

1-окса-2,6-дисиалциклогексана (ДСЦГ) или его димера (ТСЦД). Свыше 500° наблюдается разложение ДСЦГ и ТСЦД с разрывом Si—C-связей.

2. Получен масс-спектр и составлена схема распада ДСЦГ.

Институт элементоорганических соединений

АН СССР

Лаборатория неорганической химии

Венгерской АН

Поступила в редакцию

29 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 462.
2. W. A. Piccoli, G. G. Haberland, R. L. Merker, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1883, 1960.
3. Н. С. Наметкин, Т. Х. Исламов, Л. Е. Гусельников, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1329.
4. К. А. Андрианов, В. С. Папков, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., **A11**, 2030, 1969.
5. К. А. Андрианов, Н. В. Делазари, Л. М. Волкова, Ц. Я. Росинская, Н. А. Алявидин, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1269.
6. B. Lengyel, Kémiai Kozlemenek, **30**, 271, 1968.
7. D. Fritz, G. Garzo, T. Szekely, F. Till, Acta Chim. Hung., **45**, 301, 1965.
8. B. Kolb, G. Kemmerer, K. H. Kaiser, E. W. Cieplinski, L. S. Ette, J. Analyt. Chem., **209**, 302, 1965.
9. Н. С. Наметкин, Л. Е. Гусельников, Т. Х. Исламов, М. В. Шишкина, В. М. Вдовин, Докл. АН СССР, **175**, 136, 1967.
10. L. E. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., **7**, 864, 1967.
11. J. Tamas, K. Ujsraszy, T. Srekeley, G. Bujtas, Acta Chim. Hung., **62**, 335, 1969.
12. J. Tamas, K. Ujszaszy, Acta Chim. Hung., **56**, 125, 1968.
13. W. Simon, Chromatographia, **1**, 458, 1969.

УДК 541.64 : 542.952/954 : 547.245

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛ(ФЕНИЛ)ЦИКЛОТРИСИЛОКСАНОВ В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

*К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Г. Завин,
Б. С. Свистунов, С. Е. Якушкина*

В литературе описаны различные способы разделения некоторых кремниорганических мономеров методом зонной плавки [1—3]. В частности, указывается, что этим методом удается получить октаметилциклотетрасилюксан 99,99% чистоты и выше [3].

Нами обнаружено, что в процессе разделения смеси изомеров *цис*- и *транс*-1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилюксана методом зонной плавки происходит частичная полимеризация этого мономера.

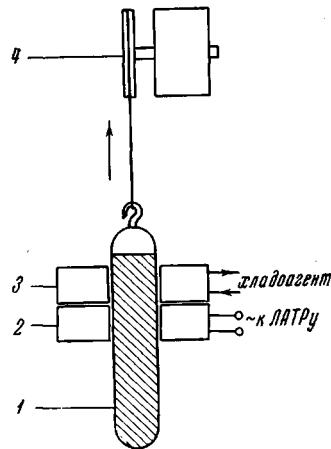
Процесс разделения осуществляли в установке, представленной на рисунке. Через холодильник циркулировал охлажденный до -20 — -15° хлороформ; минимальная температура в холодной зоне (зоне кристаллизации) составляла -5 — -10° . Напряжение на клеммах нагревателей

подбирали таким образом, чтобы температура в горячей зоне (зоне плавления) достигала 75–80°. Исходную смесь, содержание транс-изомера в которой по данным ПМР-спектроскопии составляет 90%, помещали в тонкостенную стеклянную ампулу, предварительно высушеннную и продутую азотом. Запаянную ампулу медленно перемещали снизу вверх со скоростью ~ 3 см/час. Разделению изомеров в условиях зонной плавки способствует большое различие в их температурах плавления (99,5 и 39,5° в случае цис- и транс-изомера соответственно [4]).

Оказалось, что зонная плавка в указанных условиях смеси цис- и транс-изомеров 1,3,5- trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в значительной мере сопровождается побочными процессами полимеризации. Так, например, уже после первого прохода ампулы с мономером через зону плавления в смеси появляются продукты полимеризации в количестве 10–12%. Содержимое ампулы при охлаждении кристаллизуется лишь частично; даже после длительного выдерживания при комнатной температуре в ампуле присутствует жидкая фаза.

