

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том I

СОЕДИНЕНИЯ

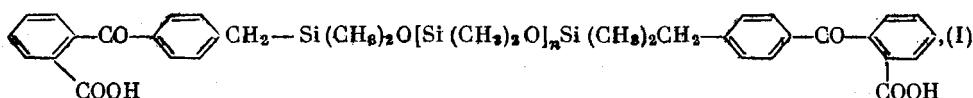
№ 5

1959

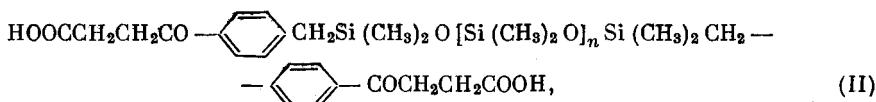
О КОНДЕНСАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КЕТОКИСЛОТ С ГЛИКОЛЕМ

K. A. Андрианов, A. A. Жданов, B. A. Одинец

В литературе описано получение полизэфиров из дикарбоновых кислот, содержащих кремний или имеющих силоксановую группировку [1]. В настоящей статье описана поликонденсация различных кремнийорганических дикарбоновых кетокислот с гликolem. Для исследования были использованы синтезированные нами кремнийорганические дикарбоновые кетокислоты следующей структуры:

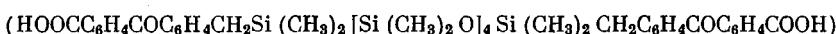


где $n = 0, 4, 7, 8$ и

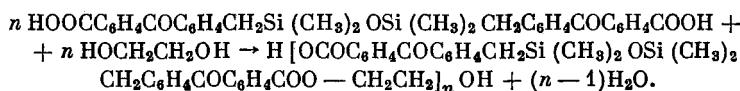


где $n = 0, 3, 7, 10$.

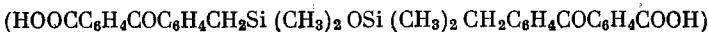
Подобные кетокислоты с различным содержанием диметилсилоксновых звеньев в молекуле были взяты для выяснения возможности синтеза полимеров с высокой эластичностью, так как известно, что линейные полидиметилсилоксаны обладают высокой гибкостью цепей. Основываясь на этих данных, мы предположили, что увеличение расстояния между карбоксильными группами дикарбоновой кислоты за счет введения диметилсилоксновых звеньев должно способствовать увеличению эластичности полимера. Кроме того, мы исследовали поликонденсацию смеси бис-*o*-карбоксифенилкетобензилдодекаметилгексасилоксана



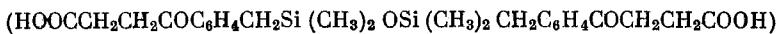
и малеинового ангидрида с гликolem. При исследовании реакции поликонденсации указанных кислот с гликolem при 170—190° в инертном газе (азоте) было установлено, что поликонденсация протекает с выделением воды и с постепенным небольшим увеличением вязкости полимера, в соответствии с обычной схемой реакции поликонденсации:



Одновременно эфирное число реакционной смеси резко возрастает; соответственно падает кислотное число. Эти данные приведены на рис. 1, где показано изменение кислотного и эфирного чисел в процессе поликонденсации бис-*o*-карбоксифенилкетобензилтетраметилдисилоксана



(кривые 3 и 4) и бис-[n-(α -кето- γ -карбоксипропил)бензил]-тетраметилдисилоксана



(кривые 1 и 2) с гликолем.

При изучении реакции поликонденсации гликоля с кремнийорганическими дикарбоновыми кетокислотами, содержащими более двух силоксановых звеньев, наблюдались заметные отличия. В начале поликонденсации процесс внешне не отличался от описанного выше.

