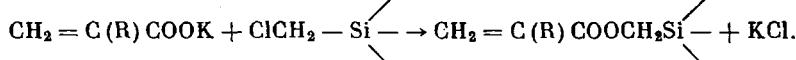
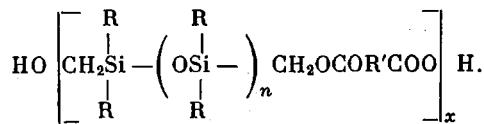


О НЕКОТОРЫХ ПОЛИЭФИРАХ *бис-(оксиметил)-*
*тетраметилдисилоксана**М. А. Булатов, С. С. Спасский, С. Г. Мишина*

Полиорганосилоксановые полимеры вследствие малого межмолекулярного взаимодействия обладают сравнительно низкой механической прочностью. Поэтому интерес исследователей к кремнийорганическим соединениям с функциональными полярными группами в углеводородных радикалах при атоме кремния. Андрианов, Одинец и Жданов, применив реакцию Фриделя — Крафтса к бензилсиланам, синтезировали ряд кремнийорганических дикетодикарбоновых кислот [1] и полиефиры из них [2, 3]. Ацилируя бензилсилан малеиновым ангидридом, они получили ненасыщенные кислоты — α,ω -*бис*-(карбоксивинилкетобензил)полиорганосилоксаны [4]. Меркер и Нолл [5] реакцией хлорметилсиланов с калиевыми солями акриловой и метакриловой кислот получили соответствующие акрилоксиметил- и метакрилоксиметилсиланы (силоксаны). Реакция требует применения сильно полярных растворителей (смесь диметилформамида и соответствующей карбоновой кислоты) и протекает по уравнению:



Андринов с сотрудниками проводил аналогичную реакцию в автоклаве в водной или спиртовой среде [6, 7]. Впоследствии Меркер запатентовал способ получения ацилоксиалкильных производных силанов, используя вместо натриевых или калиевых солей эквимолекулярную смесь триэтиламина и соответствующей кислоты [8]. Растворимость органических солей триэтиламина позволила проводить реакцию в гомогенной среде инертного растворителя. *бис*-Хлорметильные производные силанов могут образовывать с дикарбоновыми кислотами полиефиры кремнийорганических гликолов общей формулы:

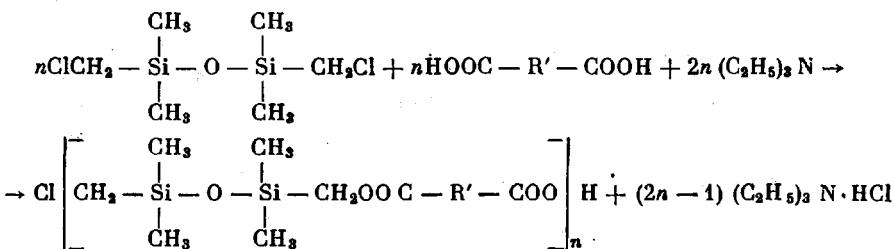


В связи с имеющимися указаниями на неустойчивость *бис*-(оксиметил)-тетраметилдисилоксана [9] мы предприняли попытку синтезировать полиефиры указанного гликоля по реакции между хлорпроизводными и солями дикарбоновых кислот *.

Исходя из *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана мы получили ряд полиефиров *бис*-(оксиметил)тетраметилдисилоксана. Реакцию, протекав-

* Когда данная работа была уже выполнена, появилось сообщение Андрианова и Дабаговой об устойчивости *бис*-(оксиметил)тетраметилдисилоксана в нейтральной среде и возможности его этерификации хлорангидридами кислот [10].

шую по следующей схеме:



проводили при кипячении смеси реагентов в ксиоле (метод А). Получены полиэфиры янтарной, фталевой и малеиновой кислот (R' соответственно: $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ и $-\text{CH} = \text{CH}-$). С целью сравнения свойств и выходов полиэфиров проводили также реакцию бис-(хлорметил)дисилоксана с натриевыми (калиевыми) солями в диметилформамиде (метод Б). Все полученные полиэфиры представляют собой вязкие прозрачные жидкости красно-оранжевого цвета. При длительном стоянии в массе фталевого полиэфира, полученного по методу Б, образовывались звездчатые кристаллы того же химического состава. Свойства полиэфиров приводятся в таблице.

