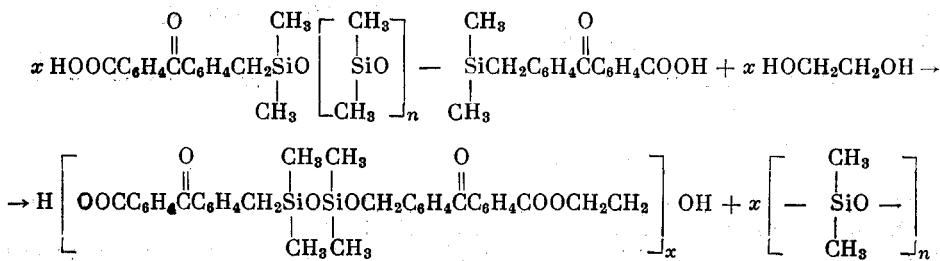


О ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *бис-(β-оксиэтоксиметил)-*  
 ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА С ДИКАРБОНОВЫМИ  
 КИСЛОТАМИ

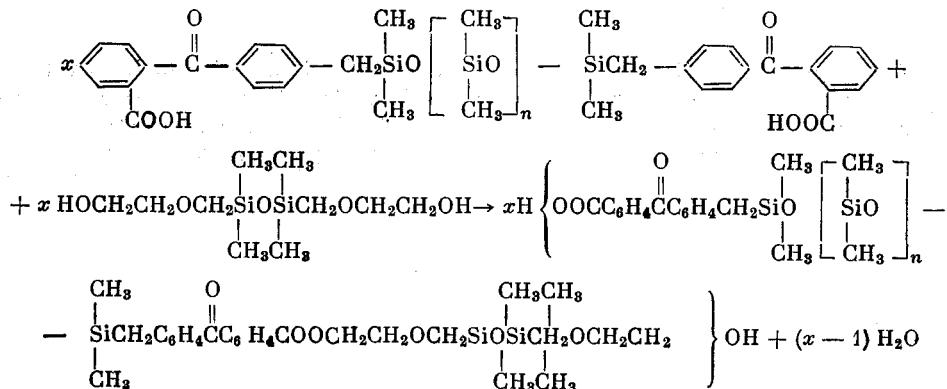
*К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Н. М. Жаркова*

О синтезе полиэфиров, содержащих в своем составе атомы кремния, в литературе имеется мало данных. Так, есть указания о синтезе полиэфиров на основе дикарбоновых кислот, содержащих кремний или силоксановую группировку [1]. Как было показано одним из авторов [2], при конденсации дикетодикарбоновых кислот, содержащих большое число диметилсилоксановых звеньев, с этиленгликолем наблюдалась перегруппировка с образованием циклических полидиметилсилоксанов по реакции



В связи с этим было интересно проследить, как протекает процесс поликонденсации тех же кремнийорганических двухосновных кислот с кремнийорганическим двухатомным спиртом — *бис-(β-оксиэтоксиметил)* тетраметилдисилоксаном. Можно было ожидать, что в этом случае процесс поликонденсации не будет сопровождаться резко выраженной реакцией перегруппировки.

Опыты показали, что конденсация дикетодикарбоновых кислот с различным содержанием диметилсилоксановых звеньев с *бис-(β-оксиэтоксиметил)*тетраметилдисилоксаном протекала по схеме



При изучении этой реакции не наблюдалось образования циклических полидиметилсилоксанов, как это имело место при конденсации с этиленгликолем, хотя температурные условия здесь были более жесткими — конденсацию проводили при 220° (по сравнению со 170—190° в случае этиленгликоля). Это наблюдение подтверждается тем, что содержание кремния в полученных полиэфирах увеличивается с увеличением числа диметилсилоксановых звеньев во взятой для реакции кислоте (см. таблицу). Таким образом, поликонденсация в данных условиях не сопровождается ни разрывом силоксановой связи в дикетодикарбоновой кислоте, ни разрывом кремнийуглеродной связи в кремнийорганическом гликоле.