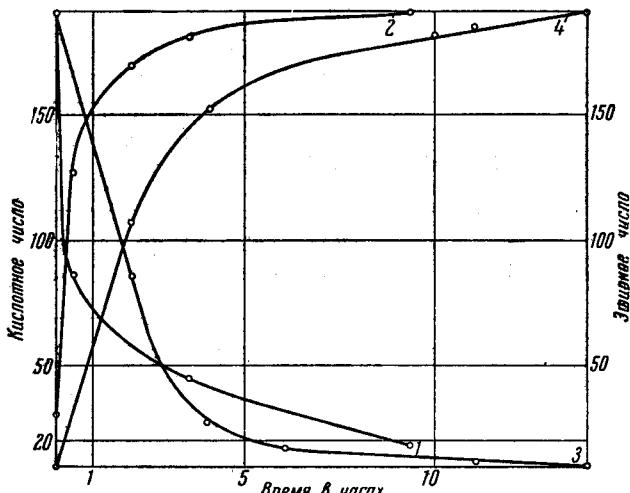


Рис. 1. Изменение эфирного и кислотного чисел в процессе поликонденсации бис-о-карбоксифенилкетобензилтетраметилдисилоксана (3 и 4) и бис-[n-(α -кето- γ -карбоксипропил)бензил]-тетраметилдисилоксана (1 и 2) с гликолем

На рис. 2 показано изменение кислотного и эфирного числа при поликонденсации с гликолем дикарбоновой кислоты типа I с $n = 7$ (кривые 3 и 4) и дикарбоновой кислоты типа II с $n = 7$ (кривые 1 и 2). При дальнейшем длительном нагревании наблюдалось помутнение реакционной массы и выделение жидких веществ с разделением продукта реакции на две фазы. При исследовании природы верхнего слоя, выделившегося при поликонденсации, было установлено, что этот продукт по своему составу близок к циклическому полидиметилдисилоксану, а нижний вязкий продукт представляет собой полимер, соответствующий по своему составу полимеру, полученному при поликонденсации гликоля и бис-о-карбоксифенилкетобензилтетраметилдисилоксана. Эти данные показывают, что в процессе поликонденсации кремнийорганических кетокислот, содержащих

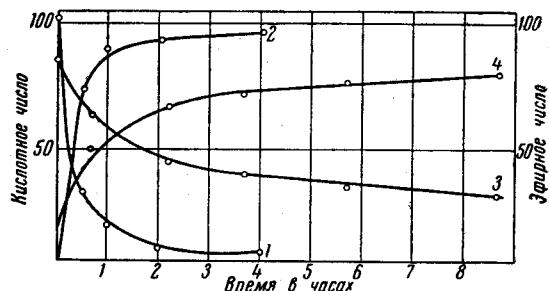
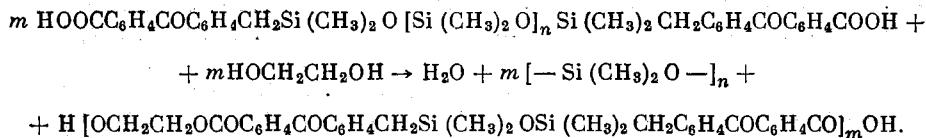


Рис. 2. Изменение кислотного и эфирного чисел при поликонденсации бис-о-карбоксифенилкетобензилоктадекаметилнонаэтилдисилоксана (3 и 4) и бис-[n-(α -кето- γ -карбоксипропил)бензил] октадекаметилнонаэтилдисилоксана (1 и 2) с гликолем

Кремнийсодержащие дикетодикарбоновые кислоты (в %)

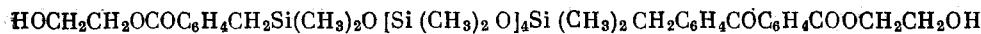
Формула	С		Н		Si		COOH	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
HOOCCH ₂ CH ₂ COCH ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ — —COCH ₂ CH ₂ COOH]	52,14	52,64 52,80	7,11	7,88 7,65	19,03	19,01 19,81	12,21	10,48 10,80
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ — —COCH ₂ CH ₂ COOH]	48,83	48,24 48,39	7,35	7,50 7,66	22,48	22,06 22,14	10,17	8,82 9,05
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ — —COCH ₂ CH ₂ COOH]	45,53	44,82 44,77	7,46	7,83 8,09	25,34	25,85 25,72	8,43	6,88 6,92
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ — —H ₄ COOH]	55,59	56,93 56,77	6,66	6,57 6,38	18,55	17,52 17,51	9,92	9,33 9,33
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ COC ₆ — —H ₄ COOH]	51,03	52,01 54,86	6,76	6,84 6,73	22,35	22,40 22,01	7,98	7,93 8,00
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O[Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ COCH ₂ CH ₂ — —H ₄ COOH]	49,88	49,78 49,68	6,86	6,98 6,95	23,31	23,33 23,34	7,47	7,00 6,83
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ COCH ₂ CH ₂ — —COOH	60,67	60,87 60,92	6,65	7,43 7,20	10,90	10,44 10,40	17,48	17,42 17,61
HOOCCH ₂ CH ₂ COC ₆ H ₄ CH ₂ Si(CH ₃) ₂ O Si(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ COCH ₂ CH ₂ COOH	66,86	67,62 67,44	5,61	5,86 5,87	9,48	9,02 9,86	14,75	14,76 14,75

