

## РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ ТЕТРАФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*К. А. Андрианов, В. С. Тихонов, И. Ю. Клементьев*

На структуру продуктов поликонденсации при использовании полифункциональных соединений большое влияние оказывает положение функциональных групп в их молекулах. Так, конденсация крестообразных элементоорганических тетрафункциональных мономеров, содержащих функциональные группы на концах ответвлений, в зависимости от взаимного расположения функциональных групп и центрального

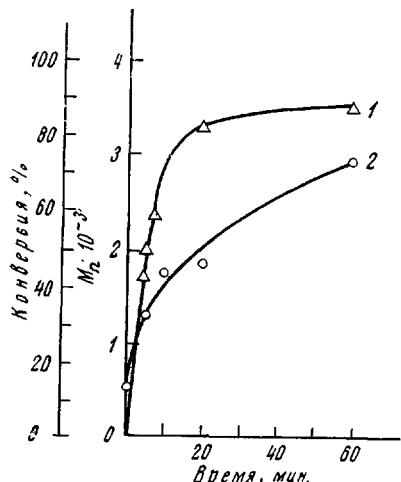


Рис. 1

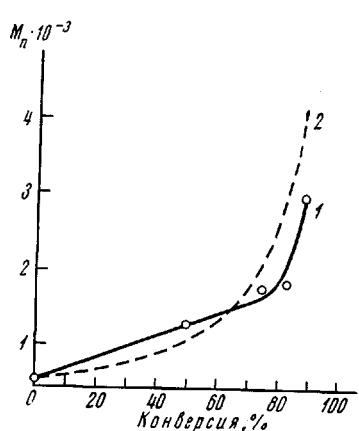


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость конверсии (1) и молекулярного веса продукта конденсации (2) от времени реакции

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса продуктов конденсации от степени конверсии:

1 — экспериментальная кривая, 2 — рассчитанная кривая для случая направленной конденсации с образованием лестничной цепи

атома приводит к нерастворимым структурированным полимерам [1] или к спироциклическим соединениям [2]; продукты реакции конденсации *цис*-1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана с тетрабутоксититаном полностью растворимы даже при высокой конверсии [3].

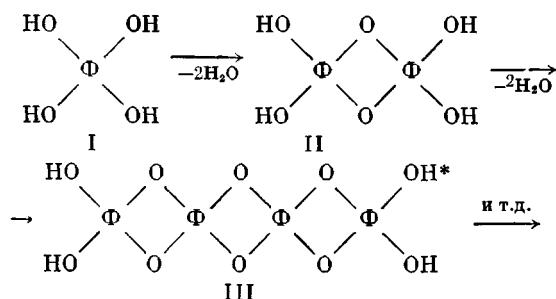
Это показывает, что мономеры, структура которых ограничивает межцепные процессы, способствуют развитию внутримолекулярных реакций, приводящих к циклизации, что и при высоких степенях конверсии по функциональным группам не приводит к структурированию. И, наоборот, структура мономеров, не ограничивающая протекание межцепных реакций, приводит к гелеобразованию при малых конверсиях. Вероятно, это одна из причин отклонения от теории Флори [4] экспериментальных данных, получаемых при поликонденсации различных мономеров [5, 6].

Представляло интерес исследовать термическую конденсацию *цис*-1,3,5,7-тетрагидрокси-1,3,5,7-тетрафенилциклотетрасилоксана (тетрола), молекула которого имеет жесткую структуру, затрудняющую протекание трехмерной поликонденсации.

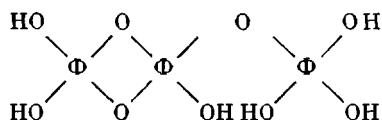
Тетрол подвергали термической конденсации в расплаве при 200°. За ходом реакции следили по содержанию гидроксильных групп в смеси и по изменению молекулярного веса продуктов конденсации (рис. 1) \*.

\* Молекулярные веса определяли криоскопически в бензole на автоматическом приборе, измеряющем температурные депрессии с точностью до 0,001°.

На рис. 2 представлена зависимость молекулярного веса продуктов конденсации от степени конверсии по экспериментальным данным, а также зависимость рассчитанного молекулярного веса от степени конверсии для случая направленной конденсации с образованием лестничной цепи

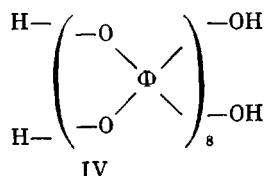


При сопоставлении этих данных можно сделать некоторые предположения о характере течения термической конденсации тетрола. В начальной стадии конденсации (конверсия до 50%) не происходит направленного образования продукта II, так как молекулярный вес продукта с 50%-ной степенью конверсии выше рассчитанного; это свидетельствует о том, что на этой стадии реакции в смеси имеются продукты конденсации с более высоким молекулярным весом, например



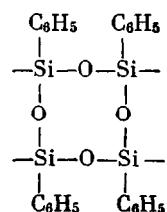
В дальнейшем процесс идет, по-видимому, в значительной степени в направлении образования полилициклических лестничных продуктов. В случае образования продуктов разветвленной структуры молекулярные веса были бы намного выше расчетных для одних и тех же степеней конверсии. Таким образом, конденсация идет преимущественно в двухмерном направлении.