В процессе поликонденсации наблюдалось уменьшение кислотных чисел с одновременным ростом эфирных чисел (рис. 1). Полученные полиэфиры представляли собой высоковязкие при комнатной температуре, прозрачные, темноокрашенные вещества, хорошо растворимые в спиртобензольной смеси.

Определение вязкости конечных продуктов поликонденсации показало, что вязкость полиэфиров зависит от числа диметилсилоксановых звеньев в молекуле кислоты и возрастает с его увеличением (рис. 2).

Следует отметить, что все полученные полиэфиры имеют низкую температуру стеклования, поэтому представляло интерес исследовать реакции таких полиэфиров с дизоцианатами с целью определения возможности получения эластичных полимеров. При взаимодействии полиэфира, полученного на основе дикетодикарбоновой кислоты, содержащей пять диметилсилоксановых звеньев, с гексаметилендиизоцианатом

Рис. 2. Зависимость вязкости полиэфиров от числа диметилсилоксановых звеньев в дикетодикарбоновой кислоте

был получен эластичный каучукоподобный полимер. Полиэфир, полученный из кислоты с числом диметилсилоксановых звеньев, равным 10, предварительно обрабатывали при 220° бис-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксаном с целью этерификации концевых карбоксильных групп, а затем вновь полученный полиэфир реагировал с гексаметилендиизоцианатом по реакции

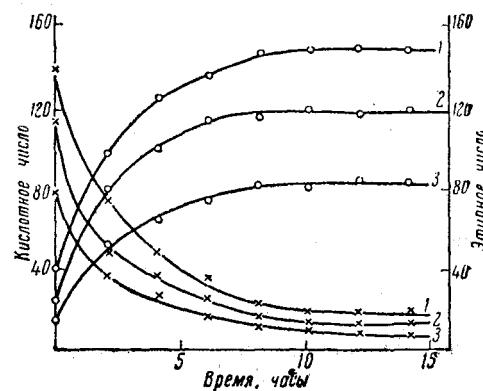
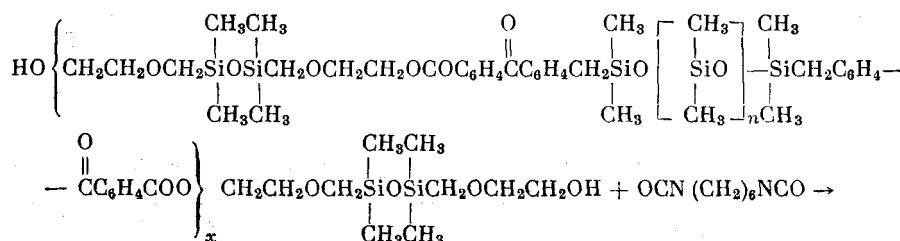


Рис. 1. Изменение эфирных (кружки) и кислотных (крестики) чисел в процессе поликонденсации бис-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с кислотами

$\text{HOOCCH}_2\text{COOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , где  $n = 0$  (1),  $n = 3$  (2),  $n = 8$  (3)

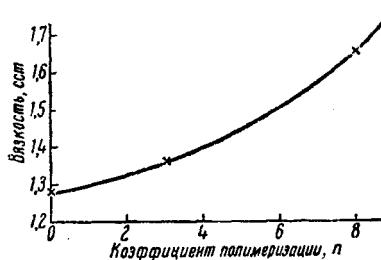


Рис. 2. Зависимость вязкости полиэфиров от числа диметилсилоксановых звеньев в дикетодикарбоновой кислоте

## Содержание кремния в продуктах поликонденсации

Элементарное звено полиэфира	Содержание кремния	
	Вычислено	Найдено
$\text{--OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{--}$	12,82	10,89 10,36
$\text{--OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SICH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{--}$	17,89	17,44 16,93
$\text{--OOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SICH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOCCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CC(OCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{--}$	22,93	20,02 20,44

При нагревании полиэфира с диизоцианатом наблюдалось изменение вязкости (рис. 3). Из рис. 3 видно, что вязкость полимера постепенно увеличивается, а затем мало меняется от продолжительности нагревания. Полученный при этом полимер представлял собой темный каучукоподобный продукт, растворимый в крезоле.