более двух диметилсилоксановых звеньев, они претерпевают перегруппировку с образованием циклических полидиметилсилоксанов и полиэфиров с дисилоксановым звеном. Этот процесс можно представить следующей схемой реакции:



Во всех случаях полученные полиэфиры не кристаллизовались при комнатной температуре при длительном стоянии, а представляли собой стеклоподобные низкотепловые продукты, хорошо растворимые в спирто-бензольной смеси и других органических растворителях.

Были проведены опыты по получению полимеров разветвленной структуры путем поликонденсации бис-*o*-карбоксифенилкетобензилдодекаметилгексасилоксана и малеинового ангидрида с гликолем, с последующей сополимеризацией полиэфира со стиролом. Поликонденсацию проводили в две стадии: сначала дикетодикарбоновую кислоту конденсировали с гликолем в течение трех часов при молекулярном соотношении 1:2 до содержания гидроксильных групп 3,30%, что соответствовало примерно следующей структуре продукта:

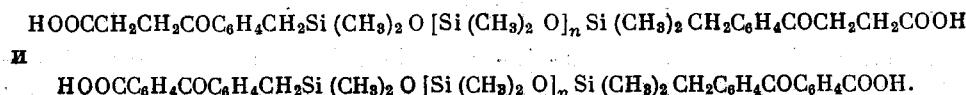


Далее в смесь вводили эквивалентное количество малеинового ангидрида и продолжали поликонденсацию еще 3—4 часа, после чего полиэфир вакуумировали 3—4 часа при 200° и 5 мм, а затем полученный продукт полимеризовали с 25% стирола в присутствии перекиси бензоила. Твердый стеклоподобный светло-коричневый продукт полимеризации полиэфира со стиролом для выяснения его растворимости экстрагировали бензолом. Растворившаяся в бензole часть после отгонки растворителя представляла собой коричневый вязкий продукт, а нерастворившаяся часть — твердый полимер с содержанием кремния 6,25%, который представлял собой нерастворимый сополимер полиэфира со стиролом. Кремнийорганические кетокислоты, применяемые в работе, были синтезированы ацилированием бензилдиметилхлорсилана ангидридами фталевой и янтарной кислот в присутствии хлористого алюминия.

Получение дикетодикарбоновых кислот осуществляли в две стадии. В первой стадии α -кето- γ -карбоксипропилбензилдиметилхлорсилан или *o*-карбоксифенилкетобензилдиметилхлорсилан получали по реакции Фриделя—Крафтса из бензилдиметилхлорсилана и янтарного или фталевого ангидридов в присутствии хлористого алюминия; затем полученный продукт без предварительного выделения подвергали совместному гидролизу с диметилдихлорсиланом. Продукт гидролиза отмывали от соляной кислоты, высушивали сернокислым натрием и после отгонки растворителя вакуумировали 2—3 часа при 120—130° и 2—3 мм до постоянного веса. Свойства полученных кислот приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Синтез дикетодикарбоновых кислот общей формулы



В реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилхлорсилана, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 50 мл хлорбензола и в смесь при интенсивном перемешивании вводили небольшими порциями 10 г (0,1 моля) янтарного ангидрида. При этом наблюдалось повышение температуры с 23 до 40° и выделение хлористого водорода. Каждую следующую порцию янтарного ангидрида вводили после прекращения выделения хлористого водорода от введения предыдущей. Введение ангидрида продолжалось 20—40 мин., затем реакционную смесь нагревали на кипящей водяной бане 1,5—2 час. до прекращения выделения хлористого водорода, продукт реакции охлаждали, в реакционную смесь вводили 32,5 г (0,25 моля) диметилдихлорсилана и гидролизовали ее 20%-ной соляной кислотой со льдом. После этого продукт реакции извлекали растворителем, отмывали от соляной кислоты и сушили сульфатом натрия. После отгонки растворителя и вакуумирования при 120—130°/2—3 мм до постоянного веса было получено 40 г кислоты.