После 4 час. конденсации получается хрупкий, прозрачный, бесцветный продукт с температурой стеклования 198°, хорошо растворимый в ацетоне и бензоле; по результатам анализа он соответствует формуле

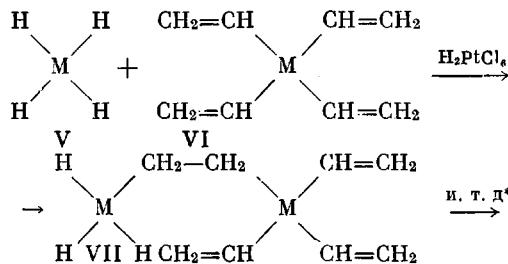


Интересно было сопоставить реакцию конденсации тетрола с реакцией гидридного присоединения между тетраметилциклотрасилоксаном и тет-

\* Здесь и далее тетрафенилтетрасилоксановое кольцо  $\text{--Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si--}$  обозначено  $\Phi$ .



равинилтетраметилциклотрасилюксаном



Эта реакция в отличие от предыдущей идет не с образованием силоксанных связей, а с образованием более длинных этиленовых мостиков между атомами кремния.

Наличие винильных заместителей, у которых имеется некоторая гибкость, не зависящая от гибкости растущей молекулы полимера, облегчает реакцию в трехмерном направлении, хотя и в меньшей степени, чем в случае конденсации тетрафункциональных мономеров, для которых справедлива теория трехмерных полимерных процессов Флори. По теории Флори гелеобразование при конденсации четырехфункциональных мономеров наступает при 33,3%-ной конверсии. В нашем случае образование нерастворимого продукта произошло при 50%-ной конверсии.

#### Экспериментальная часть

Тетрол получали по видоизмененной методике [7]; т. пл. 176–176,5°, ОН 12,3%. Тетравинилтетраметилциклотрасилюксан, т. кип. 61–63°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4341. Тетраметилциклотрасилюксан, т. кип. 133–134°,  $n_D^{20}$  1,3873.

**Конденсация тетрола.** Реакцию проводили при  $200 \pm 1,5^\circ$ ; выделяющуюся воду улавливали в поглотительных трубках. Реакцию контролировали по содержанию гидроксильных групп в реакционной смеси (определение по методу Церевитинова). После 4 час. конденсации продукт имел  $[\eta]$  0,03 д.л./г. Найдено, %: С 55,6; Н 3,8%; Si 21,6; OH 1,2,  $M=4130$ . Рассчитано для формулы IV, %: С 55,8; Н 3,9; Si 21,7; OH 1,6,  $M=4166$ .

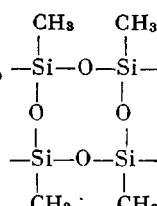
**Реакция гидридного присоединения.** Колбу с 2,00 г тетраметилциклотрасилюксана и 2,87 г тетравинилтетраметилциклотрасилюксана помешали в термостат, затем добавляли в смесь 0,02 мл 0,1 M раствора платинохлористоводородной кислоты в тетрагидрофуране. Реакцию контролировали по содержанию активного водорода в смеси (определение со спиртовой щелочью в приборе Церевитинова). За 4 часа при 60° конверсия по активному водороду составила 44%, затем повышали температуру до 90°. При 50%-ной конверсии реакционная смесь потеряла текучесть и растворимость. После 3 час. при 200° содержание активного водорода в смеси составило 0,0089% (98,5%-ная конверсия). Продукт представлял собой бесцветное прозрачное неплавкое и нерастворимое вещество.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
31 V 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Докл. АН СССР, 140, 1310, 1961.
2. К. А. А н д р и а н о в, М. А. С и п я г и н а, Н. П. Г а ш н и к о в а, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1493.
3. К. А. А н д р и а н о в, В. С. Т и х о н о в, И. Ю. К л е м е н т'е в, Уч. записки Московского ин-та тонкой химич. технол., 1, вып. 2, 1970, стр. 70.
4. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 1941.
5. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л'я н о в, Пласт. массы, 1965, № 2, 22.
6. К. А. А н д р и а н о в, В. Н. Е м е л'я н о в, Высокомолек. соед., A9, 1005, 1967.
7. J. F. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4317, 1965.



\* Тетраметилметрасилюксановое кольцо обозначено М.