2	50:50	10	83
5	1:1	1:2	70:30	10	92
6	1:1	1:2	80:20	12	96
7	1:1	1:2	70:30	20	98
8	1:3	1:2	80:20	10	92
9	1:3	1:2	80:20	12	93
10	1:5	1:1.75	70:30	12	90
11	1:5	1:2	80:20	10	92
12	1:5	1:2	80:20	20	99

В ¹H ЯМР спектре продукта ацидогидролитической поликонденсации, полученного при массовом соотношении силаны:ММА = 70:30, отсутствуют сигналы в области ~3.5 м.д., соответствующие группам -OCH₃ в исходных А-174 и ФТМС (рисунок 22, В). При этом суммарное содержание γ-метакрилоксипропильных и фенильных звеньев соответствует исходному мольному соотношению силанов в смеси до начала реакции. ЯМР ²⁹Si-спектр продукта согидролиза А-174 и ФТМС указывает на образование в ходе ацидолиза силсесквиоксановых группировок, соединяющихся в полиэдральные и линейные двутяжные структуры с концевыми силанольными группами (рисунок 23).

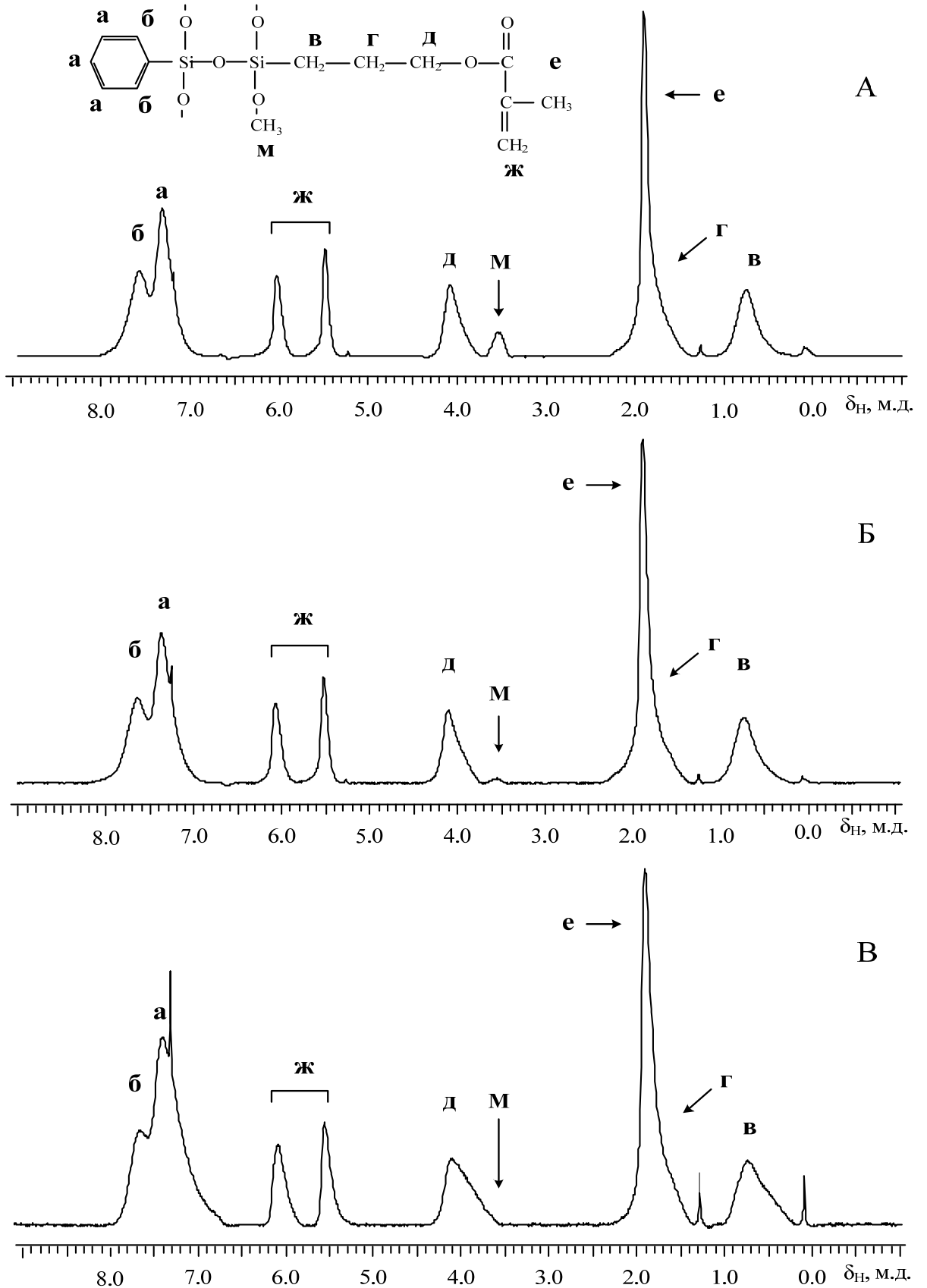


Рисунок 22 – ЯМР ^1H спектры продуктов ацидогидролитической сополиконденсации равномольных количеств А-174 и ФТМС, полученных в среде ММА. Мас. соотношения силаны:ММА = 30:70 (А), 50:50 (Б), 70:30 (В).

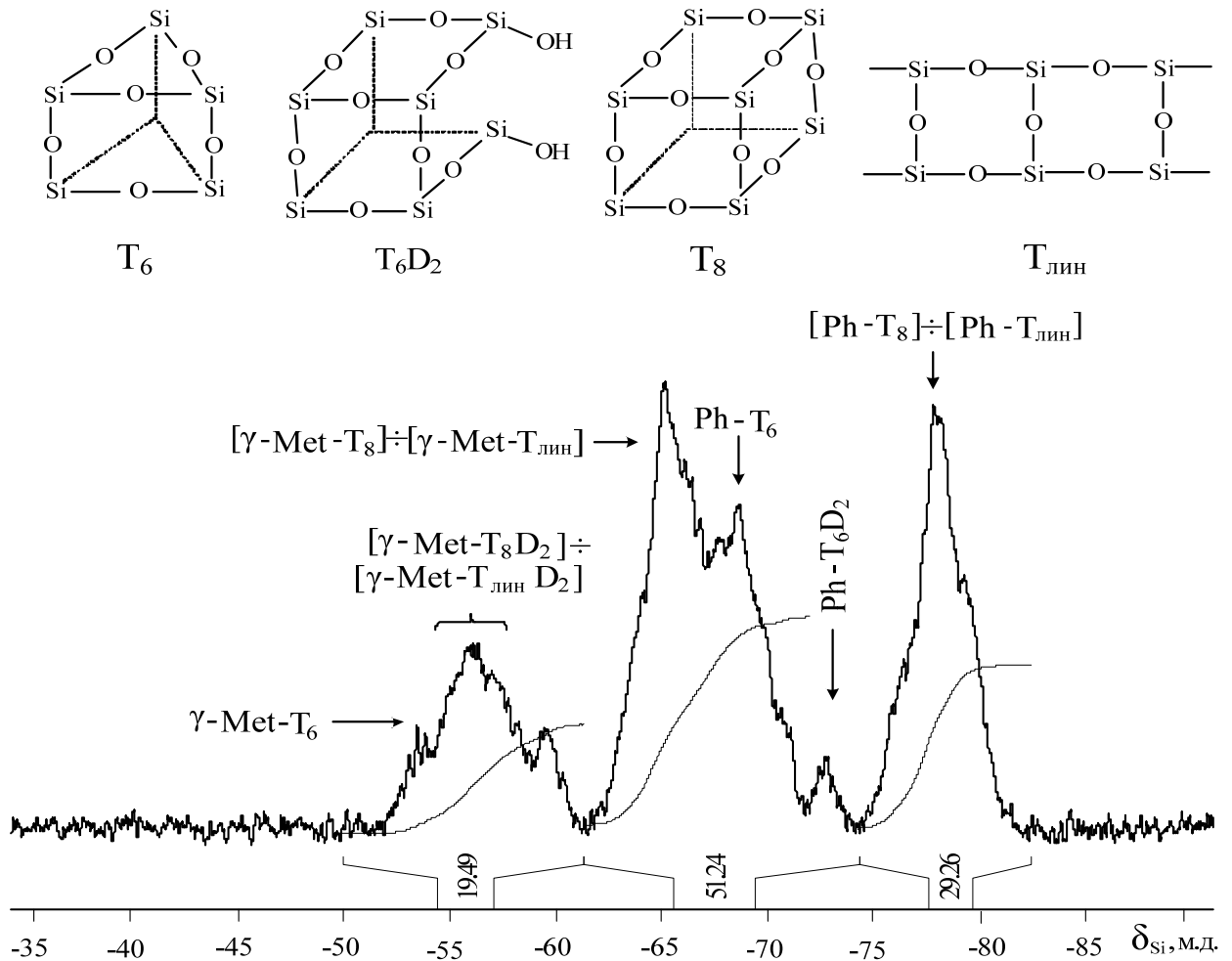


Рисунок 23 – ЯМР ^{29}Si спектр продукта ацидогидролитической сополиконденсации, полученного при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:1 в среде ММА (80:20) в течение 12 ч, температура 95 °С.

При взаимодействии ледяной уксусной кислоты с А-174 и ФТМС при мольных соотношениях 1:1÷1:5 в среде ММА образуются метакрилатсодержащие олигосилсесквиоксаны с молекулярной массой 1000÷2500 (рисунок 24, таблица 13 – 15). При этом в масс-спектрах MALDI-TOF можно выделить группы пиков, соответствующих разнице молекулярных масс соединения с разным числом метакрилоксипропильных и фенильных радикалов.

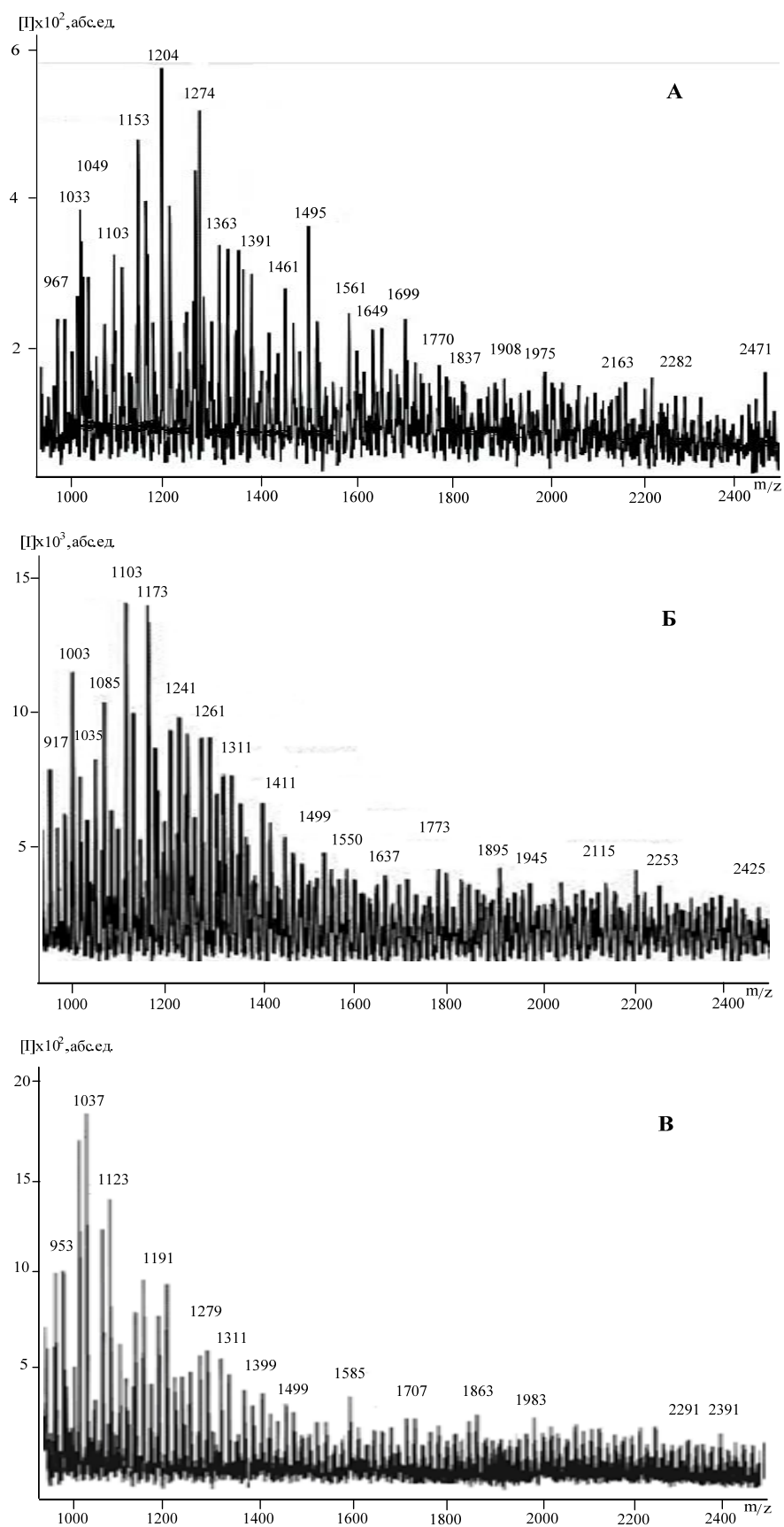


Рисунок 24 – Масс-спектры MALDI-TOF продуктов сополиконденсации А-174 и ФТМС при мольном соотношении =1:1 (А), 1:3 (Б), 1:5 (В) в ММА (массовое соотношение силаны:ММА = 80:20)