Полиэфиры бис-(оксиметил)тетраметилдисилоксана

Полиэфир	Метод получения	Мол. вес	Кислотное число мг КОН/г	d_4^{20}	n_D^{20}
$[-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCH} = \text{CHCOO}-]_n$ полималеиноксиметилтетраметилдисилоксан	А	436	3,98	1,108	1,4712
То же	Б	740	3,21	1,116	1,4828
$[-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{COO}-]_n$ полифталоксиметилтетраметилдисилоксан	А	610	7,33	1,138	1,5060
То же	Б	989	1,61	1,145	1,5125
$[-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}-]_n$ полисукциноксиметилтетраметилдисилоксан	Б	1160	5,75	1,102	1,4610

Молекулярный вес полиэфиров определяли изопиестическим методом в ацетоне по азобензолу. Низкое кислотное число полиэфиров при невысоком молекулярном весе свидетельствует о том, что молекулы полиэфира оканчиваются в основном хлорметильными группами. Полиэфир малеиновой кислоты, содержащий двойные связи в основной цепи, способен к полимеризации и сополимеризации с другими винильными мономерами *. Полученный в блоке сополимер со стиролом представлял собой прозрачный мягкий продукт, нерастворимый во всех обычных органических растворителях.

Экспериментальная часть

Исходные материалы. В работе применяли малеиновокислый натрий, янтарновокислый натрий и фталевовокислый калий, полученные нейтрализацией щелочами соответствующих кислот, перекристаллизованные из воды, тонко растертые и высушенные в вакууме. бис-(Хлорметил)тетраметилдисилоксан получен хлорированием в приборе Курсанова промышленной фракции, содержащей триметилхлорсилан, с последующим гидролизом выделенного хлорметилдиметилхлорсилана (т. кип. 112—113°/738 мм); т. кип. 69—71°/4 мм, d_{20}^{20} 1,060, n_D^{20} 1,4405. Малеиновая, янтарная и фталевая кислоты и триэтиламин применялись реактивные, сорта «чистый». Триэтиламин перед исполь-

* Когда данная статья была подготовлена к печати появилось сообщение Андреева и др. [11] о получении фумарового полиэфира бис-(оксиметил)тетраметилдисилоксана по способу, аналогичному описываемому нами в методе Б; полиэфир и его сополимеры со стиролом использовались для получения лаков.

зованиеем перегоняли (т. кип. 88—89°). Технический диаметилформамид перегоняли и использовали фракцию с т. кип. 55°/23 мм.

М а л е и н о в ы й п о л и э ф и р б и с - (о к с и м е т и л) т е т р а м е т и л д и с и л о к с а н а . Метод А. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, поместили 11,6 г малеиновой кислоты (0,1 моля), 20,24 г триэтиламина (0,2 моля), 22,8 г *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана (0,099 моля) и 35 мл сухого ксиола. Пропуская медленный ток азота, нагревали при слабом кипении смеси в течение 14 час. Охлажденную смесь разбавили бензolem, отфильтровали осадок хлоргидрата триэтиламина, из фильтрата отогнали растворитель и летучие продукты в вакууме. Остаток переосадили из бензола петролейным эфиром и высушили в вакууме. Выход 20,5 г (77% теоретического); красно-оранжевая вязкая жидкость.

Найдено, %: С 43,73; 44,05; Н 7,18; 7,00; Si 19,98; 19,84.
 $(C_{10}H_{18}Si_2O_5)_x$. Вычислено, %: С 43,80; Н 6,57; Si 20,46.

М е т о д Б . В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, проходящей почти до дна колбы, поместили 16 г сухого тонкоизмельченного малеиновокислого натрия, 23 г *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана, 0,03 г гидрохинона и 25 мл диметилформамида. Пропуская азот со скоростью, обеспечивающей постоянное перемешивание смеси, нагревали до слабого кипения в течение 16 час. Охлажденную смесь разбавили бензolem, профильтровали, фильтрат промыли водой, подкисленной уксусной кислотой, а затем дистиллированной водой до нейтральной реакции. Органический слой высушили безводным сернокислым магнием. После отгонки растворителя и переосаждения из бензола петролейным эфиром продукт сушили в вакууме. Получили 13,0 г (48% от теоретического) темно-оранжевой вязкой жидкости.

