

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1980

УДК 541.64:547.1'128

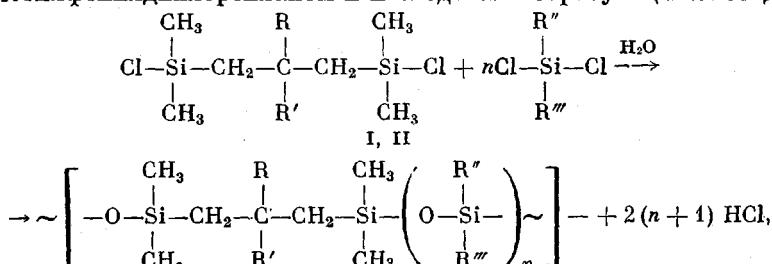
ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИДИМЕТИЛКАРБОСИЛОКСАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
В БОКОВЫХ РАДИКАЛАХ КАРБОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ*Жданов А. А., Кашутина Э. А., Щеголихина О. И.*

С целью получения линейных полидиметилкарбосилоксанов, содержащих в боковых органических радикалах функциональные группы, изучены гидролитическая конденсация бис-[(диметилхлорсилил)метил]-ацетилхлорида и бис-[(диметилхлорсилил)метил]малонового эфира с диорганодихлорсиланами и катализитическая сополимеризация 1,1,3,3-тетраметил-5-карбокси-1,3-дисила-2-оксациклогексана с октаметилциклотрасилоксаном. Показано, что гидролитическая конденсация первого и второго соединений с диорганодихлорсиланами является неудобным методом синтеза полидиметилкарбосилоксанов из-за образования в процессе реакции большого количества органоциклосилоксанов. Катионной сополимеризацией 1,1,3,3-тетраметил-5-карбокси-1,3-дисила-2-оксациклогексана с октаметилциклотрасилоксаном получены полидиметилкарбосилоксановые полимеры, содержащие в боковых ответвлениях карбоксильные группы, и изучены некоторые физико-химические свойства этих соединений.

Введение алкиленовых звеньев в силоксановую цепь представляет интерес с точки зрения модификации механических свойств силоксановых полимеров, а наличие функциональных групп в боковых органических радикалах обуславливает возможность химической модификации свойств этих соединений.

Нам представлялось интересным получение полидиметилкарбосилоксанов с карбоксильными и сложноэфирными группами в органическом обрамлении полимерной цепи. В литературе имелись сведения о синтезе полимеров такого типа гидролитической конденсацией бис-[(диметилхлорсилил)метил]ацетилхлорида (I) с различными диорганодихлорсиланами [1], однако ни методика получения, ни свойства образующихся соединений описаны не были.

Мы провели гидролитическую конденсацию бис-[(диметилхлорсилил)метил]малонового эфира (II) и соединения I с диметилдихлорсиланом и метилфенилдихлорсиланом и исследовали образующиеся соединения



где I — R=H, R'=ROCl; II — R=R'=COOC₂H₅; R''=R'''=CH₃, или R''=CH₃ и R'''=C₆H₅.

Оказалось, что во всех случаях в продуктах реакции содержится большое количество органоциклосилоксанов, образующихся в результате раз-

дельного гидролиза исходных компонентов реакционной смеси. Хроматографическое исследование продуктов гидролитической конденсации соединения II и метилфенилдихлорсилана при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 1, 1 : 5, 1 : 10 соответственно показало, что в реакции наряду с полимерами образуются 1,1,3,3-тетраметил-5,5-дикарбоэтокси-1,3-дисила-2-оксациклогексан и циклические метилфенилсилоксаны, содержание которых в конечном продукте возрастает с увеличением количества исходного метилфенилдихлорсилана и от которых трудно освободиться при очистке образующегося полимера.