Таблица 13 – Предполагаемые структуры соединений в продуктах совместной АГПК равномольных количеств А-174 и ФТМС. Массовое соотношение силаны:ММА = 80:20)

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z	Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z
6	$[T_4D_2-3]Na^+H_2^+$	967	9	$[T_4D_4D^M-5]Na^+H_2^+$	1495
	$[T_4D_2-4]Na^+$	1015		$[T_6D_3-6]Na^+$	1511
	$[T_2D_4-4]Na^+$	1033		$[T_4D_5-6]Na^+H^+$	1530
7	$[T_6D^M-2]Na^+$	1049	10	$[T_6D_3-7]Na^+$	1561
	$[T_4D_3-2]Na^+$	1053		$[T_{10-1}]Na^+$	1363
	$[T_4D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1069		$[T_6D_4-5]Na^+$	1599
	$[T_4D_3-3]Na^+$	1103		$[T_6D_4-6]Na^+$	1649
	$[T_4D_2D^M-3]Na^+H_2^+$	1119		$[T_4D_6-6]Na^+$	1667
	$[T_4D_3-4]Na^+$	1153		$[T_6D_4-7]Na^+$	1699
	$[T_4D_2D^M-5]Na^+H_2^+$	1219		$[T_{10}D^M-5]Na^+H^+$	1716
8	$[T_6D_2-2]Na^+$	1173	11	$[T_8D_3-6]Na^+H^+$	1770
	$[T_6D_2-4]Na^+H^+$	1274	12	$[T_6D_5-7]Na^+$	1837
	$[T_6D_2-5]Na^+$	1323		$[T_8D_4-6]Na^+H^+$	1908
	$[T_6D_2-6]Na^+$	1373	13	$[T_6D_6-7]Na^+$	1975
	$[T_4D_4-6]Na^+$	1391		$[T_{12}D^M-6]Na^+H_2^+$	2025
	$[T_6D_2-7]Na^+$	1423		$[T_8D_4D^M-7]Na^+H^+$	2110
9	$[T_7D_2]Na^+H_2^+$	1204	15	$[T_8D_5-8]Na^+$	2145
	$[T_8D^M-4]Na^+$	1407		$[T_6D_7-8]Na^+$	2163
	$[T_6D_3-4]Na^+$	1411	16	$[T_{14}D^M-6]Na^+H^+$	2282
	$[T_6DD^M_2-4]Na^+$	1439		$[T_{14}D^M-7]Na^+H_2^+$	2333
	$[T_6D_3-5]Na^+$	1461		$[T_{10}D_5-8]Na^+H_2^+$	2405
	$[T_4D_5-5]Na^+$	1479		$[T_{14}DD^M-7]Na^+H_2^+$	2471

* – Числа после тире в обозначении брутто-формул – количество γ -метакрилоксипропильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные.

Таблица 14 – Предлагаемые структуры в продуктах совместной АГПК А-174 и ФТМС при их мольном соотношении =1:3 в ММА. Массовое соотношение силаны:ММА = 80:20.

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z	Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z
6	$[T_4D_2-2]Na^+H_2^+$	917		$[T_{10-1}]Na^+$	1363
7	$[T_4D_3-1]Na^+$	1003	10	$[T_6D_3-4]Na^+$	1411
	$[T_4D_2D^M-1]Na^+H_2^+$	1019		$[T_6D_4-2]Na^+$	1449
	$[T_6D-2]Na^+$	1035		$[T_6D_4-3]Na^+$	1499
	$[T_4D_3-2]Na^+$	1053		$[T_6D_4-4]Na^+H^+$	1550
	$[T_4D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1069	11	$[T_{10}D^M-1]Na^+$	1515
	$[T_6D-3]Na^+$	1085	12	$[T_2D_8-5]Na^+H_2^+$	1637
	$[T_4D_3-3]Na^+$	1103		$[T_8D_4-3]Na^+$	1757
	$[T_4D_3-4]Na^+$	1153		$[T_{12-4}]Na^+H_2^+$	1773
8	$[T_6D_2-1]Na^+$	1123	13	$[T_8D_5-3]Na^+$	1895
	$[T_4D_4-1]Na^+$	1141		$[T_8D_5-4]Na^+$	1945
	$[T_6D_2-2]Na^+$	1173		$[T_6D_7-4]Na^+$	1963
	$[T_4D_4-2]Na^+$	1191	14	$[T_{10}D_4-4]Na^+$	2065
	$[T_8-3]Na^+$	1205		$[T_8D_6-4]Na^+$	2083
	$[T_6D_2-3]Na^+$	1223		$[T_{10}D_4-5]Na^+$	2115
	$[T_4D_4-3]Na^+$	1241		$[T_8D_6-5]Na^+H^+$	2134
	$[T_8-4]Na^+H_2^+$	1257	15	$[T_{10}D_5-4]Na^+H_2^+$	2205
	$[T_6D_2-4]Na^+$	1273		$[T_{10}D_5-5]Na^+$	2253
	$[T_4D_4-4]Na^+$	1291		$[T_6D_9-5]Na^+H_2^+$	2291
	$[T_6D_2-5]Na^+$	1323	16	$[T_{10}D_6-5]Na^+$	2391
9	$[T_6D_3-1]Na^+$	1261	17	$[T_{16}D-4]Na^+$	2425
	$[T_8D^M-2]Na^+$	1307		$[T_{12}D_5-5]Na^+$	2511
	$[T_6D_3-2]Na^+$	1311			

* – Числа после тире в обозначении брутто-формул – количество γ -метакрилоксипропильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные.

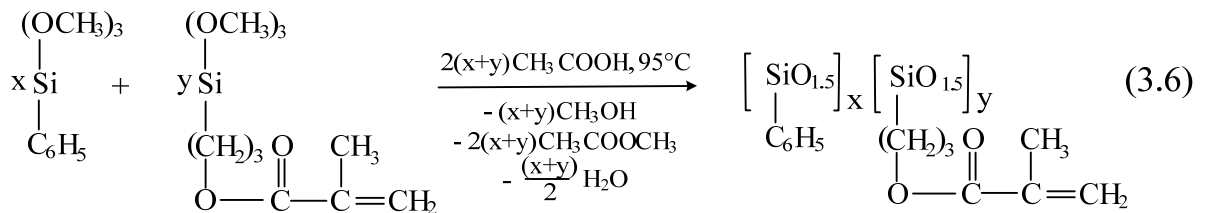
Таблица 15 – Предлагаемые структуры в продуктах совместной АГПК А-174 и ФТМС при их мольном соотношении 1:5. Массовое соотношение силаны:ММА = 80:20.

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z	Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z
7	$[T_4D_3-1]Na^+$	1003	9	$[T_6D_3-1]Na^+$	1261
	$[T_4D_2D^M-1]Na^+H_2^+$	1019		$[T_4D_5-1]Na^+$	1279
	$[T_2D_4D^M-1]Na^+H_2^+$	1037		$[T_6D_3-2]Na^+$	1311
	$[T_4D_3-2]Na^+$	1053		$[T_6D_3-3]Na^+$	1361
	$[T_4D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1069	10	$[T_6D_4-1]Na^+$	1399
	$[T_2D_3M_2-2]Na^+H_2^+$	1091		$[T_6D_4-3]Na^+$	1499
	$[T_4D_3-3]Na^+$	1103	11	$[T_8D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1585
8	$[T_6D_2-1]Na^+$	1123	12	$[T_{12}-2]Na^+H_2^+$	1673
	$[T_4D_4-1]Na^+$	1141		$[T_8D_4-2]Na^+$	1707
	$[T_8-2]Na^+H_2^+$	1157		$[T_6D_6-2]Na^+$	1725
	$[T_6D_2-2]Na^+$	1173	13	$[T_6D_7-2]Na^+$	1863
	$[T_4D_4-2]Na^+$	1191		$[T_4D_9-4]Na^+H_2^+$	1983
	$[T_6D_2-3]Na^+$	1223	15	$[T_6D_9-5]Na^+H_2^+$	2291
	$[T_4D_4-3]Na^+$	1241	16	$[T_{10}D_6-5]Na^+$	2391

* – Числа после тире в обозначении брутто-формул – количество γ -метакрилоксипропильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные.

3.4.2 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в среде бисметакрилатов

Ацидогидролитическую сополиконденсацию γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом проводили в смеси бисметакрилатов бис-ГМА/ТГМ-3 в присутствии каталитических количеств соляной кислоты (таблица 16) по следующей схеме:



Завершенность процесса P оценивали по уравнению:

$$P = \frac{m_{\text{л.к.}}^{\text{н}}}{m_{\text{л.к.}}^{\text{выч}}} = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_{\text{л.к.}}^{\text{выч}}} \times 100\%$$

где $m_{\text{л.к.}}^{\text{н}}$ – практически найденная масса летучих компонентов, $m_{\text{л.к.}}^{\text{выч}}$ – вычисленная масса летучих компонентов ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ и CH_3OH , вода), m_1 – масса исходных силанов, m_2 – масса нелетучих бисметакрилатов, m_3 – масса реакционной смеси после завершения процесса и удаления летучих продуктов. Процесс контролировали также по исчезновению сигналов метоксигрупп в спектрах ЯМР ^1H (рисунок 25) и по перераспределению сигналов атомов кремния в спектрах ЯМР ^{29}Si .

Таблица 16 – Условия проведения гидролитической сополиконденсации А-174 и ФТМС в смеси бис-ГМА и ТГМ-3

Опыт №	Мольное соотношение силанов А-174:ФТМС	Мольное соотношение Si/CH ₃ COOH	Массовое соотношение силаны:смесь	Время, ч	Степень завершенности, %
1	1:1	1/2	70:30	10	76
2	1:1	1/2	80:20	5	56
3	1:1	1/1.75	80:20	10	81
4	1:1	1/2	80:20	15	88
5	1:1	1/2	80:20	20	92
6	1:1	1/1.75	80:20	20	89
7	1:1	1/2	80:20	10	92
8	1:1	1/2.5	80:20	20	81
9	1:3	1/2	80:20	12	91
10	1:3	1/1.75	80:20	20	93
11	1:5	1/2	70:30	10	87
12	1:5	1/2	80:20	10	91
13	1:5	1/2	80:20	20	93
14	1:7	1/2	80:20	10	92
15	1:9	1/2	80:20	10	89

Анализ ¹H ЯМР спектров продуктов АГПК А-174 и ФТМС при мольных соотношениях 1:1 ÷ 1:5 показал, что гидролиз метоксигрупп происходит практически полностью (рисунок 25). Однако анализ кремниевых спектров показал влияние продолжительности процесса на процесс дальнейшей конденсации. В ²⁹Si ЯМР спектре продукта АГПК, полученного при мольном соотношении А-174:ФТМС, равном 1:1, после 10 ч реакции наряду с образованием целевых Т структур наблюдаются значительные сигналы М и D фрагментов (рисунок 26). При увеличении продолжительности процесса до 20 ч интенсивности атомов кремния, отвечающие М и D звеньям, значительно

снижаются (рисунок 27). М-звенья в продукте АГПК А-174 и ФТМС, взятых в мольных соотношениях 1:5, отсутствуют.