Исследованная нами конденсация *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с адипиновой кислотой привела также к образованию полимера. На рис. 4 показано изменение кислотных и эфирных чисел в

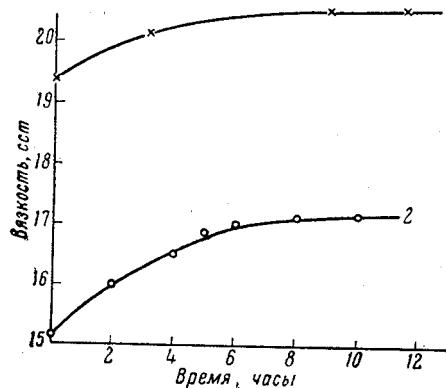


Рис. 3

Рис. 3. Изменение вязкости полиэфиров при взаимодействии с гексаметилендиизоцианатом:

1 — полиэфир из *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с адипиновой кислотой; 2 — то же с дикетодикарбоновой кислотой ( $n = 8$ ).

Рис. 4. Изменение кислотного (кружки) и эфирного (крестики) чисел в процессе поликонденсации *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил) тетраметилдисилоксана с адипиновой кислотой

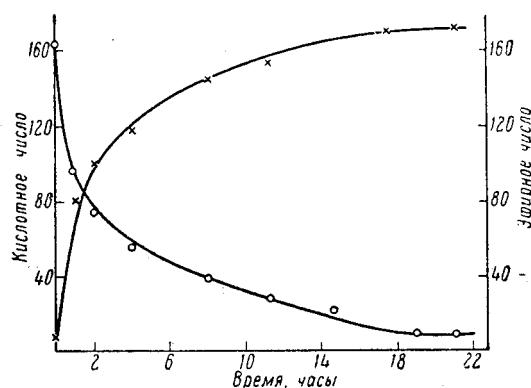
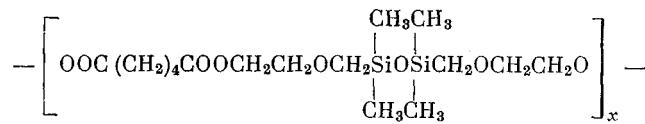


Рис. 4

ходе поликонденсации. Полученный полиэфир представлял собой прозрачную темноокрашенную высоковязкую при комнатной температуре жидкость, растворимую в большинстве растворителей. Реакция *бис*-( $\beta$ -оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с адипиновой кислотой проте-

кала без каких-либо осложнений, т. е. без разрыва кремний-углеродной связи, с образованием полиэфира, отвечающего составу



### Экспериментальная часть

Синтез дикетодикарбоновых кислот и бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана проводили по описанным ранее методам [2, 3].

**Поликонденсация бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с бис-(o-карбоксифенилкетобензил)тетраметилдисилоксаном.** Реакцию проводили в приборе с мешалкой, термометром и трубкой для азота. Смесь 14,2 г (0,05 моля) бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и 43,7 г (0,05 моля) бис-(o-карбоксифенилкетобензил)тетраметилдисилоксана нагревали при 220° с одновременной отгонкой воды, выделяющейся при реакции. Через каждые два часа отбирали пробы для определения кислотных и эфирных чисел. После того как кислотное число в данных условиях перестало снижаться, реакционную смесь нагревали при той же температуре в вакууме. Результаты опыта приведены на рис. 1.

**Поликонденсация бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с бис-(o-карбоксифенилкетобензил)декаметилпентасилоксаном.** Реакцию проводили как указано выше. Для поликонденсации было взято 5,64 г (0,02 моля) кремнийорганического гликоля и 16,66 г (0,02 моля) дикетодикарбоновой кислоты. Изменения эфирного и кислотного чисел приведены на рис. 1. Полиэфир представляет собой смолообразный продукт коричневого цвета, выше 100° превращающийся в вязкую жидкость.