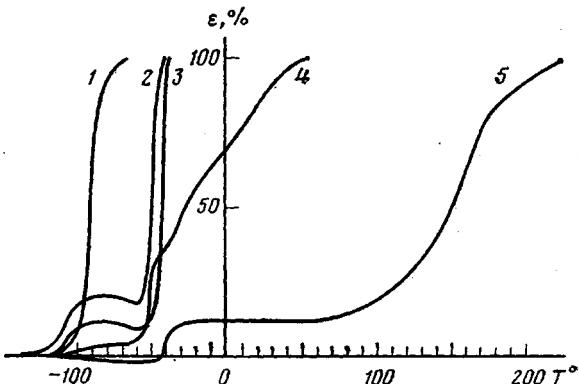
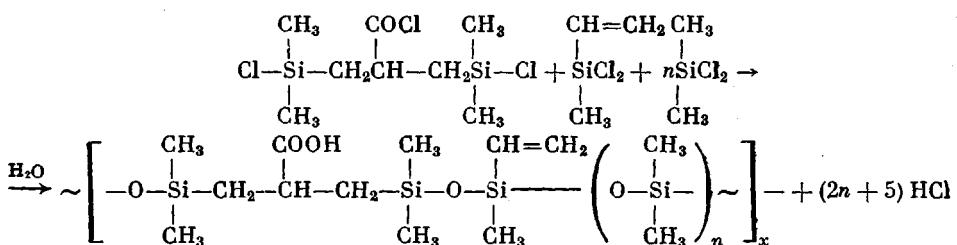


Рис. 1. Термомеханические кривые полидиметилкарбосилоксанов, содержащих карбоксильные группы

$n=10$ (1), 30 (2), 50 (3), 30 (конденсированный) (4) и 50 (конденсированный) (5)

Аналогично протекает согидролиз диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана с соединением I



И в этой реакции выход циклических соединений очень высок (до 33%). Однако циклосилоксаны можно удалить нагреванием продукта реакции в вакууме.

Образующиеся полимеры представляют собой прозрачные бесцветные жидкости. Термомеханическое (рис. 1, кривая 1) и термогравиметрическое исследования этих соединений показали, что по своим свойствам они близки к низкомолекулярным полидиметилсилоксанам.

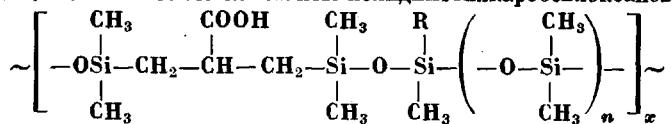
Некоторые физико-химические константы синтезированных полимеров приведены в табл. 1 (полимеры 1 и 2).

Все изложенное свидетельствует о том, что согидролиз [бис-(диметилхлорсилил)метил]малонового эфира и бис-[(диметилхлорсилил)метил]-ацетилхlorida с диорганодихлорсиланами является неудобным методом синтеза полидиорганокарбосилоксанов с функциональными группами в боковых радикалах.

Поэтому далее мы исследовали реакцию катионной сополимеризации 1,1,3,3-тетраметил-5-карбокси-1,3-дисила-2-оксациклогексана (III) с окта-