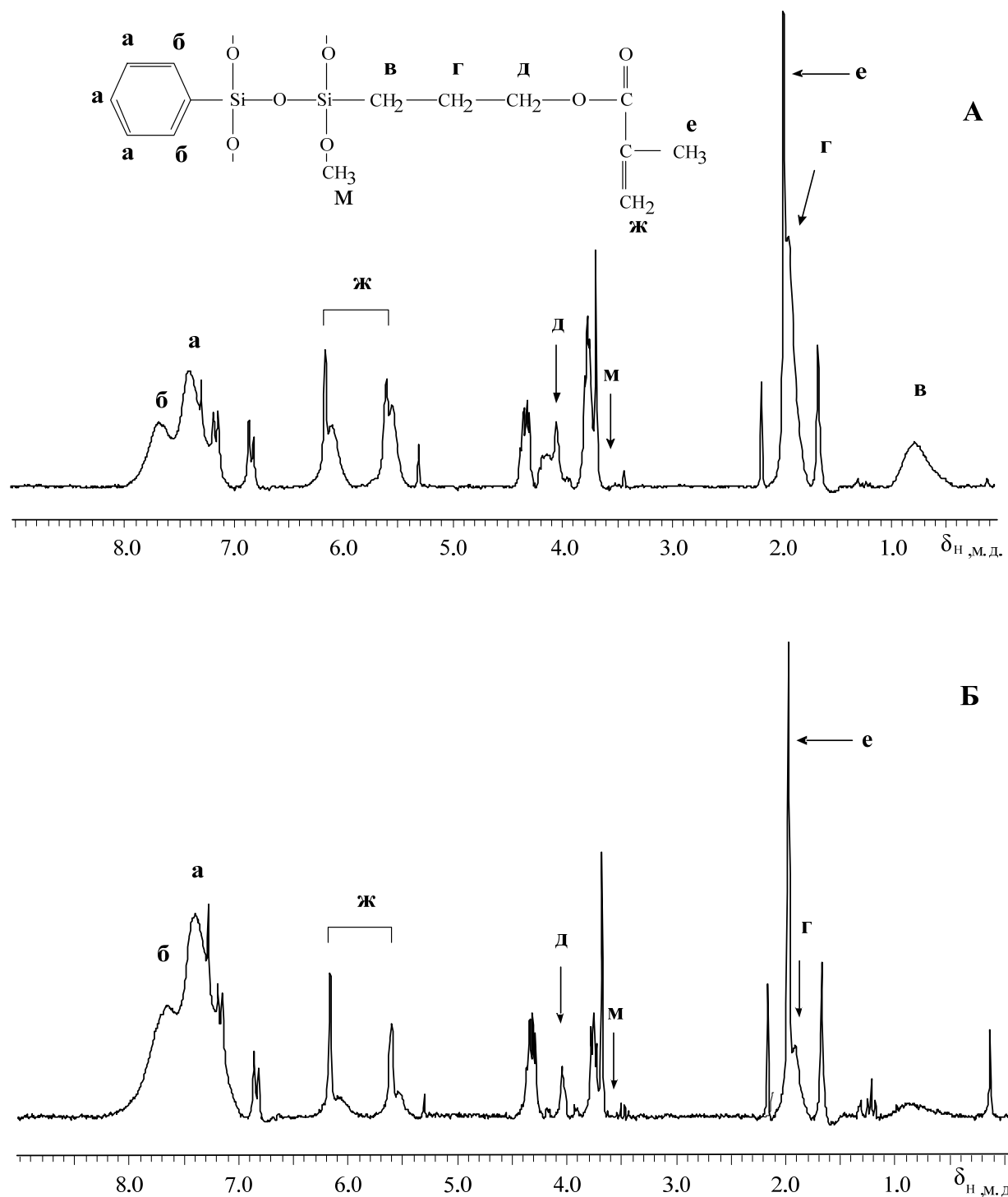


Рисунок 25 – ЯМР ^1H спектры продуктов, полученных ацидо-гидролитической сополиконденсацией в смеси бисметакрилатов А-174 и ФТМС при их мольном соотношении 1:1(А) и 1:5 (Б) в течение 20 ч.

Ниже приведены отнесения основных сигналов в спектрах ЯМР ^{29}Si :

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

$\delta_{\text{Si}} = -59 \div -61$ м.д. – $(\gamma\text{-Met})\text{SiOH}(\text{O}_{0,5})_2$ в структурах $\text{T}_6\text{D}_2 \div \text{T}_{\text{лин}}\text{D}_2$;

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -67$ м.д. – структуры T_8 , T_{10} , T_{12} , а также линейные лестничные структуры силсеквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами;

$\delta_{\text{Si}} = -67 \div -70$ м.д. – $\text{PhSiO}_{1,5}$ в структуре T_6 ;

$\delta_{\text{Si}} = -72 \div -76$ м.д. – $\text{PhSiO}_{1,5}$ в структуре T_6D_2 ;

$\delta_{\text{Si}} = -76 \div -80$ м.д. – $\text{PhSiO}_{1,5}$ в структурах $\text{T}_8 \div \text{T}_{\text{лин}}$.

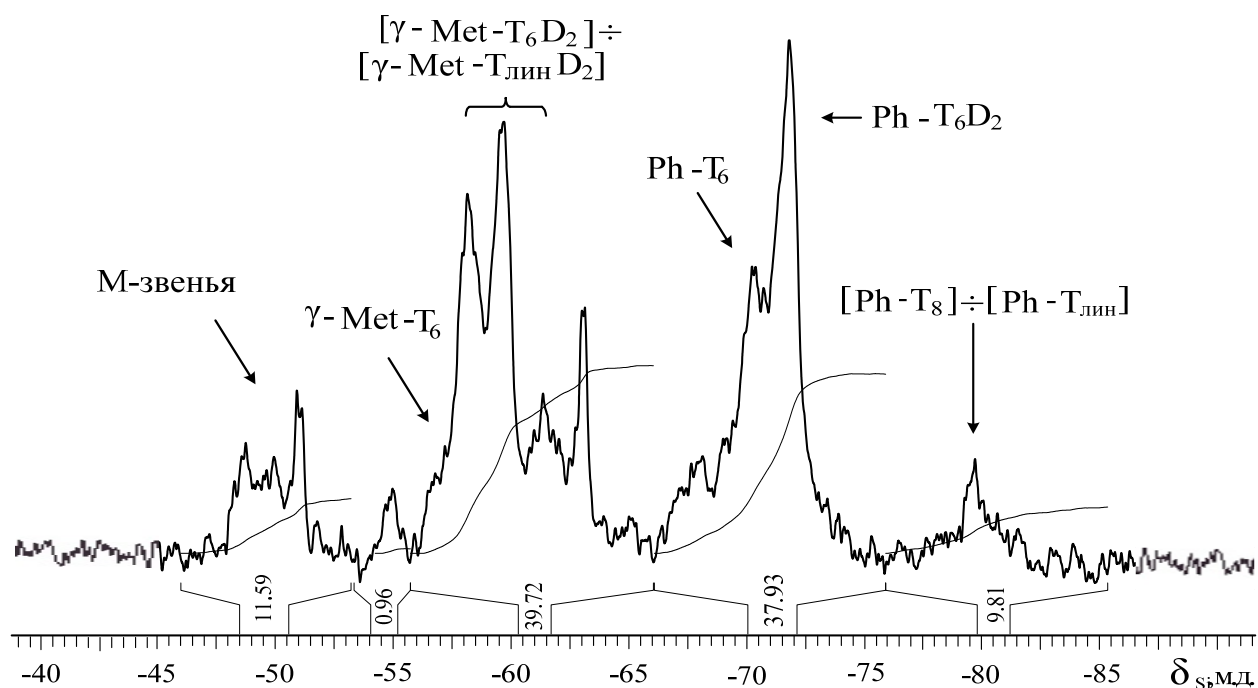


Рисунок 26 – ЯМР ^{29}Si спектры продукта ацидогидролитической сополиконденсации в смеси бисметакрилатов при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:1 в течение 10 ч. Массовое соотношение силан:смесь = 80:20, температура 95°C.

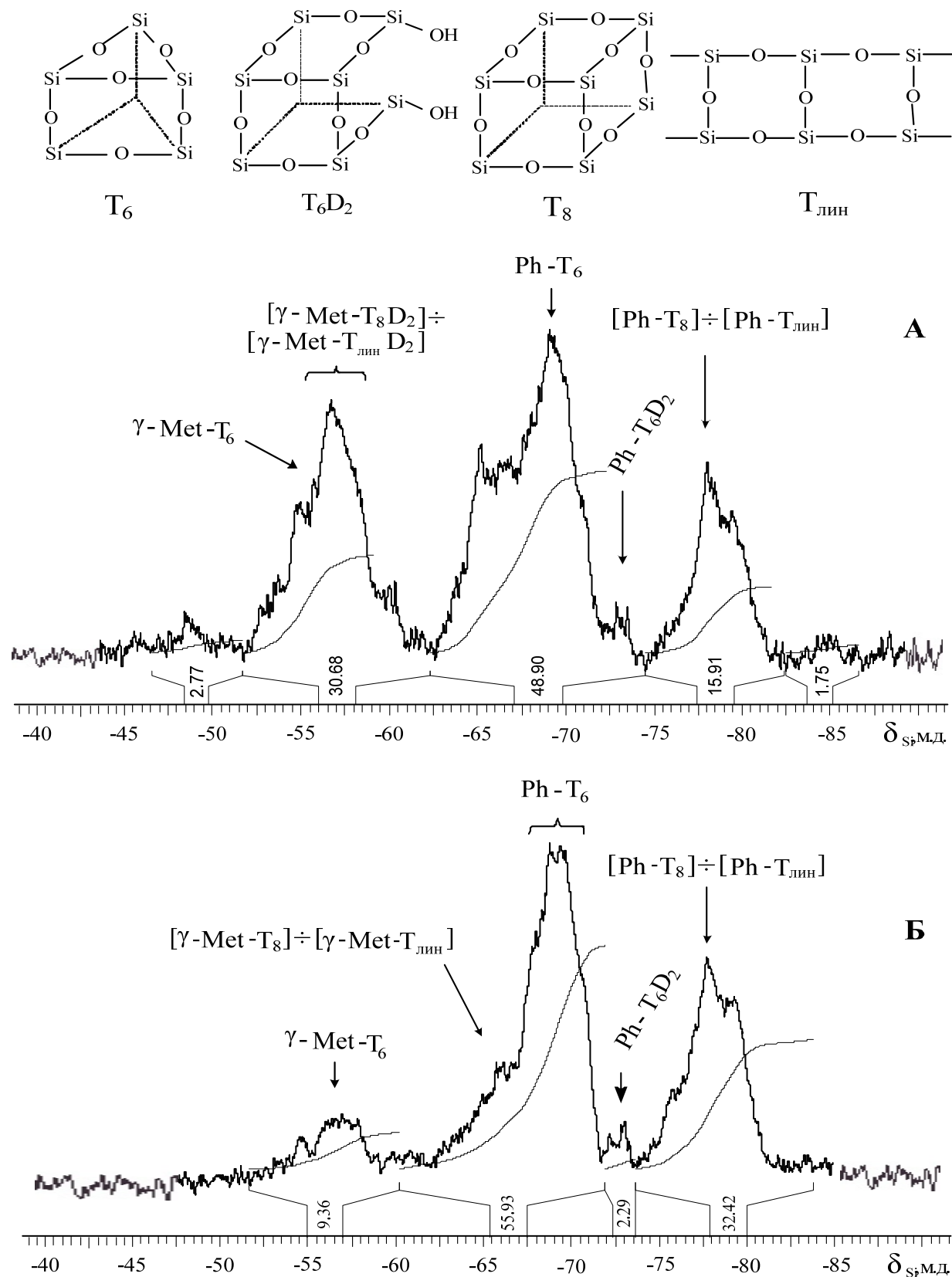


Рисунок 27 – ЯМР ^{29}Si спектры продуктов ацидогидролитической сополиконденсации в смеси бисметакрилатов при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:1(А) и 1:5 (Б) в течение 20 ч.