Найдено %: С 52,64; 52,80; Н 7,88; 7,65; Si 19,01; 19,81; COOH 10,48; 10,80;
 $C_{32}H_{52}Si_5O_{10}$ ($n=3$).

Вычислено %: С 52,14; Н 7,11; Si 19,03; COOH 12,21.

Аналогичная кислота с $n=7$ была получена из 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилхлорсилана, 10 г (0,1 моля) янтарного ангидрида, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 65 г (0,5 моля) диметилдихлорсилана; выход кислоты 50 г.

Найдено %: С 48,24, 48,39; Н 7,50, 7,66; Si 22,06, 22,14; COOH 8,82, 9,05.
 $C_{40}H_{76}Si_6O_{14}$. Вычислено %: С 48,83; Н 7,35; Si 22,18; COOH 10,17.

Дикетодикарбоновая кислота с $n=10$ была получена из 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилдихлорсилана, 10 г (0,1 моля) янтарного ангидрида, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 97 г (0,75 моля) диметилдихлорсилана, выход 70 г.

Найдено %: С 44,82, 44,77; Н 7,83, 8,09; Si 25,85, 25,72; COOH 6,88, 6,92.
 $C_{46}H_{94}Si_{12}O_{17}$. Вычислено %: С 45,53; Н 7,46; Si 25,34; COOH 8,13.

Дикетодикарбоновая кислота с $n=4$ была получена аналогичным образом из 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилдихлорсилана, 14,8 г (0,1 моля) фталевого ангидрида, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 32,5 г (0,25 моля) диметилдихлорсилана; выход 38 г.

Найдено %: С 56,93, 56,77; Н 6,57, 6,38; Si 17,52, 17,51; COOH 9,33, 9,33.
 $C_{42}H_{58}Si_6O_{11}$. Вычислено %: С 55,59; Н 6,66; Si 18,55; COOH 9,92.

Дикетодикарбоновая кислота с $n=7$ синтезирована аналогичным путем из 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилхлорсилана, 14,8 г (0,1 моля) фталевого ангидрида, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 65 г (0,5 моля) диметилдихлорсилана; выход 50 г.

Найдено %: С 52,01, 51,86; Н 6,84, 6,73; Si 22,40, 22,01; COOH 7,93, 8,00.
 $C_{48}H_{76}Si_6O_{14}$. Вычислено %: С 51,03; Н 6,76; Si 22,35; COOH 7,98.

Дикетодикарбоновая кислота с $n=8$ получена из 18,5 г (0,1 моля) бензилдиметилхлорсилана, 14,8 г (0,1 моля) фталевого ангидрида, 26,6 г (0,2 моля) хлористого алюминия и 97 г (0,75 моля) диметилдихлорсилана; выход 70 г.

Найдено %: С 49,78; 49,68; Н 6,98; 6,95; Si 23,33; 23,34; COOH 7,00. 6,83.
 $C_{50}H_{82}Si_{10}O_{15}$. Вычислено %: С 49,88; Н 6,86; Si 23,31; COOH 7,47.

Полиэфир из бис-(o-карбоксиенилкетобензил) тетраметилдисилоксана и гликоля. В реак-

ционную пробирку помещали 13,3 г (0,023 моля) бис-(α -карбоксифенилкетобензил)тетраметилдисилоксана и 1,26 г (0,023 моля) гликоля. Реакционную смесь нагревали при 170—180° в токе азота. Через определенные промежутки времени из реакционной массы отбирали пробы, в которых определяли кислотное и эфирное числа. Результаты приведены на рис. 1.

Полиэфир из бис-[n -(α -кето- γ -карбоксипропил)-бензил]тетраметилдисилоксана и гликоля получали аналогичным образом из 18 г (0,033 моля) бис-[n -(α -кето- γ -карбоксипропил)бензил]тетраметилдисилоксана и 2,1 г (0,033 моля) гликоля. Изменение эфирного и кислотного чисел приведено на рис. 1.