Таблица 1

Физико-химические константы полидиметилкарбосилоксанов

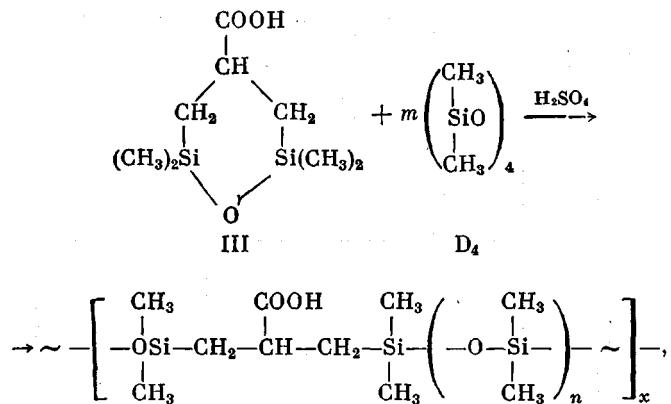


Полимер, №	R *	n	$\eta_{\text{уд}}^{25}$ (толуол)	[COOH], % **	Молекулярная масса поли- мерного звена **	Брутто-формула элементарного звена	Элементный состав, % **			Выход, %
							C	H	Si	
1	CH ₂ =CH	12	0,02 (спирт)	3,91/4,02	1160/1120	-	-	-	-	26
2	CH ₂ =CH (н.п.)	10	0,129 (ТГФ)	4,62/4,67	1020/960	C ₂₈ H ₇₈ Si ₁₂ O ₁₃	34,02/35,00	8,03/8,13	35,60/35,41	34
3	CH ₃ (н.п.)	20	0,067 (ТГФ)	2,37/2,65	1800/1700	C ₄₈ H ₁₃₈ Si ₂₂ O ₂₃	33,20/33,88	8,13/8,12	36,16/36,35	63
4	CH ₃ (н.п.)	30	0,125	1,60/1,84	2810/2440	C ₆₈ H ₁₉₈ Si ₃₂ O ₃₃	32,68/33,43	8,34/8,11	36,95/36,83	53
5	CH ₃ (н.п.)	50	0,165	1,36/1,15	3330/3910	C ₁₀₈ H ₃₁₈ Si ₅₂ O ₅₃	32,96/33,05	8,27/8,11	37,11/37,23	81
6	CH ₃ (п.)	30	0,353	1,41/1,84	3080/2440	C ₆₈ H ₁₉₈ Si ₃₂ O ₃₃	33,04/33,43	8,13/8,11	36,72/36,83	66
7	CH ₃ (п.)	50	0,459	1,07/1,15	4050/3010	C ₁₀₈ H ₃₁₈ Si ₅₂ O ₅₃	33,10/33,05	8,10/8,11	37,05/37,23	50
8	CH ₂ =CH (н.м.п.)	30	0,056	1,45/1,78	2730/2530	C ₇₁ H ₂₀₄ Si ₃₃ O ₃₄	33,68/33,72	8,43/8,02	36,33/36,68	58
9	CH ₂ =CH (в.м.п.)	30	0,258	1,57/1,78	2650/2530	То же	33,06/33,72	8,10/8,10	37,33/37,33	50
10	CH ₂ =CH (н.м.п.)	50	0,155	1,33/1,12	3380/4020	C ₁₁₁ H ₃₂₄ Si ₅₃ O ₅₄	32,97/33,23	8,01/8,08	37,03/37,14	47
11	CH ₂ =CH (в.м.п.)	50	0,388	1,14/1,12	4020/4020	То же	32,66/33,23	8,17/8,08	37,51/37,51	47
12	CH ₂ =CH	70	0,391	0,72/0,82	- /5490	-	-	-	-	68

* п — переосажденный; н.п — непереосажденный; н.м.п — низкомолекулярный переосажденный; в.м.п — высокомолекулярный переосажденный.

** В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

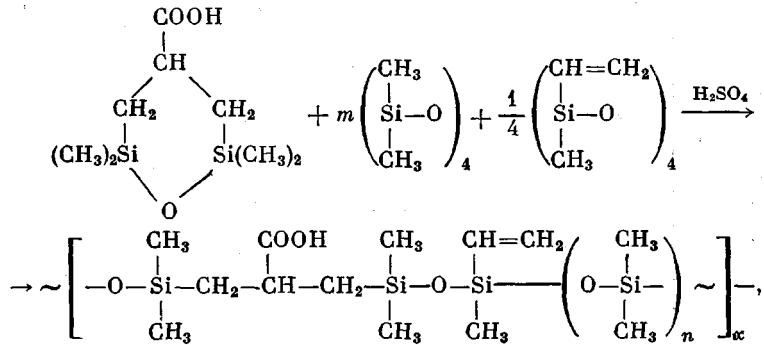
метилциклотетрасилоксаном (D_4) [2]



где $n=4m$.

Оказалось, что при мольном соотношении III : $D_4 < 1 : 4$ и температурах ниже 100° сополимеризация либо вообще не идет (даже при использовании 17 вес. % концентрированной H_2SO_4), либо дает очень небольшой выход полимерных продуктов. Только при соотношении III : D_4 , равном $1 : 4$ и выше, образуются бесцветные прозрачные очень вязкие полимерные соединения ($M=100\,000-120\,000$ *), некоторые свойства которых также приведены в табл. 1 (полимеры 3–5). Для получения более высокомолекулярных полимеров синтезированные продукты необходимо прогревать при $140-160^\circ$ в вакууме (1–2 тор) в течение нескольких часов. При этом образуются бесцветные прозрачные каучукоподобные материалы ($M=500\,000-600\,000$ *), обладающие большой адгезией к стеклу (табл. 1, полимеры 6 и 7).

Аналогично были получены сополимеры, содержащие в элементарном звене одну винильную группу на одну COOH-группу



где $n=4m$.