MALDI-TOF масс-спектры продуктов совместного ацидолиза А-174 и ФТМС, как и следовало ожидать, свидетельствуют о большом числе индивидуальных соединений в сравнении с олигомерами на основе только одного А-174 (рис. 28А и 28Б). Очевидно, что это связано с более широким набором изомеров с разным соотношением алифатических и ароматических радикалов с существенно различающимися молекулярными массами. Как видно, наблюдается хорошее соответствие с фиксируемыми MALDI-TOF спектрах экспериментальными величинами и брутто-формулами соединений, представленными в таблице 17. Примечательно, что даже в случае большого содержания в смеси ФТМС, практически все фракции содержат соединения с метакрилоксипропильными радикалами.

В таблице 17 приведены предполагаемые формулы соединений, входящих в состав продуктов совместного ацидолиза А-174 и ФТМС при мольном соотношении 1:5, в сопоставлении с расчетными значениями их молекулярных масс. Как видно, наблюдается хорошее соответствие с фиксируемыми в MALDI-TOF спектрах экспериментальными величинами и брутто-формулами соединений.

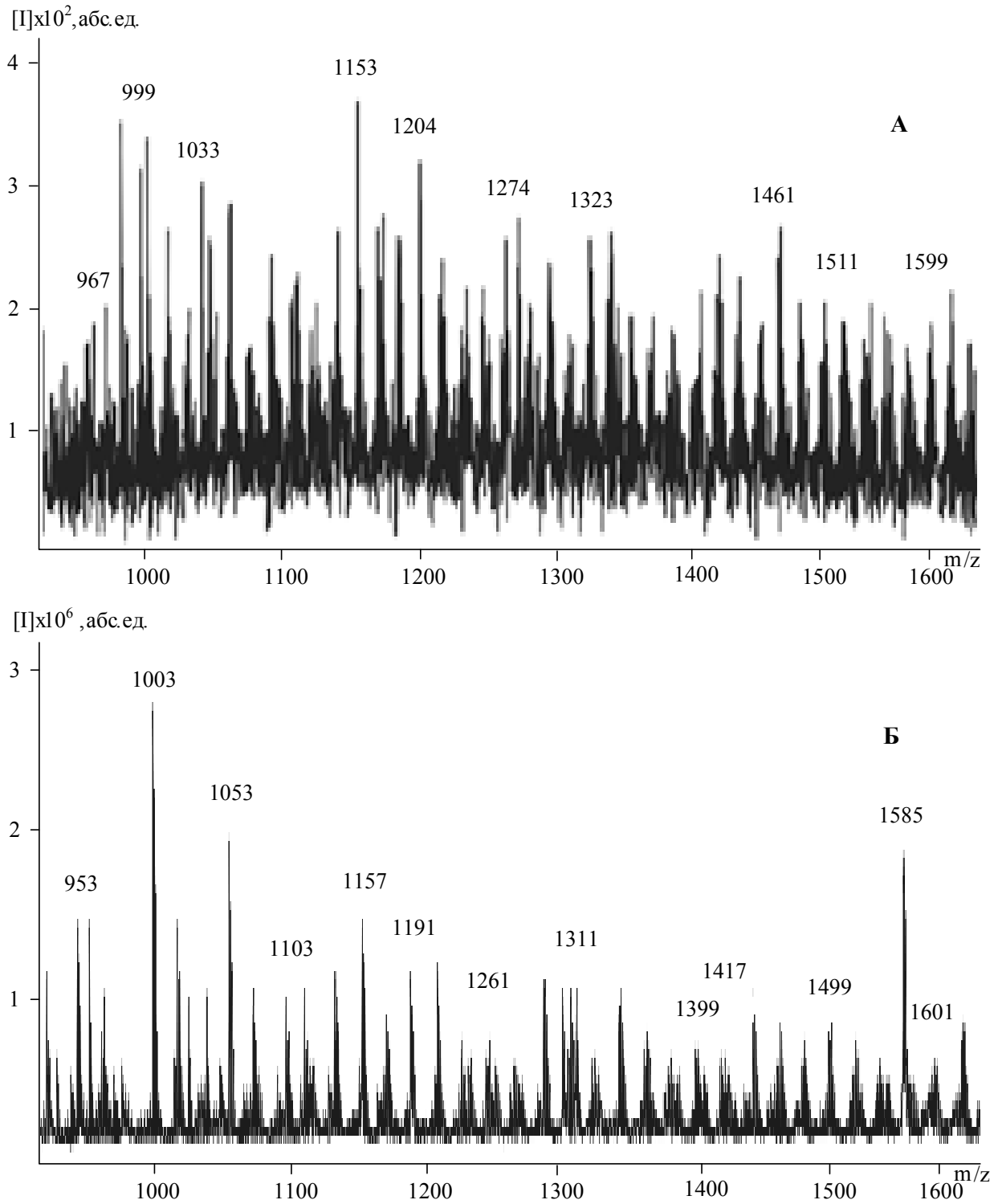


Рисунок 28 – Масс-спектры MALDI-TOF продуктов АГПК А-174 и ФТМС в смеси бис-ГМА и ТГМ-3 при мольном соотношении А-174:ФТМС = 1:1 (А) и 1:5 (Б). На рисунке показаны только фрагменты спектров с $m/z = 900 \div 1600$.

Таблица 17 – Возможные соединения в продуктах совместной АГПК А-174 и ФТМС в смеси бисметакрилатов (мас. соотношение силаны:диакрилаты = 80:20). Мольное соотношение А-174:ФТМС = 1:5.

Кол-во Si–O звеньев	Брутто-формула*	m/z**	Кол-во Si–O звеньев	Структура	m/z**
6	$[T_6-1]Na^+H_2^+$	849	8	$[T_6D_2-1]Na^+$	1123
	$[T_2D_4-1]Na^+$	883		$[T_4D_4-1]Na^+$	1141
	$[T_6-2]Na^+H_2^+$	899		$[T_8-2]Na^+H_2^+$	1157
7	$[T_2D_4-2]Na^+$	933	9	$[T_6D_2-2]Na^+$	1173
	$[T_4D_3]Na^+$	953		$[T_4D_4-2]Na^+$	1191
	$[T_4D_2D^M]Na^+H_2^+$	969	9	$[T_6D_3-1]Na^+$	1261
	$[T_4D_3-1]Na^+$	1003		$[T_4D_5-1]Na^+$	1279
	$[T_4D_2D^M-1]Na^+H_2^+$	1019		$[T_6D_3-2]Na^+$	1311
	$[T_2D_3M_2-1]Na^+$	1039	10	$[T_6D_4-1]Na^+$	1399
	$[T_4D_3-2]Na^+$	1053		$[T_4D_6-1]Na^+$	1417
	$[T_4D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1069		$[T_6D_4-3]Na^+$	1499
	$[T_2D_3M_2-2]Na^+H_2^+$	1091	11	$[T_8D_2D^M-2]Na^+H_2^+$	1585
$[T_4D_3-3]Na^+$	1103	$[T_{10}D-3]Na^+$		1601	

* – Числа после обозначения брутто-формул – количество γ -метакрилоксипропильных групп у атомов кремния, остальные группы – фенильные.

** – Полужирным шрифтом выделены наиболее интенсивные пики.

3.5 Стоматологические композиции, модифицированные олигомерными метакрилоксипропилсилсесквиоксанами

Функциональные олигосилсесквиоксаны, полученные ацидогидролитической сополиконденсацией ФТМС и А-174 были исследованы в качестве модификаторов стоматологических композиций.

Образец I – продукт ацидогидролитической сополиконденсации А-174 и ФТМС при их мольном соотношении 1:1, полученный в смеси бисметакрилатов. Вязкая, прозрачная смолообразная масса желто-зелёного цвета.

Образец II – продукт ацидогидролитической сополиконденсации А-174 и ФТМС при мольном соотношении 1:5, полученный в смеси бисметакрилатов – прозрачная, вязкая смолообразная масса желто-коричневого цвета.

Образец III – продукт ацидогидролитической гомоконденсации А-174 в смеси бисметакрилатов – вязкий, прозрачный, смолообразный продукт желтого цвета.

В таблице 18 приведены некоторые характеристики модификаторов I–III, а в таблицах 19÷21 – физико-механические характеристики модифицированных ими ненаполненных композиций.

Таблица 18 – Содержание ОМССО в смеси с бисметакрилатами и бромное число смеси

Обозначение модификатора	I	II	III
Содержание ОМССО в модификаторе, мас. %	72	70	71
Бромное число смеси ОМССО и бисметакрилатов, г Вг/100 г	74.5	56.3	96.0

Таблица 19 – Разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$) модифицированных ненаполненных композиций.

Модификатор	Разрушающее напряжение при сжатии ненаполненных композиций $\sigma_{сж}$, МПа при содержании модификаторов, мас. %					
	0	0,5	1,0	3,0	6,0	10,0
I	133,1±5,3	142,5±9,1	158,6±5,8	180,3±5,9	179,5±5,9	179,3±8,4
II		148,1±6,2	154,0±6,1	166,0±7,8	171,6±6,6	175,2±7,2
III		139,6±5,4	144,2±7,7	145,6±7,3	151,8±6,5	155,6±6,4

Таблица 20 – Микротвердость отвержденных модифицированных ненаполненных композиций.

Модификатор	Микротвердость, (кг/мм ²) при содержании модификатора, мас. % от смеси бисметакрилатов					
	0	0,5	1,0	3,0	6,0	10,0
I	59,4±1,6	70,2±1,5	73,4±1,8	79,5±1,3	76,3±1,4	75,8±1,3
II		81,4±1,3	82,6±1,4	81,8±1,2	81,4±1,5	80,3±1,5
III		68,5±1,9	71,7±1,5	79,8±1,8	78,5±1,3	77,1±1,4

На рисунке 29 представлено влияние добавок модификаторов I–III на механические свойства отвержденных ненаполненных композиций. Как видно, введение всех модификаторов увеличивает как значения разрушающего напряжения при сжатии, так и их микротвердость. Оптимальным количеством модифицирующих добавок для улучшения прочности композиций на сжатие в случае олигомеров I–III следует считать 3–6 мас. %, в то время как микротвердость возрастает на 25–30 % при меньшем их содержании. Хотя, значимых различий между добавками олигомеров I–III не наблюдается, следует признать некоторые преимущества композиций, модифицированных образцами I и II.

Наполненные композиции, содержащие в составе базовой композиции по 3 мас. % олигомеров I–III также демонстрируют повышение указанных выше механических свойств (таблица 21). Но, что существенно важно, они

значительно улучшают физико-химические показатели, в частности, уменьшают водопоглощение (в 2–3 раза) и водорастворимость (~ в 3 раза).