Наиболее вероятной причиной полимеризации является высокая напряженность три силоксанового цикла и большая склонность его к разнообразным перегруппировкам под воздействиями неконтролируемых ионных примесей, например из стекла [5]. Действительно, зонная плавка смеси цис- и транс-изомеров указанного состава, проводимая в присутствии 0,01–0,001 вес. % KOH, сопровождается интенсивной полимеризацией. Выход полимера в этом случае превышает 80%, характеристическая вязкость полученного продукта составляет 0,20–0,80 дL/g. Интересно отметить, что если инициатор поместить на дно ампулы, а затем заполнить ее мономером, то при продвижении ампулы в обратном направлении (сверху вниз) фронт полимеризации в процессе зонной плавки перемещается вместе с фронтом плавления, и в результате вся масса мономера оказывается заполимеризованной за один проход.

По литературным данным [6], при блочной полимеризации (в расплаве) изомеров 1,3,5-trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана образуются продукты сравнительно невысокого молекулярного веса ($\eta_{sp} = 0,30–0,60$ для цис- и 0,10, 0,20 для транс-изомера). Недавно было обнаружено, что полимеризация напряженных органоциклотрисилоксанов в присутствии каталитических количеств щелочных агентов происходит не только в жидкой, но и в твердой фазе [7], причем в последнем случае образуются полимеры значительно более высокого молекулярного веса, чем в случае блочной полимеризации. Высокая вязкость полимеров, образующихся в процессе зонной плавки смеси цис- и транс-изомеров, указывает на то, что полимеризация развивается не только в зоне плавления, но и в значительной мере захватывает твердую фазу. Ускорению процессов полимеризации в ходе зонной плавки сильно способствуют также фазовые переходы, имеющие место вблизи температуры плавления [8–10]. Этими причинами и объясняется, по нашему мнению, повышенная лабильность изомеров 1,3,5-trimetil-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана и их полимеризация в условиях зонной плавки в отличие от более стабильных циклических органосилоксанов, например октаметилциклотрасилоксана, не претерпевающего химических превращений в указанном процессе.



Установка для разделения смеси изомеров:

1 — ампула с мономером, 2 — зона плавления, 3 — зона кристаллизации, 4 — мотор с редуктором

Выводы

Обнаружено явление полимеризации смеси цис-транс-изомеров 1,3,5- trimетил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана при разделении их методом зонной плавки. Показана возможность проведения полимеризации смеси изомеров 1,3,5-trиметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана в условиях зонной плавки в присутствии щелочных добавок. Обнаружено влияние фазовых превращений на скорость полимеризации и вязкость образующихся полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
30 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

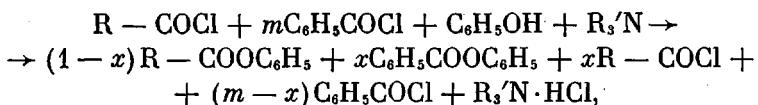
1. А. Г. Аникин, М. Н. Румянцева, Очистка трифенилхлорсилана методом зонной плавки, Вестник МГУ, 1965, № 4, 20.
2. Г. М. Дугачева, А. Г. Аникин, Пласт. массы, 1963, № 10, 21.
3. А. Г. Аникин, Г. М. Дугачева, Н. В. Аврамина, Пласт. массы, 1965, № 1, 20.
4. R. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1115, 1948.
5. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Б. Д. Лаврухин, М. М. Левицкий, Э. Г. Федин, Докл. АН СССР, 182, 97, 1968.
6. К. А. Андрианов, Ц. Н. Вардосанидзе, А. И. Ногайдели, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., 8, 1252, 1966.
7. К. А. Андрианов, Л. М. Хананашвили, В. А. Темниковский, Б. Г. Завин, С. А. Голубцов, А. Г. Кузнецова, В. И. Иванов, Высокомолек. соед., Б11, 637, 1969.
8. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, И. М. Паписов, J. Polymer Sci., C4, 767, 1964.
9. В. А. Кабанов, И. М. Паписов, А. Н. Гвоздецкий, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1787, 1965.
10. В. А. Кабанов, Успехи химии, 36, 217, 1965.

УДК 541.64:542.952 / 954:547.461

ОБ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОРАНГИДРИДОВ, ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИЭТЕРИФИКАЦИИ

C. B. Виноградова, B. A. Васнев, B. B. Коршак

В настоящее время нет какого-либо критерия, позволяющего оценить реакционную способность хлорангидридов дикарбоновых кислот при синтезе полиэфиров, проводимом в присутствии третичных аминов. Для этой цели нами предложено использовать метод конкурирующего ацилирования, дающий возможность сравнить реакционную способность исследуемого хлорангидрида с хлорангидридом бензойной кислоты



где x — степень превращения фенола в фенилбензоат, $m = 1$ для хлорангидридов монокарбоновых кислот и $m = 2$ для хлорангидридов дикарбоновых кислот.