ИК-спектры всех синтезированных полимеров идентичны по своему характеру (рис. 2) и имеют полосы поглощения в областях $1020-1100$ и $1256-1270 \text{ cm}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями группировок Si—O—Si и Si—CH₃, соответственно. Весьма характерной для всех спектров является полоса поглощения карбонила карбоксильной группы (1720 cm^{-1}), интенсивность которой падает с увеличением числа силоксановых звеньев в полимерной молекуле. Интересно отметить, что в ИК-спектрах всех полимеров в области $2600-3400 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдается широкой полосы поглощения, обусловленной колебаниями ассоциированной OH-группы (например в димерах органических кислот) и характерной для спектра исходного соединения III. Возможно, из-за небольшого содержания

* Молекулярные массы определяли на ультрацентрифуге.

СООН-групп в полимерной молекуле эта полоса очень слабо выражена и маскируется более сильными полосами валентных колебаний CH₃-групп в области 2800–3000 cm^{-1} . В пользу наличия в синтезированных соединениях ассоциированных групп COOH свидетельствует смещение полосы поглощения группировки C=O в сторону более низких частот (1720 вместо 1750–1760 cm^{-1} для мономерных органических кислот) и отсутствие в спектрах полосы поглощения, характеризующей свободные OH-группы.

Сопоставление термомеханических свойств синтезированных соединений (рис. 1, кривые 2–5) показало наличие области кристаллизации для низкомолекулярных полимеров, что обусловлено, возможно, образованием межмолекулярных ассоциатов за счет карбоксильных групп полимерного звена (кривые 2, 3). Термомеханическая кривая конденсированного поли-

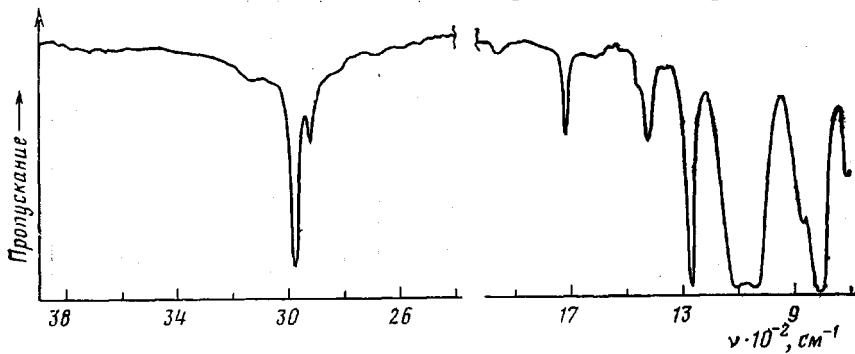


Рис. 2. ИК-спектр полидиметилкарбосилоксана с $n=30$

диметилкарбосилоксана, содержащего в звене 50 атомов кремния (кривая 5), имеет область эластического состояния в довольно широком интервале температур ($-50 - +120^\circ$).

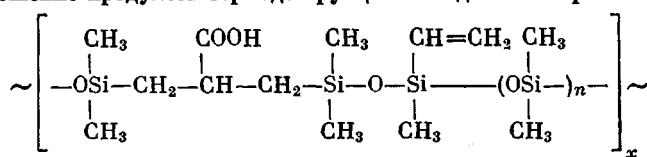
Исследование термического распада синтезированных карбосилоксанов показало, что по термической устойчивости они близки к полидиметилсилоксанам (термическая деструкция начинается при температуре $\sim 250^\circ$). При этом выделяется в небольшом количестве гексаметилциклотрисилоксан и почти нет высших циклов. Повышение температуры приводит к резкому увеличению как общего количества продуктов распада, так и относительного содержания различных циклов в смеси (табл. 2). Как известно, термическая деструкция полидиметилсилоксана выше 300° протекает с расщеплением силоксановой связи и образованием циклических силоксанов; при более высоких температурах происходит отрыв углеводородных радикалов по свободнорадикальному механизму, приводящий к образованию углеводородов (600°). Характерным отличием деструкции синтезированных нами полимеров является присутствие в продуктах пиролиза значительных количеств метана уже при температуре 300° . Очевидно, наличие в полимерной цепи карбоксильных групп, связанных с пропиленовыми мостиками, способствует отрыву метильных групп от атомов кремния при более низких температурах. Как и следовало ожидать, с увеличением числа силоксановых звеньев в молекуле полимера относительное содержание циклосилоксанов растет, приближаясь по величине к относительному содержанию циклов, образующихся при термодеструкции полидиметилсилоксана, а относительное количество метана, наоборот, уменьшается (табл. 2).