Полиэфир из бис- α -карбоксифенилкетобензил октадекаметилнона силоксана и гликоля. Получен по описанной выше методике из 33 г (0,029 моля) кислоты и 1,82 г (0,029 моля) гликоля. В течение 7 час. реакционная смесь была гомогенной; за это время кислотное число уменьшилось с 88,4 до 32,7, а эфирное число возросло с 34 до 81 (см. рис. 2, кривые 3 и 4). При дальнейшем нагревании реакционной смеси началось расслоение продукта на верхний слой — подвижную маслоподобную жидкость — и нижний — вязкую смолу. Верхний маслянистый слой был разогнан в вакууме в присутствии щелочи. В отогнанном продукте было найдено 35,72% кремния; для циклических полидиметилсилоксанов содержание кремния составляет 37,87%.

Вязкий полимер, находящийся в нижнем слое, содержал 7,36% кремния и имел кислотное число 38,9 и эфирное число 160,1. Для полиэфира, полученного из гликоля и бис(α -карбоксифенилкетобензил)тетраметилдисилоксана, вычисленное содержание кремния составляет 8,03%, кислотное число 24,3 и эфирное число 182,0.

Полиэфир из бис-[n -(α -кето- γ -карбоксипропил)-бензил]октадекаметилнона силоксана и гликоля. Получен аналогичным путем из 25 г (0,024 моля) дикетодикарбоновой кислоты и 1,51 г (0,024 моля) гликоля. Изменение кислотного и эфирного чисел приведено на рис. 2, кривые 1 и 2.

Полиэфир из бис(α -карбоксифенилкетобензил)додекаметилгексасилоксана, гликоля и малеинового ангидрида. В пробирку помещали 35 г (0,036 моля) бис- α -карбоксифенилкетобензилдодекаметилгексасилоксана и 4,5 г (0,072 моля) гликоля. Реакционную смесь нагревали при 170—180° в токе азота 3 часа, затем вводили 3,53 г (0,036 моля) малеинового ангидрида, смесь нагревали при перемешивании еще 3 часа и затем вакуумировали 3 часа при 200° и 5 мм. Полученный полиэфир растворяли в 25% стирола и полимеризовали в ампулах в присутствии 1% перекиси бензоила в течение 6 часов при 60° и 60 час. при 100°.

Анализ сополимера.

Найдено %: С 66,80, 66,74; Н 6,55, 6,62; Si 9,78, 10,04.

При экстракции сополимера бензолом было найдено, что из 3,64 г полимера 2,1 г (57,7%) растворилось в бензоле. Нерастворившаяся часть полимера содержала 6,25% кремния.

Выходы

1. Синтезированы новые кремнийорганические дикетокислоты и конденсацией их с гликолем получены полиэфиры.

2. Полиэфиры из гликоля, кремнийорганических кетокислот и малеинового ангидрида сополимеризуются со стиролом с образованием нерастворимого полимера, содержащего кремний.

3. Найдено, что кетокислоты, содержащие диметилсилоксановую цепь со степенью полимеризации более двух, при длительной конденсации с гликолем при высокой температуре претерпевают перегруппировку с образованием полидиметилсилоксанов и полиэфиров, содержащих дисилоксановые звенья.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
12 III 1959

ЛИТЕРАТУРА

J. S. B. Speck, J. Org. Chem., 18, 1689, 1953.

CONDENSATION OF ORGANOSILICON DICARBOXYLIC KETO ACIDS WITH GLYCOL

K. A. Andrianov, A. A. Zhdanov, V. A. Odinets

Summary

A method has been described for the synthesis of diketodicarboxylic acids with varying content of dimethylsiloxane units and the polycondensation of bis (*o*-carboxyphenylketobenzyl) dodecamethylhexasiloxane with glycol and maleic anhydride has been investigated.

It has been established that on prolonged polycondensation of glycol with the dicarboxylic acids containing more than two dimethylsiloxane units a rearrangement occurs with the formation of polydimethylsiloxanes and polyesters with disiloxane units.