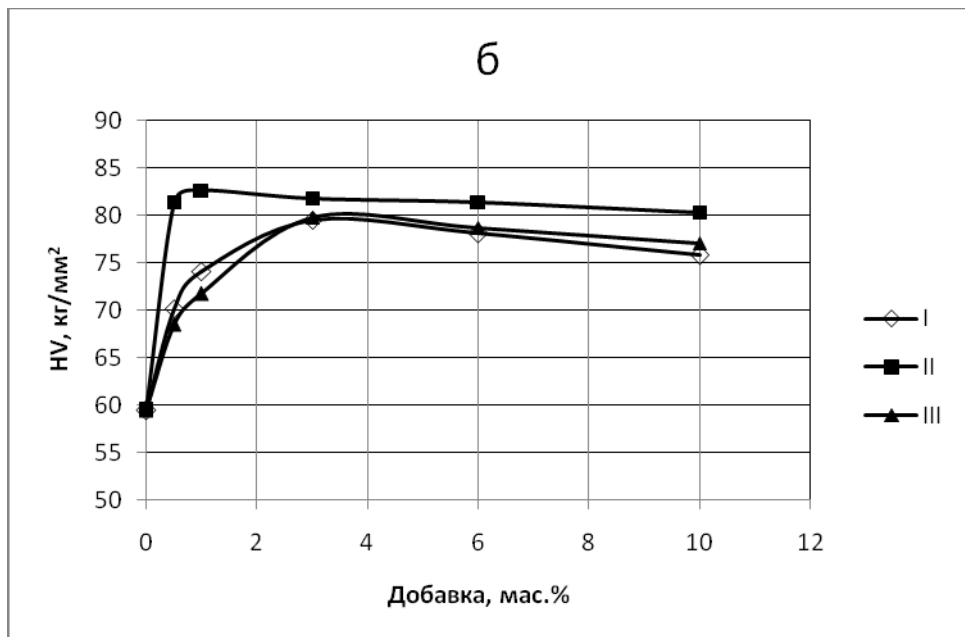
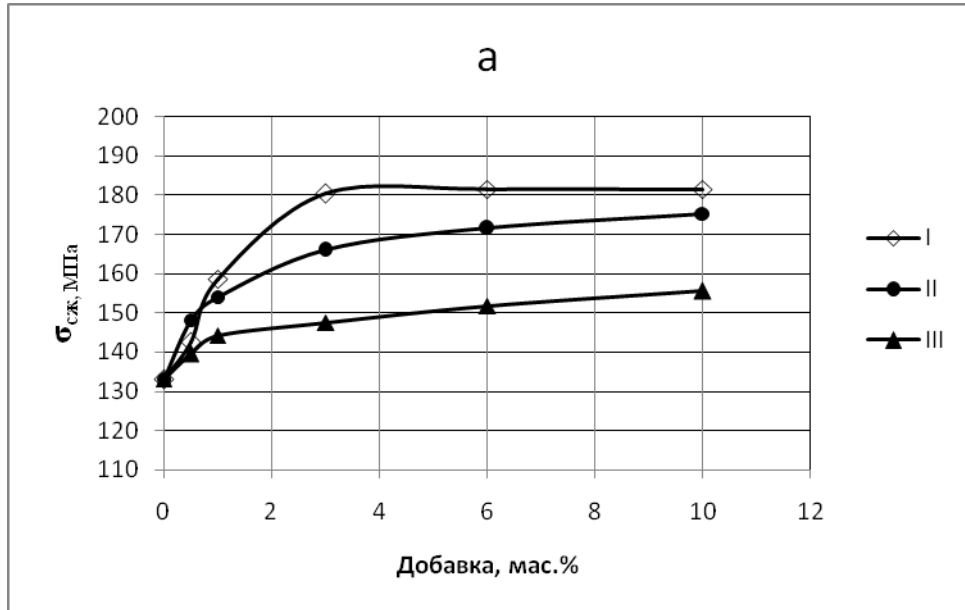


Рисунок 29 – Зависимости разрушающего напряжения при сжатии (а) и микротвердости (б) ненаполненных отвержденных композитов, модифицированных добавками I-III*.

* Испытания проведены в ЗАО «ВладМиВа» к.т.н. Посоховой В.Ф.

Таблица 21 – Некоторые характеристики отвержденных наполненных* композиций, содержащих 3 мас. % модификаторов I–III от массы смеси бис-ГМА/ТГМ-3

Модификатор	Разрушающее напряжение, МПа		Микротвердость, кг/мм ²	Водопоглощение, мкг/мм ³	Водорастворимость, мкг/мм ³	Объемнаясадка, %	КТР**, ×10 ⁻⁶ К ⁻¹
	при сжатии	при изгибе					
нет	250.9±5.6	92.5±2.8	96.2±0.9	24.4±0.5	1.3±0.03	-	-
Олигомер на основе А-174***	405.2±20.0	149.9±9.7	110.5±1.1	10.0±0.6	0.42±0.02	1.8±0.1	21.0±0.2
I	439.3±24.1	154.7±10.3	127.2±1.1	7.5±0.7	0.30±0.02	1.5±0.1	11.9±0.1
II	441.0±21.7	157.4±10.1	125.2±1.2	4.3±0.7	0.12±0.03	1.6±0.21	15.0±0.1
III	410.5±21.7	142.4±10.1	114.8±1.1	9.4±0.7	0.37±0.03	1.8±0.1	19.4±0.1
Требования ГОСТ 51202-98	-	не менее 50	-	не более 50.0	не более 5.0	-	-

* Наполнитель – 77 мас. % мелкодисперсного порошка натрий-бариевого стекла.

** Коэффициент термического расширения.

*** Для сравнения из [71]. Количество модификатора 7 мас. %.

Как следует из вышеприведенного, синтезированные в среде бисметакрилатов ОМССО существенно улучшают все основные характеристики отвержденных наполненных композиций при значительно меньшем содержании модификатора 2÷3 мас. % вместо 5÷7 мас. % для композиций, полученных простым смешением заранее синтезированного олигомера с базовой композицией. Этот эффект может быть объяснен более дисперсным распределением ОМССО в среде бисметакрилатов.

4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1 Характеристика исходных соединений

γ-Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 190$ °С, $n_D^{25} = 1.432$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: –43.5 (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0.49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1.55 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.75 (с, CH_3C), 3.35 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3.88 (т, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5.30 и 5.85 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

Метилтриметоксисилан (МТМС) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 57,2$ °С, $n_D^{25} = 1.3679$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: –43.5 (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0.1 (с, $-\text{CH}_3$), 3.5 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$).

Фенилтриметоксисилан (ФТМС) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 211$ °С, $n_D^{25} = 1.468$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: –43.5 (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 3.5 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 7.5 (с, H), 7.7 (д, H^1).

Метилметакрилат (ММА) – продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества 99%, бесцветная, маслянистая жидкость с ароматическим запахом, легко испаряется и воспламеняется. Использовали свежеперегнанный, $T_{\text{кип}} = 101$ °С, $d_4^{20} = 0,943$, $n_d^{20} = 1,4146$.

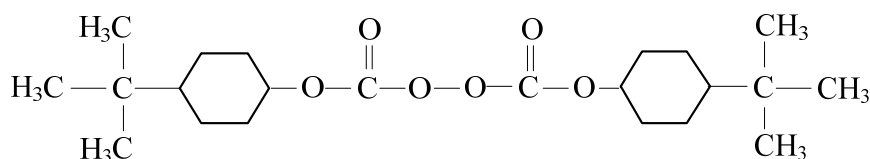
Ледяную уксусную кислоту с содержанием основного вещества 99.8 % (продукт фирмы “Русхим”) применяли без дополнительной очистки.

Муравьиная кислота – продукт фирмы «База № 1 Химреактивов» марки «ЧДА» с содержанием основного вещества 99 %. Использовали без дополнительной очистки.

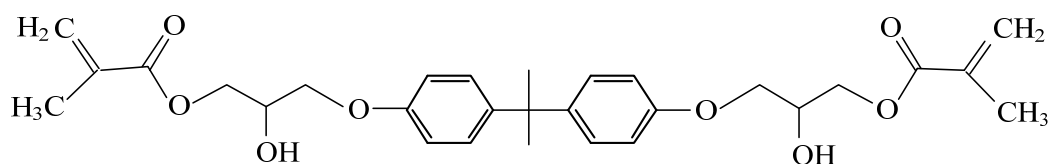
Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Поливиниловый спирт – искусственный, водорастворимый, термопластичный полимер в виде белого порошка, $T_{\text{разм}} = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{с}} = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,19\text{--}1,31\text{ г/см}^3$.

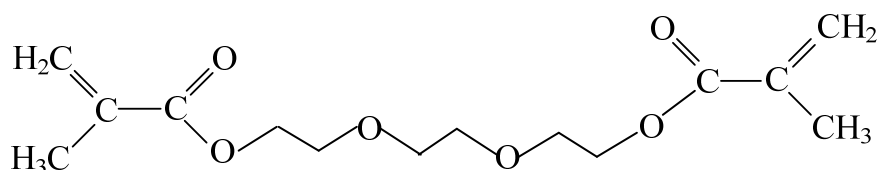
Ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбонат (Perkadox 16, P-16) – белый сыпучий порошок, содержание основного вещества $94\div 97\%$, $T_{\text{разл}} = 82\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,113\text{ г/см}^3$, $t_{1/2} = 10\text{ ч}$ при $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ в хлоробензоле, $T_{\text{хран}}$ ниже $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{MM} = 398,5$.



2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил) фенил] пропан (бис-ГМА) – прозрачная жидкость желтоватого цвета, хорошо растворима в органических растворителях, плохо растворима воде, содержание основного вещества 98% , $d_4^{20} = 1,161$, $n_d^{20} = 1,552$, $T_{\text{хран}}$ ниже $8\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{MM} = 512$.



Диметакриловый эфир триэтиленгликоля (ТГМ-3) – продукт фирмы «Sigma Aldrich» – прозрачная бесцветная жидкость, содержание основного вещества 95% , $d_4^{20} = 1,092$, $n_d^{20} = 1,461$, $\text{MM} = 286$.



Хлороформ (CHCl₃) высушен по стандартной методике, очищали перегонкой при атмосферном давлении, $T_{\text{кип}} = 61\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 1,483\text{ г/см}^3$, $n_D^{20} = 1,4467$ [103].

4.2 Методики синтезов

4.2.1 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС

Ацидогидролитическую сополиконденсацию А-174 и ФТМС при мольном соотношении равном 1:5 проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно помещали 2.48 г (0.01 моль) А-174 и 9.90 г (0.05 моль) ФТМС, 7.20 г (0.12 моль) ледяной уксусной кислоты (из расчета на 1 моль силана – 2 моля уксусной кислоты), 0.043 г соляной кислоты (0,7 моль. % от количества исходных силанов) и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч. Степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также методом отбора проб реакционной смеси и анализа их ЯМР ^1H спектров. Реакционную смесь растворяли в хлороформе и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды. Раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу и получили 6.02 г слабоокрашенной вязкой жидкости (степень завершенности реакции – 91 %).

4.2.2 Ацидогидролитическая сополиконденсация метилтриметоксисилана и А-174

Ацидогидролитическую сополиконденсацию метилтриметоксисилана (МТМС) и А-174 при мольном соотношении равном 1:3 проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно вливали 1.36 г МТМС (0.01 моль) и 7.44 г (0.03 моль) А-174, 4.80 г (0,08 моль) уксусной кислоты, 0.0283 г соляной кислоты (0.00028 моль) и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч.

По окончании процесса растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу. Получили – 7.02 г (степень завершенности реакции – 89 %).

4.2.3 Ацидогидролитическая поликонденсация А-174

под действием муравьиной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 9.92 г (0.04 моль) А-174, 3.22 г (0,07 моль) муравьиной кислоты, 0.0284 г (0.00028 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 30 ч.

По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также по массе полученных продуктов) растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили Na_2SO_4 , и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая 7.42 г бесцветной вязкой жидкости (степень завершенности реакции – 99 %).

4.2.4 Ацидогидролитическая поликонденсация А-174 в среде ММА

Ацидогидролитическую поликонденсацию А-174 в среде ММА проводили по следующей методике. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 5.0 г (0.02 моль) А-174, 2.14г (0.0214 моль) ММА, 2.11 г (0.035 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.014

г (0.00014 моль) 36%-ной соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч.

По окончании процесса отгоняли низкомолекулярные продукты на роторно-вакуумном испарителе. Затем растворяли полученный продукт в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной реакции. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель и MMA на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая 3.05 г слабоокрашенной вязкой жидкости (степень завершенности реакции – 90 %).

4.2.5 Получение олигосилсесквиоксана на основе А-174

в смеси бисметакрилатов

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 19.84 г (0.08 моль) А-174, 4.96 г смеси Бис-ГМА и ТГМ-3, 8.40 г (0.14 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.057 г (0.00056 моль) 36%-ной соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 20 ч. По окончании процесса отгоняли низкомолекулярные продукты на роторно-вакуумном испарителе. Полученный продукт растворяли в хлороформе и многократно промывали 1 %-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили над Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая 21.04 г вязкой слабоокрашенной жидкости (степень завершенности реакции – 88 %).

4.2.6 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС в MMA

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, последовательно приливали 7.44 г (0.03 моль) А-174, 5.94 г ФТМС (0.03 моль),

3.345 г (0.0345 моль) ММА, 7.2 г (0.12 моль) ледяной уксусной кислоты, 0.0425 г (0.00042 моль) 36%-ной соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч.

