

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае повышенной активности органоцикlosилоксана, позволяющей вести полимеризацию при небольших температурах, и пониженной активности инициатора, не ведущего при этих температурах передачу цепи на полидиметилсилоксановую цепь, возможно получение блок-сополимера типа АВА, где В — полидиметилсилоксановый блок, а А — блок, полученный из активного органоцикlosилоксана, содержащего фенильные группы.

Исследования по ГПХ проводили на гель-хроматографе ХЖ-1302. В качестве рабочей системы использовали систему двух колонок, наполненных натриево-борсиликатным макропористым стеклом: одна колонка с размером пор 25 нм и размером зерен 40—80 мкм, другая с размерами пор 160 нм и размерами зерен 100—300 мкм. Элюентом служил толуол. Скорость подачи элюента составляла 45 мл/ч. Концентрация полимера во вводимой пробе составляла 1 г/100 мл, температура хроматографирования 298К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г. Полимеризация органоцикlosилоксанов с силоксилетиленовыми группами у атома кремния.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1642.
2. Андрианов К. А., Жданов А. А., Родионова Е. Ф., Василенко Н. Г. О сополимеризации триметилтрифенилциклотрисилоксана с тетрафенилметил-(пентаметилди-силоxилетил)циклотрисилоксаном.— Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 806.
3. Иогансен А. В. Правило произведения кислотно-основных факторов молекул при их ассоциации водородными связями в растворах в  $\text{CCl}_4$ .— Теор. экспер. химия, 1971, т. 7, № 3, с. 302.
4. Bostick E. E. Synthesis and properties of silixane block copolymers.— Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr., 1969, v. 10, № 2, p. 877.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР

Поступила в редакцию  
21.IV.1980

УДК 541.64:547 (288+574)

#### О МЕХАНИЗМЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ФТОРКАУЧУКОВ ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

*Яструбов Л.Н., Галка А.Л., Шелепова С.В.*

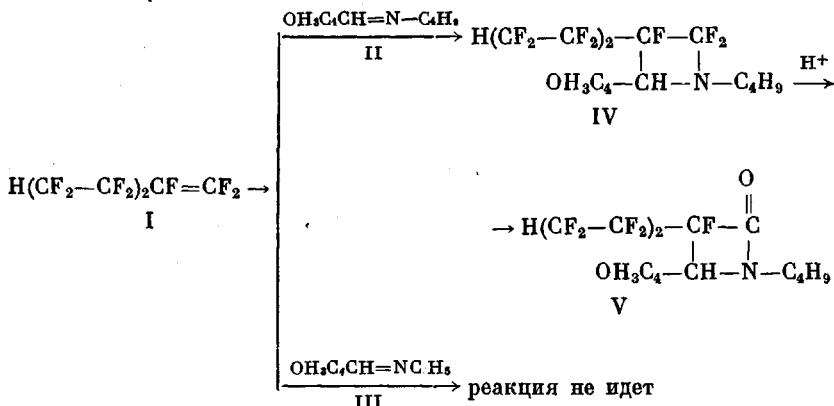
Изучению механизма вулканизации фторкаучуков типа СКФ-26 посвящен ряд работ [1—5]. Известно, что в качестве вулканизующих агентов чаще всего применяют основания Шиффа (азометины) в сочетании с окисью магния, температура вулканизации 150—200°.

По существующим в настоящее время представлениям, процесс вулканизации фторкаучуков состоит из следующих стадий: разложение основания Шиффа остатками влаги до свободного амина; дегидрофторирование фторкаучука с образованием двойных связей и соли амина; отщепление фтористого водорода от соли амина окисью магния.

Дальнейший процесс вулканизации не вполне ясен. По данным Смита [1], образующийся в процессе гидролиза свободный диамин сшивает молекулы каучука по двойным связям. Кроме того, высказывали мнение о том, что причиной сшивания цепей фторкаучука является циклизация изолированных или сопряженных двойных связей с образованием четырех- или шестичленных циклов [2, 3].

В работах [4, 5] на основании косвенных данных (ИК-спектроскопия) было высказано предположение о возможности взаимодействия оснований Шиффа с двойными связями фторкаучука с образованием четырех- или шестичленных гетероциклов, хотя прямые экспериментальные доказательства возможности осуществления такой реакции практически отсутствуют. К настоящему времени известна лишь одна работа [6], в которой изучали взаимодействие перфторизобутилена с азометинами, однако повышенная поляризация двойной связи перфторизобутилена не позволяет рассматривать это соединение в качестве типичного представителя фторолефинов.

С целью получения прямых экспериментальных доказательств возможности вулканизации фторкаучуков за счет реакции циклоприсоединения азометинов с двойными связями фторкаучука, образовавшимися в процессе дегидрофторирования, нами исследована реакция 6-гидро-гендекафтор-1-гексена (I) с основаниями Шиффа, в качестве которых были использованы (2-фураль)бутиламин (II) и (2-фураль)анилин (III)



При этом было установлено, что фторолефин реагирует с (2-фураль)бутиламином с образованием четырехчленного цикла IV, строение которого подтверждено ИК-спектром, элементным анализом и кислотным гидролизом; в результате последнего был получен  $\beta$ -лактам V.

(2-Фураль)анилин в исследованных условиях ( $80^\circ$ , 56 ч) не вступает в реакцию циклоприсоединения, что можно объяснить пониженной нуклеофильностью атома азота в III из-за наличия в молекуле электроноакцепторного заместителя.

Полученные данные доказывают возможность отверждения фторкаучука за счет взаимодействия двойных связей, образующихся в процессе дегидрофторирования, с основаниями Шиффа, синтезированными на основе алифатических аминов.