Исходные соединения. Диметилдихлорсилан (ДМДХС) — т. кип. 70° , n_D^{20} 1,4056; фенилметилдихлорсилан (ФМДХС) — т. кип. $205,5^\circ$, n_D^{20} 1,5180; винилметилдихлорсилан (ВМДХС) — т. кип. 90° , n_D^{20} 1,0787; октаметилциклотетрасилоксан (D_4) — т. кип. 176° , n_D^{20} 1,3968; бис-[(диметилхлорсилил)метил]ацетилхлорид (I) — т. кип. $106^\circ/1 \text{ tor}$, n_D^{20} 1,4712; бис-[(диметилхлорсилил)метил]малоновый эфир (II) — т. кип. $138^\circ/1 \text{ tor}$, n_D^{20} 1,4658, 1,1,3,3-тетраметил-5-карбокси-1,3-дисила-2-оксациклогексан (III) — т. пл. $145-146^\circ$. Все соединения хроматографически чистые.

Бис-[(диметилхлорсилил)метил]малоновый эфир (II). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальцие-

Таблица 2

Соотношение продуктов термодеструкции полидиметилкарбосилоксанов



n	Температура деструкции, °C	Относительное количество продуктов деструкции*, вес. %					
		D ₁	D ₂	D ₃	D ₄	D ₅	D ₇
10	250	—	95,5	3,0	1,5	—	—
	300	15,5	73,4	8,1	2,3	0,7	—
	400	42,6	45,4	9,2	1,6	1,2	—
	500	42,4	40,8	10,0	3,8	2,0	1,0
30	250	—	88,5	8,6	2,0	0,9	—
	300	8,4	73,9	14,1	2,8	0,7	—
	400	10,8	58,0	16,1	5,3	5,7	3,3
	500	41,7	45,0	9,6	2,0	1,3	0,3
ПМС **	400	—	71,0	22,0	5,0	3,5	1,5

* D — звено $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]$ в образующихся при термодеструкции циклосилоксанах.

** Полидиметилсилоксан.

вой трубкой, загружали 36,2 г 1,1,3,3-тетраметил-5,5-дикарбэтокси-1,3-дисила-2-оксациклогексана и 45 мл хлористого тионила и при интенсивном перемешивании в течение 12 час. пропускали через реакционную массу HCl. Затем отгоняли избыток хлористого тионила, а остаток разгоняли в вакууме. Было получено 28,1 г (66,3%) соединения II. Найдено, %: C 41,88; H 6,97; Si 15,15; Cl 18,61. C₈H₁₇Si₂OCl. Вычислено, %: C 41,80; H 7,15; Si 15,05; Cl 19,02.

Гидролитическая соконденсация соединения I с ДМДХС и ВМДХС. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником, при тщательном перемешивании и охлаждении (лед с солью) к 18 мл дистиллированной воды в течение 25 мин. прибавляли 200 мл эфирного раствора 36,4 г соединения I, 161,1 г ДМДХС и 1,8 г ВМДХС. Продолжали перемешивание еще 2 часа при комнатной температуре и 1 час при 80° (водяная баня). Затем реакционную массу переносили в делительную воронку и промывали водой до отрицательной реакции на Cl⁻. Эфирный раствор высушивали безводным Na₂SO₄, удаляли на водоструйном насосе эфир, отфильтровывали выпавшие кристаллы (9,5 г, [COOH]=21,45; 20,94% и т. п. 145–147°, что соответствует соединению (III)), а остаток вакуумировали 4 час при 130–150°/1 тор (отогнано 30,6 г жидкости с n_D²⁰ 1,3970 (для D₄ n_D²⁰ 1,3968)). Получено 40,6 г вязкой жидкости (полидиметилкарбосилоксан с n=10).