После окончания процесса низкомолекулярные продукты, включая ММА, отгоняли на роторно-вакуумном испарителе при температуре не выше 65 °С, остаток растворяли в хлороформе и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель в вакууме. Окончательно продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу, получая 9.24 г (выход 92 %) слабоокрашенной вязкой жидкости.

4.2.7 Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ФТМС

в смеси бисметакрилатов

Ацидогидролитическую сополиконденсацию γ -метакрилоксипропил-триметоксисилана и ФТМС в смеси Бис-ГМА и ТГМ-3 осуществляли аналогично, однако выделение силоксановых олигомеров не проводили, снимая ЯМР и MALDI-TOF масс-спектры растворов этих олигомеров непосредственно в смеси диметакрилатов.

4.2.8 Получение полиметилметакрилата

В приборе для гранульной полимеризации при нагревании до 60 °С растворяли 0.34 г поливинилового спирта в 60 мл дистиллированной воды. Затем отдельно в 10 г метилметакрилата растворяли 0.04 г ди(4-трет-бутилциклогексил)пероксидикарбоната и заливали полученный раствор в пробирку с охлажденным до комнатной температуры водным раствором поливинилового спирта, включали мешалку, пускали воду в холодильник и нагревали пробирку на водяной бане до 60 °С.

Скорость мешалки регулировали так, чтобы метилметакрилат разбивался на отдельные гранулы наибольшей величины, не соединяясь в

общую массу. Один из элементов мешалки необходимо установить на границе раздела водный раствор – мономер.

Процесс проводили в течение 5 часов. Об окончании реакции можно судить по опусканию шариков полиметилметакрилата на дно пробирки.

Готовый продукт извлекали из пробирки и промывали водой, высушивали и взвешивали. Получили – 8.5 г (выход – 85 %).

Аналогично суспензионную полимеризацию проводили с разными добавками смеси бис-ГМА-ТГМ-3 и ОССО.

4.3 Методы исследования полученных олигомеров

4.3.1 Спектральные методы

Для идентификации синтезированных веществ использовали ЯМР ^1H и ^{29}Si спектроскопию.

Спектры ЯМР ^1H , ^{29}Si снимали на спектрометре «Bruker СХР-200» на частотах 200 и 39,75 МГц, а также «Bruker АМХ-360» на частотах 360 и 71,5 МГц соответственно. В качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей CDCl_3 , ацетона- d_6 , химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталонов – тетраметилсилана (ЯМР ^1H) и гексаметилдисилоксана (ЯМР ^{29}Si).

4.3.2 Гель-проникающая хроматография

Хроматографические исследования молекулярно-массовых характеристик образцов были выполнены на хроматографе «Waters 1500», снабжённом колонкой «Ultrastayragel» с размером пор 10^3 , 10^4 и 10^5 Å и длиной 30 см, а также УФ ($\lambda = 264$ нм) и рефрактометрическими детекторами.

Суммарная погрешность выполнения измерений составляет не более 10 %.

Параметры проведённых измерений: скорость потока 1 мл/мин, концентрация пробы 0.05 вес. %, объём вводимой пробы 100 мкл, температура – 40 °С, элюент – ТГФ.

Универсальную калибровку осуществляли по полистирольным стандартам.

4.3.3 Матричная лазерная десорбционная ионизационная масс-спектрометрия MALDI – TOF*

Спектры матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии получены на приборе «Bruker Auto Flex II».

4.3.4 Определение молекулярной массы

Молекулярную массу образцов определяли при помощи вискозиметра Уббелодде. В качестве растворителя использовали очищенный хлороформ. Молекулярную массу рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Константы для системы полиметилметакрилат-хлороформ: $K = 0,6 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,79$ [104].

4.4. Методы исследования физико-механических свойств полимерных композиций (по ГОСТ Р 51202-98)

Определение прочности при сжатии

Подготовка образцов для проведения испытаний:

В форму, установленную на стеклянную пластину, помещали готовую полимерную композицию и проводили отверждение образца, с помощью фотополимеризационной лампы ($\lambda = 470$ нм.), в течение 40 сек., отверждение необходимо было проводить с двух сторон. Готовый заполимеризованный образец вместе с формой помещали в емкость с дистиллированной водой и ставили в термостат на 15 минут. По истечении указанного времени, образцы вынимали из формы, помещали в колбу с дистиллированной водой и оставляли в термостате еще на 24 ч.

* Спектры MALDI – TOF сняты в ИНХС РАН вед. н. сотр. Борисовым Р.С и в ИБХ РАН Р. Зиганшиным.

Методика испытания:

Через 24 часа приступали к измерению прочности на изгиб. Доставали образцы из дистиллированной воды, вытирали насухо, с помощью микрометра измеряли диаметр (брали среднее арифметическое двух измерений) с точностью $\pm 0,01$ мм.

Гладким основанием располагали образец на столике разрывной машины и прикладывали к нему определенную нагрузку, которая была направлена к продольной оси образца. Фиксировали значение, при котором происходило разрушение образца. Испытания проводились на 5 образцах.

Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$ (МПа) рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{сж} = \frac{4P}{\pi d^2}$$

где P – максимальная нагрузка, при которой образец разрушился (Н);

d – средний диаметр образца (мм).

Определение прочности при изгибе

Приготовление образца для испытаний:

Готовую полимерную композицию помещали в форму, которую устанавливали на стеклянную пластину. Второй пластиной накрывали сверху, немного надавливая на материал, убирали излишки и следили, чтобы не происходило образование пустот и раковин. С помощью фотополимеризационной лампы отверждали образец при длине волны $\lambda = 470$ нм. Образец оставляли на 15 мин, после чего извлекали из формы и помещали в емкость с дистиллированной водой, переносили в термостат (37 ± 1) °С, и оставляли на 24 ч.

Методика испытания:

По истечении 24 часов доставали образец из дистиллированной воды, вытирали насухо, измеряли размеры в поперечном сечении с точностью до 0,01мм. Перед испытанием в течение 10 мин. необходимо было

протермостатировать (при температуре $(37 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$) приспособление для испытания и сам образец. После термостатирования образец помещали на разрывную машину, которая имеет скорость перемещения нагружающего устройства или траверсы $(0,75 \pm 0,25) \text{ мм/мин}$ и максимальную нагрузку - 5000 Н. На образец прикладывали нагрузку до разрушения и фиксировали значение разрушающей нагрузки и диаграмму «нагрузка-деформация».

Прочность на изгиб $\sigma_{\text{из}}$ (МПа), вычисляли по формуле:

$$\sigma_{\text{из}} = \frac{3FL}{2bh^2}$$

где F - нагрузка при разрушении образца (Н);

L - расстояние между опорами с точностью до 0,1 мм;

b - ширина образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм);

h - высота образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм).

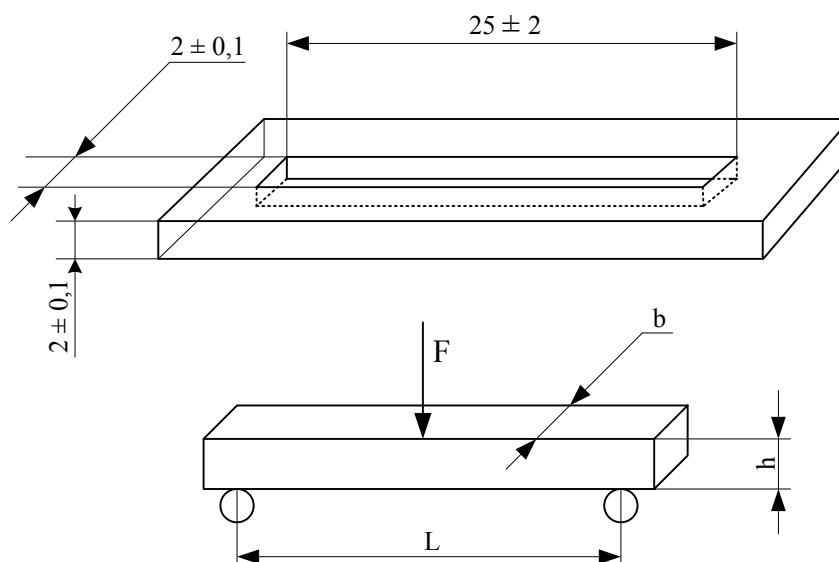


Рисунок 30 – Форма и приспособление для испытания на изгиб

F - нагрузка при разрушении образца (Н); L - расстояние между опорами с точностью до 0,01 мм; b - ширина образца, измеренная непосредственно перед

началом испытания (мм); h - высота образца, измеренная непосредственно перед началом испытания (мм) 112.

Модуль упругости E (МПа) вычисляли по формуле:

$$E = \frac{F_1 L^3}{4bh^3 d}$$

где F_1 – нагрузка в области упругой деформации образца, выбранная на прямолинейном участке диаграммы нагрузка-деформация (Н);
 d – деформация при выбранной нагрузке F_1 (мм).

Определение водопоглощения и водорастворимости

Приготовление образца для испытаний:

Форму заполняли полимерной композицией, накрывали лавсановой пластиной, немного прижимая, чтобы удалить излишки материала и отверждали фотополимеризационной лампой в течение 40 сек. Затем переворачивали форму с образцом и снова отверждали потоком света 40 сек. Закрепив форму в зажиме, опускали ее в емкость на водяной бане, и выдерживали там 15 минут при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. По истечении заданного времени извлекали образец, проверяли отсутствие на нем трещин или заметных пор.

Методика испытания:

Готовый для испытания образцы переносили в эксикатор, находившийся в термостате при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. По истечении 24 ч образцы извлекали из эксикатора и помещали в другой эксикатор с температурой $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, оставляли на 1 ч. Далее взвешивали образцы с точностью в пределах $\pm 0,2$ мг. Такие испытания проводили до тех пор, пока не была получена постоянная масса образца m_1 , т.е. пока потеря массы каждым образцом за любой 24-часовой период стала менее 0,2 мг.

Полученные с постоянной массой образцы погружали в дистиллированную воду (соотношение массы образца к массе воды 1:10) и выдерживали их там при температуре (37 ± 1) °С в течение семи дней. После этого образцы доставали из воды, промывали под струей проточной воды, промокали поверхность фильтровальной бумагой до исчезновения влаги и через 1,5-2 мин взвешивали, записывая полученную массу m_2 .

После первого взвешивания образцы помещали в эксикатор и доводили их высушиванием до постоянной массы m_3 по описанной выше методике. Далее необходимо было измерить диаметр и толщину образца в центральной его части и в четырех равноудаленных точках по окружности. Вычисляли объем образца V (мм³).

Значение показателя водопоглощения (W_B) (мкг/мм³), рассчитывали по формуле:

$$W_B = \frac{m_2 - m_3}{V}$$

где m_2 – масса образца после выдержки в воде при температуре (37 ± 1) °С в течение 7 дней (мкг);

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования (мкг);

V – объем образца (мм³).

Значение показателя водорастворимости (W_P) (мкг/мм³), рассчитывали по формуле:

$$W_P = \frac{m_1 - m_3}{V}$$

где m_1 – начальная постоянная масса образца до погружения в воду (мкг);

m_3 – постоянная масса образца после повторного кондиционирования (мкг);

V – объем образца (мм³).

Определение микротвердости образцов

Микротвердость исследуемых фотоотверждаемых композиций определяли на микротвердомере DIGITALDISPLAYMICROHARDNESSNESTERHVS-1000B. Принцип действия прибора основан на надавливании алмазного наконечника на исследуемый материал под нагрузкой 50 Н и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка.

5 ВЫВОДЫ

1. Ацидогидролитической поликонденсацией γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана (А-174) в среде метилметакрилата синтезированы олигомерные метакриласодержащие силсесквиоксаны (ОМССО) с молекулярной массой $700 \div 4000$, состоящие по данным ЯМР ^{29}Si -спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии из силоксановых соединений полициклического и полиэдрического строения.

2. Завершенность процесса, оцениваемая по данным ЯМР ^1H -спектроскопии и количеству летучих продуктов ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, CH_3OH), растет с увеличением концентрации А-174 в метилметакрилате и достигает 90 % при содержании силана в смеси 70 мас. %.