**6-Гидро-гендекафтор-1-гексен (I).** Синтезирован по методу работы [2]. Выход 41%,  $T_{\text{кип}}$  71,5–72,5°;  $d_4^{20}$  1,615. Найдено, %: C 25,35; H 0,37.  $\text{C}_6\text{HF}_{11}$ . Вычислено, %: C 25,55; H 0,35, ИК-спектр (микрослой,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1970 ( $=\text{CF}_2$ ), 1095–1400 (C–F).

**(2-Фураль)бутиламин (II).** Смесь 0,444 г-моля 2-фуральдегида и 0,422 г-моля бутиламина нагревают 6 ч при  $60^\circ$  до образования гомогенной массы, охлаждают и перегоняют. Выход 87%,  $T_{\text{кип}}$  99–101°/20 тор.,  $n_D^{20}$  1,507;  $d_4^{20}$  0,9578. Найдено, %: C 71,62; H 8,68; N 9,26.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}$ . Вычислено, %: C 71,52; H 8,61; N 9,27. ИК-спектр (микрослой,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 1590, 1480 (фурановое кольцо).

**1-Бутил-2,2-дифтор-3-(гидрооктафторбутил)-4-(2-фурил)азетидин (IV).** Смесь 0,071 г-моля, фторолефина нагревают 48 ч в запаянной ампуле с 0,0355 г-моля (2-фураль)бутиламина при  $60^\circ$ , охлаждают, отгоняют непрореагировавший фторолефин при пониженном давлении, а оставшийся продукт перегоняют. Выход 56,5%,  $T_{\text{кип}}$  114–116°/2 тор.,  $n_D^{20}$  1,411;  $d_4^{20}$  1,5142. Найдено, %: C 41,52; H 3,35; N 3,32.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{F}_{11}\text{ON}$ . Вычислено, %: C 41,57; H 3,23; N 3,23.

**1-Бутил-3-фтор-3-(гидрооктафторбутил)-4-(2-фурил)азетидин-2-он (V),** 0,0092 г-моля азетидина заливают 40 мл 50%-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и нагревают 4 ч при  $100^\circ$ .

По охлаждении реакционную смесь выливают в воду. Выпавшее масло экстрагируют эфиром, нейтрализуют бикарбонатом натрия, промывают водой до нейтральной реакции, сушат сернокислым натром, сырой продукт дважды переосаждают из ацетонового раствора гептана и сушат. Выход 60,3%. Найдено, %: С 43,81; Н 3,34% N 3,42. C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N. Вычислено, %: С 43,8; Н 3,4; N 3,4; F 41,6.

(2-Фураль-)анилин(III). К 0,54 г-моля свежеперегнанного анилина добавляют по каплям 0,56 г-моля 2-фуральдегида с последующим нагреванием при 60° в течение 6 ч до образования гомогенного раствора. После окончания реакции реакционную смесь охлаждают и перегоняют. Полученное вещество кристаллизуется при перегонке. Выход 83%, T<sub>кип</sub> 124–128°/3 тор, T<sub>пл</sub> 57–58°. Найдено, %: С 76,9; Н 5,36; N 8,08. C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>ON. Вычислено, %: С 77,2; Н 5,3; N 8,2; O 9,3. ИК-спектр (микрослой, см<sup>-1</sup>): 1650 (C=N); 1590, 1480 (фuranовое кольцо).

Взаимодействие 6-гидро-гендекафтор-1-гексена с (2-фураль-)анилином. Смесь 0,048 г-моля I нагревали в запаянной ампуле с 0,024 г-моля III при 80° 56 ч. В процессе нагревания наблюдали осмоление. После охлаждения из ампулы извлекли 2 продукта: аморфное вещество, нерастворимое в органических растворителях, и жидкость, при перегонке которой установлено, что это фторолефин, составляющий 80% от взятого в реакцию.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Smith J. F., Perkins G. T. The Mechanism of Post Cure of Viton A Fluorcarbon Elastomer.—J. Appl. Polymer Sci., 1961, v. 5, № 16, p. 460.
- Paciorek K. L., Mitchell L. C., Lenk C. T. Mechanism of Amine Crosslinking of Fluoroelastomers. I. Solution Studies.—J. Polymer Sci., 1960, v. 45, p. 405.
- Smith J. F. The Chemistry of Vulcanization of «Viton» A Fluorcarbon Elastomer.—Rubber World, 1960, v. 142, № 3, p. 102.
- Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Нудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966, с. 144.
- Соколовский А. А., Котов Ю. И., Фомин В. Н. Вулканизация фторсополимеров основаниями Шиффа.—Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 12, с. 881.
- Самойлова З. Ф., Зейфман Ю. В., Костяновский Р. Г. Циклоприсоединение перфторизобутилена к азометинам.—Изв. АН СССР, серия химич., 1968, № 11, с. 2621.

Ленинградский технологический  
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
12.V.1980

УДК 541.64:547.1'128

#### СИНТЕЗ ОЛИГОСПИРООРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

*Меладзе С. М., Мухбаниани О. В., Хананашвили Л. М.,  
Андроникашвили Г. Г.*

В последнее время повышенный интерес вызывают блок-сополимеры с циклическими и полициклическими фрагментами в цепи, обладающие повышенной термостойкостью. В связи с этим синтез соединений с заранее заданной структурой, являющихся предполимерами для получения подобных блок-сополимеров, представляет значительный интерес.

С этой целью нами осуществлен синтез исходного 1,1,7,7-тетрахлороктафенилциклогексасилоксана (II) реакцией гетерофункциональной конденсации (ГФК) 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксана с SiCl<sub>4</sub> при равномерном соотношении исходных компонентов в присутствии пиридина