**Поликонденсацию бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с бис-(o-карбоксифенилкетобензил)октадекасилоксаном** проводили, как указано выше. Для реакции было взято 2,82 г (0,01 моля) кремнийорганического гликоля и 12,03 г (0,01 моля) дикетодикарбоновой кислоты.

**Взаимодействие полиэфира с гексаметилендиизоцианатом.** 8,28 г полиэфира, полученного из бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и дикетодикарбоновой кислоты с  $n=8$  нагревали 12 час. при 220° с 0,4 г бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана для этерификации концевых карбоксильных групп полиэфира. Затем смесь вакуумировали при 220° и 10 мм, после чего нагревали 16 час. при 190° в смеси с 0,238 г гексаметилендиизоцианата. Через каждые 2 часа отбирали пробы для определения вязкости 1%-ного раствора в крезоле. Изменение вязкости представлено на рис. 3. Продукт реакции представляет собой каучукоподобное вещество черного цвета.

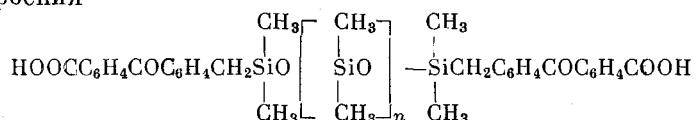
**Поликонденсация бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана с ади-пиновой кислотой.** 28,2 г (0,1 моля) бис-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксана и 14,6 г (0,1 моля) ади-пиновой кислоты нагревали при перемешивании при 190—200° в токе азота с одновременной отгонкой выделяющейся при реакции воды. За 5 час. реакция прошла на 80% (считая по выделившейся воде). В ходе реакции измеряли кислотные и эфирные числа, изменение которых представлено на рис. 4. По окончании нагревания при атмосферном давлении полиэфир вакуумировали при 200—220° и 3 мм. Продукт реакции представляет собой коричневую вязкую прозрачную жидкость, хорошо растворимую в большинстве растворителей.

Найдено %: C 48,65; 48,35; H 8,04; 8,11; Si 13,77; 13,71.  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{O}_8\text{S}_2$ . Вычислено %: C 48,95; H 8,21; Si 14,29.

**Взаимодействие полиэфира с гексаметилендиизоцианатом.** 5 г полиэфира нагревали при энергичном перемешивании при 180—190° с 0,05 г гексаметилендиизоцианата. Изменение вязкости 1%-ного крезольного раствора в ходе реакции показано на рис. 3.

### Выводы

1. Исследована поликонденсация кремнийорганических двухосновных кислот строения



с *bis*-(β-оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксаном и показано, что реакция конденсации протекает с образованием полиэфиров; при этом не наблюдается перегруппировки в силоксановых связях, как это имеет место при конденсации с этиленгликолем.

2. *bis*-(β-Оксиэтоксиметил)тетраметилдисилоксан при конденсации с адииновой кислотой образует полиэфирные смолы без разрыва кремнийуглеродной связи в дисилоксане.

3. Полученные полиэфиры вступают в реакцию с гексаметилендиизоцианатом с образованием растворимых в крезоле каучукоподобных продуктов.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Speck, J. Org. Chem., 18, 1689, 1953.
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, В. А. Одинец, Высокомолек. соед., 1, 705, 1959.
3. К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Докл. АН СССР, 127, 1213, 1959.

### POLYCONDENSATION OF *bis*-(β-HYDROXYETHOXYMETHYL)-TETRAMETHYLDISILOXANE WITH DICARBOXYLIC ACIDS

**К. А. Andrianov, Л. И. Makarova, Н. М. Zharkova**

#### Summary

A study has been made of the polycondensation of *bis*-(β-hydroxyethoxymethyl)-tetramethyldisiloxane with adipic acid and with organosilicon diketocarboxylic acids containing varying numbers of dimethylsiloxane units. The formation of polyesters is not accompanied by rearrangement of the diketocarboxylic acids. The resultant polyesters react with hexamethylenediisocyanate to form rubber-like products.