3. Показано, что наличие в метилметакрилате $0,01 \div 0,05$ мас. % ОМССО позволяет более чем на 50 % повысить молекулярную массу полиметилметакрилата, образующегося при суспензионной полимеризации мономера.

4. Ацидогидролитическая поликонденсация γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана в смеси бисметакрилатов, применяемой в качестве связующего стоматологических пломбирочных материалов, также приводит к образованию ОМССО по составу и строению аналогичных получаемым в метилметакрилате, однако 90 %-ная завершенность достигается при более высокой концентрации силана (≥ 85 %).

5. Уменьшение содержания метакриловых групп в ОМССО осуществлено совместной ацидогидролитической поликонденсацией А-174 с фенилтриметоксисиланом, методом лазерной масс-спектрометрии установлено статистическое распределение метакрилатсодержащих и фенильных радикалов, при этом даже в случае 5-кратного мольного избытка фенилтриметоксисилана в смеси с А-174 все образующиеся в составе ОМССО соединения содержат метакриловые радикалы.

6. При исследовании концентрированных растворов ОМССО в смеси бисметакрилатов в качестве модификаторов базовой пломбирочной композиции установлено, что введение их в количестве 3÷6 мас. % уменьшает в 2÷3 раза водорастворимость и водопоглощение композиций, повышает на 25÷30 % их микротвердость и сохраняет неизменными прочность на сжатие и на изгиб.

Автор выражает благодарность всему коллективу кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева и лично научному руководителю, к.х.н., доценту Бредову Николаю Сергеевичу, а также д.х.н., профессору Кирееву Вячеславу Васильевичу за всестороннюю помощь, ценные советы и замечания при написании диссертационной работы.

Автор выражает слова благодарности в адрес генерального директора предприятия ЗАО «ОЭЗ» «ВладМиВа», д.т.н., профессора Чуева Владимира Петровича и заведующей лабораторией, к.т.н. Посоховой Вере Федоровне за разноплановое участие в работе, помощь и пристальное внимание к проблемам науки и производства.

Автор благодарит к.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника ИНХС РАН Борисова Романа Сергеевича и сотрудника ИБХ РАН Зиганшина Рустама за снятие и интерпретацию спектров MALDI-TOF.

Несомненно, сотрудничество академической науки, дееспособного производства и практической стоматологии, результатом которого стала данная работа, внесет вклад в развитие современного стоматологического материаловедения.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- СПКМ – полимерная матрица стоматологической полимерной композиции
- ТГМ-3 – триэтиленгликольдиметакрилат
- бис-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил)фенил]пропан
- ММА – метилметакрилат
- ПММА – полиметилметакрилат
- А-174 – γ -метакрилоксипропилтриметоксисилан
- МАК – метакриловая кислота
- ОССО – олигосилсесквиоксаны
- МССО – метакрилатсодержащие силсесквиоксаны
- ОМССО – олигометакрилоксипропилсилсесквиоксаны
- ОМССО-Ф – олигометакрилоксипропилсилсесквиоксаны, содержащие фенильные фрагменты
- Су – циклогексил
- ГПК – гидролитическая поликонденсация
- АГПК – ацидогидролитическая поликонденсация
- ГЖХ – газожидкостная
- ИК – инфракрасная
- ГПХ – гель-проникающая хроматография
- Бис-ГМА – 2,2-бис-[4-(2-гидрокси-3-метакрилоилоксипропил) фенил] пропан
- УДМА – уретандиметакрилат
- м- ХНБК – м-хлорнадбензойная кислота
- АТРР-полимеризация – атомная трансферная радикальная полимеризация
- ПМДЭТА – N,N,N',N'',N'''-пентаметилдиэтилентриамин
- Э-бис-ГМА – этоксилированный бис-ГМА
- Д₃МА – додекандиола диметакрилат
- ФТМС – фенилтриметоксисилан
- МТМС – метилтриметоксисилан
- ТМАГ – гидроксид тетраметиламмония

ТБАФ – тетрабутиламмоний фторид

γ -Met – γ -метакрилоксипропильная группа

MALDI-TOF – матричная лазерная десорбционная ионизационная
времяпролетная масс-спектрометрия

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ММ – молекулярная масса

M_n – среднечисловая молекулярная масса

M_w – средневесовая молекулярная масса

7 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Silsesquioxanes / Baney R.H. [et al.]. Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 1409–1430.
2. Method of functionalizing polycyclic silicones and the resulting compounds: пат. 5942638 US; заявл. 5.01.1998; опубл. 24.08.1999.
3. Lichtenhan J.D., Schwab J.J., Reinerth W.A. Nanostructured chemicals: A new era in chemical technology // Chemical Innovation. 2001. V. 31. N 1. P. 3–5.
4. Nanostructured hybrid organic/inorganic materials. Silsesquioxane modified plastics / Haddad T.S. [et al.]. Polymer Preprints. 1999. V. 40. N 1. P. 496–497.
5. Ellsworth M.W., Gin D.L. Recent Advances in the Design and Synthesis of Polymer–Inorganic Nanocomposites // Polym. News. 1999. V. 24 (10). P. 331–341.
6. Voronkov M.G., Lavrent'yev V.I. Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives delivatives // Topics in Current Chemistry. 1982. V. 102. P. 199–236.
7. Silsesquioxanes and spherosilicates as precursors to hybrid inorganic/organic materials / Feher F. J. [et al.]. Polym. Mater. Sci. Eng. 2000. V. 82. P. 301–302.
8. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes // Chem. Rev. 2010. V. 110 (4). P. 2081–2173.
9. Frye C.L., Collins W.T. Oligomeric silsesquioxanes, $(\text{HSiO}_3/2)_n$ // J. Am. Chem. Soc. 1970. V. 92 (19). P. 5586-5588.
10. Sprung M.M., Guenther F.O. The Partial Hydrolysis of Methyltriethoxysilane // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77 (15). P. 3990–3996.
11. Sprung M.M., Guenther F.O. The Partial Hydrolysis of Ethyltriethoxysilane // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77 (15). P. 3996–4002.
12. Brown Jr. J.F. The Polycondensation of Phenylsilanetriol // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 87 (19). P. 4317–4324.
13. Kuoa S.W., Chang F.C. POSS related polymer nanocomposites // Progress in Polymer Science. 2011. V. 36. P. 1649–1696.

14. Feher F.J., Phillips S.H., Ziller J.W. Synthesis and structural characterization of a remarkably stable, anionic, incompletely condensed silsesquioxane framework // *Chem. Commun.* 1997. V. 2. P. 829–830.
15. Khananashvili L.M., Andrianov K.A. *Tekhnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimerov* (Technology of Organoelement Polymers and Monomers), Moscow: Khimiya, 1983. P. 416.
16. Андрианов К.А., Жданов А. А., Богданова А. А. О реакции взаимодействия алкилацетоксисиланов со спиртами // *Докл. АН СССР.* 1954. Т. 94. № 4. С. 697.
17. Лезнов Н. С., Сабун Л. А., Андрианов К. А. Полидиэтилсилоксановые жидкости. V. К вопросу о механизме реакции диэтилдиэтоксисилана с уксусной кислотой // *ЖОХ.* 1959. Т. 29. С. 1518–1522.
18. Polycondensation of Alkoxy silanes in an Active Medium as a Versatile Method for the Preparation of Polyorganosiloxanes / Egorova E. V. [et al.]. *Dokl. Chem.* 2009. V. 424. P. 15–18.
19. Parshina E.V., Vasilenko N.G., Tebeneva N.A., Demchenko N.V., Muzafarov A.M. Abstract of Papers, X Andrianovskaya konf. “Organosiloksanovye soedineniya. Sintez, svoistva, primeneniye” (Andriyanov Conf. “Organosilicon Compounds. Synthesis, Properties, and Application”), Moscow, 2005, P. 2C18.
20. Chemical modification of TEOS with acetic acid / Campero A. [et al.]. *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* edited by John D. Mackenzie, Donald R. Ulrich, John Wiley and Sons. 1988. P. 327–332.
21. Tsai M. J. Hydrolysis and condensation of forsterite precursor alkoxides: modification of the molecular gel structure by acetic acid // *J. Non-Crystalline Solids.* 2002. V. 298. P. 116–130.
22. Karmakar De G., Ganguli D. Hydrolysis–condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperature // *J. Mater. Chem.* 2000. V. 10. P. 2289–2293.
23. Emblem H.G., Hargreaves K., Oxley C.E. Preparation and properties of some acyloxysilanes // *J. Appl. Chem.* 1968. V. 18. P. 97–99.

24. Sumrell G., Ham G. Preparation of Esters from the Reaction of Alkyl Orthosilicates with Organic Acids // *J. Am. Chem. Soc.* 1956, V. 78 (21). P. 5573–5575.
25. Долгов Б.Н., Давыдова В.П., Воронков М.Г. Исследования в области алкоксисиланов. VII. Изучение реакции тетраацетоксисилана со спиртами. Синтез тетраалкокси- и алкоксиацетоксисиланов // *ЖОХ.* 1957. Т. 27. С. 921.
26. Lichtenhan J. D. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: BuildingBlocks for Silsesquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials // *Comments Inorg. Chem.* 1995. V. 17. P. 115–130.
27. Voigt A., Murugavel R., Roesky H.W. Stannasiloxanes with Acyclic, Bicyclic, and Cubic Core Structures: X-ray Crystal Structure of the Bicyclic Compound $[\text{RSi}(\text{OSnPh}_2\text{O})_3\text{SiR}]$ ($\text{R} = (2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NSiMe}_3$) // *Orgametallics.* 1996. V. 15. P. 5097–5101.
28. Feher F.J., Weller K.J. Synthesis and characterization of labile spherosilicates: $[(\text{Me}_3\text{SnO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ and $[(\text{Me}_4\text{SbO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ // *Inorg. Chem.* 1991. V. 30. P. 880–882.
29. Fesh F.J., Newman D.A., Walzer J.F. Silsesquioxanes as Models for Silica Surfaces // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. P. 1741–1748.
30. Silsesquioxane-Siloxane Copolymers from Polyhedral Silsesquioxanes / Lichtenhan J. D. [et al.]. *Macromolecules.* 1993. V. 26. P. 2141–2142.
31. Polydimethylsiloxanes modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes: From viscous oils to thermoplastics / Haddad T.S. [et al.]. *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 1998. V. 39. P. 611–612.
32. Gilman J. W., Schlitzer D. S., Lichtenhan J. D. Low earth orbit resistant siloxane copolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 60. P. 591–596.
33. Feher F. J., Weller K. J. Polyhedral aluminosilsesquioxanes as models for aluminosilicates: Unique synthesis of anionic Al/Si/O frameworks. *Organometallics.* 1990. V. 9. P. 2638–2640.

34. Kinetics and mechanism of hydrolysis of a silicate triester, tris(2-methoxyethoxy)phenylsilane / McNeil K.J. [et al] . J. Am. Chem. Soc. 1980. V 102 (6). P. 1859–1865.
35. Иванов П.В. Особенности поликонденсации органосиланолов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 3. С. 3–22.
36. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) - Containing Nanohybrid Polymers / Pielichowski K. [et al.]. Polym Sci. 2006. V. 201. P. 225–296.
37. Nishiyama N., Horie K., Asakura T. Hydrolysis and Condensation Mechanisms of a Silane Coupling Agent Studied by ^{13}C and ^{29}Si NMR // Journal of Applied Polymer Science. 1987. V. 34. P. 1619–1630.
38. Substituent Effects on the Sol-Gel Chemistry of Organotrialkoxysilanes / Loy D. A. [et al.]. Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 3624–3632.
39. Characterization of hydrophobic sol-gel materials containing entrapped lipase / Reetz M.T. [et al]. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1996. V. 7. P. 35–43.
40. Preparation of silicon oxycarbide ceramic films by pyrolysis of polymethylpolyvinylsilsesquioxanes / Takamura N. [et al]. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1999. V. 16. P. 227–234.
41. Синтез и исследование ксерогелей гидрополисилоксана разной пористой структуры / Г.Б. Будкевич [и др.]. Известия АН СССР. Серия химическая. 1968. № 3. С. 467–474.
42. Thermal Reactivity of Hydrogenosilsesquioxane Gels / Belot V. [et al.]. Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 127–131.
43. Tour J.M., Kafka C.M. High surface area silica xerogels produced using triethoxysilane under non-supercritical conditions. Molecular hydrogen proposed as the high surface area promoter. Adv. Mater. 1993. V. 5. P. 47–49.
44. Inorganic-Organic Layered Materials Derived via the Hydrolysis and Polycondensation of Trialkoxy(alkyl)silanes / Shimojima A. [et al.]. Chem. Soc. Jpn. 1997. V. 70. P. 2847–2853.
45. Sharp K.G. A two-component, non-aqueous route to silica gel // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1994. V. 2. I 1. P. 35–41.