Гидролитическая соконденсация соединения II с МФДХС. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, загружали 11 г льда и при перемешивании и охлаждении (лед с солью) медленно при капывали смесь 41 г МФДХС и 8 г соединения I. Продолжали перемешивание еще 40 мин, затем реакционную массу переносили в делительную воронку, добавляли 100 мл серного эфира и эфирный раствор промывали водой до нейтральной реакции на Cl⁻. Затем высушивали раствор над безводным Na₂SO₄, отфильтровывали и отгоняли растворитель на водоструйном насосе. Остаток нагревали 2 час при 130°/1 тор. Получено 26 г вязкой жидкости, которая при стоянии мутнеет.

Аналогично из 19,2 г МФДХС и 7,5 г соединения II получили 15,6 г продукта с n=5, который при стоянии также мутнеет.

Хроматографическое исследование продуктов реакции в обоих случаях показало наличие в них метилфенилсилоксановых циклов и 1,1,3,3-тетраметил-5,4-дикарбэтокси-1,3-дисила-2-оксациклогексана (продукта моноконденсации исходного хлорсила-на II).

Катионная сополимеризация соединения III с D₄ и метилвинилциклотетрасилоксаном. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 7 г продукта III, 118,8 г D₄ и 2,8 г метилвинилциклотетрасилоксана, нагревали смесь до 100–110° (масляная баня) и при перемешивании вводили 2 вес. % концентрированной H₂SO₄. Нагревали реакционную массу 4 часа при той же температуре и перемешивали, затем охлаждали, растворяли в 500 мл серного эфира и отмывали водой до отрицательной реакции на SO₄²⁻. Эфирный раствор сушили Na₂SO₄, отфильтровывали и добавляли 800 мл этанола. Высаженный продукт отделяли и вакуумировали 2 часа

при $150^{\circ}/1$ тор. Получено 90 г прозрачного каучукоподобного полимера с $n=50$. Аналогично получены остальные полидиметилкарбосилоксаны, свойства которых приведены в табл. 1.

Термическая деструкция полидиметилкарбосилоксанов. Проводили в микропиролизере, описанном Гарзо и др. [3], при температурах 250, 300, 400 и 500° в атмосфере аргона. Образцы исследовали в виде пленки, нанесенной на внутреннюю поверхность пиролизной лодочки упариванием 1%-ного раствора полимера в бензоле. Время деструкции при каждой температуре 2 мин. Продукты пиролиза анализировали на хроматографе Perkin — Elmer 900, работающем в линейном температурном режиме со скоростью 10 град/мин от 60 до 300°. Детектор пламенно-ионизационный, колонка $OV=1$.

Авторы выражают благодарность проф. Т. Секею за любезно предоставленную возможность исследования термодеструкции полидиметилкарбосилоксанов в руководимой им лаборатории неорганической химии АН ВНР и Н. Н. Макаровой, проводившей эти исследования.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Niederprüm, W. Simmler, Z. anorgan. und allgem. Chem., 345, 53, 1966.
2. H. Niederprüm, W. Simmler, Франц. пат. 1416915, 1965; Chem. Abstrs., 64, 19678A, 1966.
3. G. Garzó, J. Tamás, T. Székely, K. Ujazászi, Acta chim. Acad. Sci. hung., 69, 273, 1971.

LINEAR POLYDIMETHYLCARBOSILOXANES WITH CERBOXYL GROUPS IN SIDE FRAGMENTS

Zhdanov A. A., Kashutina E. A., Tschegegolikhina O. I.

Summary

The hydrolytic condensation of *bis*-[(dimethylchlorosilyl)methyl]malonic ester and *bis*-[(dimethylchlorosilyl)methyl]acetyl chloride with diorganodichlorosilanes and catalytic copolymerization of 1,1,3,3-tetramethyl-5-carboxyl-1,3-disila-2-oxacyclohexane with octamethylcyclotetrasiloxane have been studied from the view-point of the synthesis of linear polydimethylcarbosiloxanes with functional groups in side fragments. It was shown that the hydrolytic condensation of these two compounds was a non-convenient method of the synthesis of polydimethylcarbosiloxanes because of the large amount of organocyclosiloxanes formed. Polydimethylcarbosiloxanes with carboxyl groups in side fragments were obtained by the cationic copolymerization of 1,1,3,3-tetramethyl-5-carboxyl-1,3-disila-2-oxacyclohexane with octamethylcyclotetrasiloxane and some physico-chemical properties of products were studied.