Найдено, %: С 42,65; 42,95; Н 6,96; 6,84; Si 20,76; 21,11.
 $(C_{10}H_{18}Si_2O_5)_x$. Вычислено, %: С 43,80; Н 6,57; Si 20,46.

Ф т а л е в ы й п о л и э ф и р б и с - (о к с и м е т и л) т е т р а м е т и л д и с и л о к с а н а получили аналогично по методу А с выходом 69% от теоретического.

Найдено, %: С 51,19; 51,29; Н 6,62; 6,50; Si 17,39; 17,40.
 $(C_{14}H_{20}Si_2O_5)_x$. Вычислено, %: С 51,83; Н 6,17; Si 17,30.

Кристаллы; найдено, %: С 50,39; Н 6,71; Si 17,45. Фталевый полизэфир получили также по методу Б.

Найдено, %: С 51,36; 51,38; Н 6,32; 6,40; Si 17,42; 17,22.

Я н т а р н ы й п о л и э ф и р б и с - (о к с и м е т и л) т е т р а м е т и л д и с и л о к с а н а получили аналогично малеиновому полизэфиру по методу Б.

Найдено, %: С 43,28; 43,23; Н 7,38; 7,45; Si 20,18; 19,98.
 $(C_{10}H_{20}Si_2O_5)_x$. Вычислено, %: С 43,49; Н 7,29; Si 20,28.

Выводы

1. При взаимодействии *бис*-(хлорметил)тетраметилдисилоксана с солями дикарбоновых кислот получены соответствующие полизэфиры *бис*-(оксиметил)тетраметилдисилоксана.

2. Ненасыщенный малеиновый полизэфир *бис*-(оксиметил)тетраметилдисилоксана полимеризуется и сополимеризуется со стиролом и может быть использован в качестве термореактивной смолы.

Институт химии Уральского
филиала Академии наук СССР

Поступила в редакцию
17 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, В. А. О д и н е ц, А. А. Ж д а н о в, Ж. общ. химии, 29, 1499, 1959.
2. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, В. А. О д и н е ц, Высокомолек. соед., 1, 706, 1959.
3. К. А. А н д р и а н о в, Л. И. М а к а р о в а, Н. М. Ж а р к о в а, Высокомолек. соед., 2, 1378, 1960.
4. К. А. А н д р и а н о в, Т. А. У г а р о в а, М. А. С и н я г и н а, Ж. общ. химии, 31, 234, 1961.
5. К. L. M e r k e r, J. E. N o l l, J. Organ. Chem., 21, 1537, 1956; К. L. M e r k e r, Пат. США 2793223, 1957; РЖ Хим., 1959, 3061 П.

6. К. А. А н д р и а н о в, Н. С. Л е з н о в, А. К. Д а б а г о в а, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 459.
7. К. А. А н д р и а н о в, А. К. Д а б а г о в а, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1767.
8. К. L. M e r k e r, Пат. США 2833802, 1958; РЖХим, 1959, 83171 П.
9. J. L. S p e i e r, B. F. D a u b e r t, R. B. M c G r e g o r, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1474, 1949.
10. К. А. А н д р и а н о в, А. К. Д а б а г о в а, Ж. общ. химии, 30, 1968, 1960.
11. Д. Н. А н д�еев, И. С. О хрименко, А. Е. П и н ч у к, В. П. Л ю т ы й, Ж. прикл. химии, 34, 584, 1961.

POLYESTERS OF *bis*-(HYDROXYMETHYL)TETRAMETHYLDISILOXANE

M. A. Bulatov, S. S. Spasskit, S. G. Mishina

S u m m a r y

Polyesters of the organosilicon glycol 1,3-*bis*-(hydroxymethyl)-tetramethyldisiloxane and maleic, phthalic and succinic acids have been prepared by reacting 1,3-*bis*-(chloromethyl)tetramethyldisiloxane with the alkali metal or tertiary amine salts of the dicarboxylic acids. In the presence of peroxides the unsaturated maleic polyester polymerizes and copolymerizes with styrene to form soft, insoluble products.