46. Osterholtz F.D., Pohl E.R., Adhes J. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review // *Journal of Adhesion Science and technology*. 1992. V. 6 (1). P 127–149.
47. N,N'-bis(3-trialkylsilylpropyl)- and N,N'-bis(3-trialkylsilylpropyl) triocarbamides and their derivatives / Voronkov M.G. [et al.]. *J. Gen. Chem.* 1998. V. 68. P. 770–774.
48. Double chain polymers of phenylsilsesquioxane / Brown J. F. [et al.]. *Journal of the American Chemical Society*. 1960. V. 82 (23). P. 6194–6195.
49. Zhang X., Shi L. Synthesis and Structures of Polyphenylsilsesquioxanes // *Chinese Journal of Polymer Science*. 1987. V. 5. P. 197.
50. Li G.Z., Ye M.L., Shi L.H. Effect of Polymerization Conditions on the molecularweight of polyphenylsilsesquioxane // *Chinese Journal of Polymer Science* .1994. V. 12. N 4 . P. 331–336.
51. Li G.Z., Ye M.L., Shi L.H. Effect of Polymerization Conditions on the Ladderlike Structure of Polyphenylsilsesquioxane // *Chinese Journal of Polymer Science*. 1996. V. 14. N 1. P. 41–47.
52. Effect of crystallization conditions on single crystals of ladderlike polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) / Li G.Z. [et al.]. *Polymer*. 2000. V. 41. I 8. P. 2827–2830.
53. Studies on morphology of single crystals of ladder-like polyphenylsilsesquioxane (PPSQ) by polarized optical microscopy / Li G.Z. [et al.]. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2000. V. 201. I 12. P. 1283–1285.
54. Brown Jr. J.F. Double chain polymers and nonrandom crosslinking // *Journal of Polymer Science. C*. 1963. V. 1. I 1. P. 83–97.
55. Thermal stability and kinetics of decomposition of polyphenylsilsesquioxanes and some related polymers / Zhang X. [et al.]. *Polym. Degrad. Stabil.* 1988. V. 20. I 2. P. 157–172.
56. Laddery lower alkylpolysilsesquioxane having heat-resistant thin film-formability and process for preparing same: пат. 4399266 US; заявл. 2.03.1982; опубл. 16.08.1983.

57. Process for preparation of polysilsesquioxane: пат. 0406911 A1 EP; заявл. 31.10.1985; опублик. 9.01.1991.
58. Study on the synthesis and characterization of the soluble, high molecular weight and ladderlike polymethylsilsesquioxane / Xie Z. [et al.]. *Chin. J. Polym. Sci.* 1989. V. 7. I 2. P. 183–188.
59. Maciel G.E., Sullivan M.J., Sindorf D.W. Carbon-13 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectra of solid poly(methylsiloxane) polymers // *Macromolecules*. 1981. V. 14 (5). P. 1607–1608.
60. Structure investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state ^{29}Si NMR / Engelhardt G. [et al.]. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1981. V 210. I 3. P. 295–301.
61. Pope E.J.A., Mackenzie J.D. Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst // *J. Non-Cryst. Solids*. 1986. V. 87. I 1–2. P. 185–198.
62. B. Coltrain, S. Melpolder, J. Salvain in *Ultrastruct. Process. Adv. Mater.*, edited by D. Uhlmann and D. Ulrich (Wiley: New York, 1992). P. 69.
63. S. Sakka, H. Kozuka S.-H. Kim *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics* edited by J. Mackenzie and D. Ulrich (Wiley: New York, 1988). P.159.
64. Поликонденсация алкоксисиланов в активной среде – универсальный метод получения полиорганосилоксанов / Е.В. Егорова [и др.]. *Докл. ак. наук*. 2009. Т. 424, №2. С. 200–204.
65. Новые подходы в производстве и переработке силиконов для экологически безопасного будущего / А.М. Музафаров [и др.]. *Успехи химии*. 2013. Т. 82, №7. С. 635–647.
66. Татаринова Е.А., Мешков И.Б., Мигулин Д.А., Миленин С.А., Темников М.Н., Музафаров А.М. / Тезисы докл. к Третьей Всероссийской школе-конференции для молодых ученых «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокompозиты. 2011. С. 49.

67. Получение оргоаноалкоксисилоксанов частичным ацидолизом оргоаноалкоксисиланов / А.Г. Иванов [и др.]. Журнал общей химии. 2012. Т. 82. С. 1–7.
68. A MALDI mass spectrometry investigation of the compositions of the products of the partial acidolysis of $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ / Ivanov A.G. [et al.]. Polymer Science. 2014. V. 56. N 1. P. 49–54.
69. Compositions and Structures of Oligosiloxanes Forming during the Partial Acidolysis of $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ / Ivanov A.G. [et al.]. Polymer Science, Ser. B. 2015. V. 57. I 1. P. 9–15.
70. Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies / Orel B. [et al.]. J. Sol-Gel Sci. Tech. 2005. V. 34. P. 251–265.
71. Synthesis of oligoorganosilsesquioxanes via acidohydrolytic polycondensation / Bredov N.S [et al.]. Polymer Science, Ser. B. 2013. V. 55. N 7-8. P. 472–477.
72. Synthesis of silsesquioxanes derived from (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane by using supercritical CO_2 as a solvent medium / Fanovich M.A. [et al.]. SCF Properties and Reactions. V. 2. P. 1571–1576.
73. Silsesquioxanes Derived from the Bulk Polycondensation of [3-(Methacryloxy)propyl]trimethoxysilane with Concentrated Formic Acid: Evolution of Molar Mass Distributions and Fraction of Intramolecular Cycles / Eisenberg P. [et al.]. Macromolecules. 2002. V. 35. P. 1160–1174.
74. Hedgehog Buckyball: A High-Symmetry Complete Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) / Hu Y. [et al.]. Polymer. 2016. V. 8. P. 315.
75. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-tri methoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvent / Asmussen S.V. [et al.]. European Polymer Journal. 2010. V. 46. P. 1815–1823.
76. Zhang C., Laine R.M., Hydrosilylation of Allyl Alcohol with $[\text{HSiMe}_2\text{OSiO}_{1.5}]_8$: Octa(3-hydroxypropyldimethylsiloxy)octasilsesquioxane and Its

Octamethacrylate Derivative as Potential Precursors to Hybrid Nanocomposites // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122 (29). P. 6979–6988.

77. Sellinger A., Laine R.M. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. 3. Photocurable, Liquid Epoxides as Inorganic/Organic Hybrid Precursors // *Chem. Mater.* 1996. V. 8 (8). P. 1592–1593.
78. Zhang C., Laine R.M. Silsesquioxanes as synthetic platforms. II. Epoxy-functionalized inorganic-organic hybrid species // *J. Organomet. Chem.* 1996. V. 521. I 1– 2. P. 199–201.
79. Synthesis and characterization of an isocyanate functionalized polyhedral oligosilsesquioxane and the subsequent formation of an organic-inorganic hybrid polyurethane / Neumann D. [et al.]. *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124 (47). P. 13998–13999.
80. Jeon H.G, Mather P.T, Haddad T.S. Shape memory and nanostructure in poly(norbornyl-POSS) // *Polym Int.* 2000. V. 49. I 5. P. 453–457.
81. Lichtenhan J.D., Otonary Y.A., Carr M.J. Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers // *Macromolecules.* 1995. V. 28 (24). P. 8435–8437.
82. Itoh M. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) // *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2014. P. 1–8.
83. Zeng K., Zheng S. Nanostructures and Surface Dewettability of Epoxy Thermosets Containing Hepta(3,3,3-trifluoropropyl) Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Capped Poly(ethylene Oxide) // *J. Phys. Chem. B* 2007. V. 111. P. 13919–13928.
84. Preparation and properties of polycarbonate/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) hybrid composites / Cai H. [et al.]. *Polym. Adv. Technol.* 2012. V. 23. P. 765–775.
85. Study of the acid hydrolysis of (3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane by capillary electrophoresis–ion-trap mass spectrometry / Morin C.J. [et al.]. *Journal of Chromatography A.* 2004. V. 1032. P. 327–334.

86. Посохова В.Ф. Метакрилатсодержащие олигоорганосилсесквиоксаны и модифицированные ими полимерные стоматологические материалы. Дис. канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 120 с.
87. Sellinger A., Laine R.M. Silsesquioxanes as Synthetic Platforms. Thermally Curable and Photocurable Inorganic/Organic Hybrids // *Macromolecules*. 1996. V. 29. P. 2327–2330.
88. Киреев В.В., Посохова В.Ф., Сокольская И.Б., Чуев В.П., Дятлов В.А., Филатов С.Н. // *Высокомолек. соед. Б*. 2008. Т. 50. № 4. С. 748.
89. Asmussen S., Vallo C. Characterization of light-cured dimethacrylate resins modified with silsesquioxanes // *Mater Science*. 2011. V. 46. P. 2308–2317.
90. Oben D. Synthesis of Advanced Hybrid Polymeric Nanomaterials and Characterization of Novel Silsesquioxanes with Desirable Superhydrophobic Coating Properties. Department of Chemical and Material Science. The Open University, UK, 2016. 393 p.
91. Can an intact and crystalline octakis(methacryloxypropyl) silsesquioxane be prepared by hydrolysis-condensation of a trimethoxysilane precursor / Peng J. [et al.]. Cite this: *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 7124–7131.
92. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review / G.Z. Li [et al.]. *Inor. and Organomet. Polym*. 2001. V. 11. I 3. P. 123–154.
93. Pyun J., Matyjaszewski K. The Synthesis of Hybrid Polymers Using Atom Transfer Radical Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers // *Macromolecules*. 2000. V. 33 (1). P. 217–220.
94. Дубова М.А., Салова А.В., Хиора Ж.П. Расширение возможностей эстетической реставрации зубов. Нанокompозиты. Учебное пособие. М.: Санкт-Петербург. 2005. 144 с.
95. Klapdohr S., Moszner N. New Inorganic Components for Dental Filling Composites // *Monatshefte fur Chemie*. 2005. V. 136. P. 21–45.

96. Суровцев М.А. Полимеризуемые стоматологические адгезивы и композиты. Обзор. [электронный ресурс] // Стоматологическая клиника «МЕДСТАР 32»: [сайт]. [2002]. //URL: <http://www.zubok.ru/upload/referat/stom/stom27/stom27.doc> (дата обращения: 15.01.2015).
97. Кремнийорганические полимеры в стоматологии – воплощение новейшей системы пломбировочных материалов. [электронный ресурс] // сайт <http://www.korsil.ru/content/files/catalog1/org2.pdf> (дата обращения: 14.04.2015).
98. Hydrolyable and polymerizable silanes: пат. 5717125 US; заявл. 11.05.1995; опубл. 10.02.1998.
99. Organic-inorganic hybrid composites for dental restorative material: пат. 6005028 US; заявл. 12.08.1996; опубл. 23.03.1999.
100. Zhang C., Laine R.M. Silsesquioxane-liquid crystalline (LC) composites: potential precursors to dental materials // *Polymer Preprints*. 1997. V. 38. P. 120–121.
101. Dental composite materials: пат. 6653365B2 US; заявл. 30.04.2002; опубл. 25.11.2003.
102. Hydroxyapatite as a filler for dental composite materials: mechanical properties and in vitro bioactivity of composites / Santos C. [et al.]. *Journal of materials science: materials in medicine*. 2001. V. 12. P. 565–573.
103. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер [и др.]. М.: Изд.-во Иностран. Лит., 1958. 520 с.
104. Аввакумова Н.И. Практикум по химии и физике полимеров: М.: Изд-во Химия, 1990. 304 с.