

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  
инstitut им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
12.V.1980

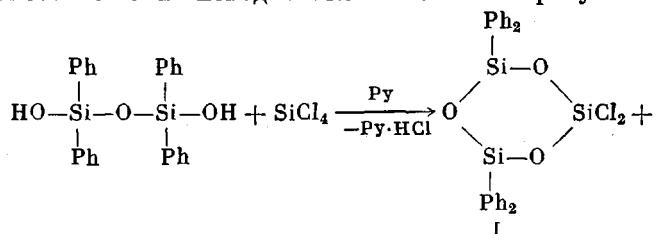
УДК 541.64:547.1'128

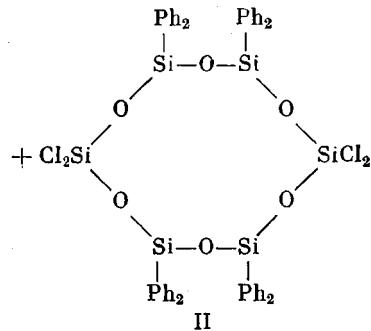
#### СИНТЕЗ ОЛИГОСПИРООРГАНОЦИКЛОСИЛОКСАНОВ

*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





При разгонке реакционной смеси было выделено два продукта. Соединение I было описано ранее [1–4], а соединение II с  $T_{\text{кип}}=325–330^\circ/6$  г/Па выделено впервые с выходом 26% и идентифицировано с помощью функционального и элементного анализов, определением молекулярной массы и ИК-спектром. Для соединения II найдено, %: С 56,12; Н 3,63; Si 16,72; Cl 15,32;  $M=1100$ ,  $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{O}_6\text{Si}_6\text{Cl}_4$ . Вычислено, %: С 56,36; Н 3,91; Si 16,44; Cl 16,11;  $M=1022$ .

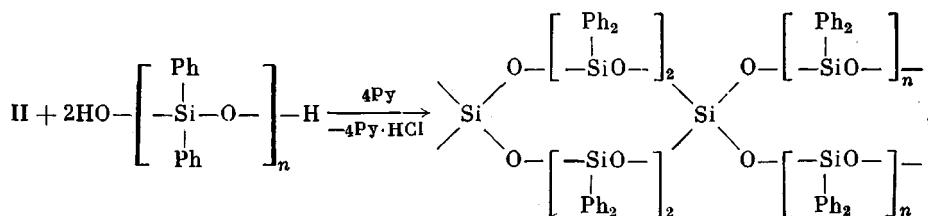
В ИК-спектре соединения II найдены полосы поглощения в области  $1000–1100 \text{ cm}^{-1}$  с дублетным расщеплением с максимумом при  $1050 \text{ cm}^{-1}$ ,

#### Результаты анализа олигоспироорганосилоксанов

Олигомер	Выход, %	Чуд 1%-ного раствора в бензоле (25°)	$T^\circ$ размягч	Элементный анализ, %					
				вычислено			найдено		
				C	H	Si	C	H	Si
III	93,2	0,04	162–168	66,05	4,59	17,13	66,41	4,32	16,91
IV	91,0	0,04	137–140	67,61	4,69	16,43	67,91	4,51	16,11
V	95,1	0,06	244–250	63,16	4,38	18,42	63,02	4,41	18,71
VI	97,4	0,04	182–186	66,05	4,59	17,13	66,34	4,50	17,03

характерным для связей Si—O—Si циклогексасилоксанового кольца: полосы поглощения в области  $530 \text{ cm}^{-1}$  характеризуют наличие связи Si—Cl, а в области  $1435 \text{ cm}^{-1}$  — связи Si—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Далее была исследована реакция ГФК соединения II с дифенилсиландиолом и 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксаном в присутствии пиридина при мольном соотношении компонентов 1:2. Исходные дифенилсиландиол и 1,3-дигидрокситетрафенилдисилоксан перед употреблением очищали перекристаллизацией. Их константы соответствовали лит. данным [5, 6]. ГФК проведена в 50%-ном растворе абсолютного толуола при температуре 20–100° по следующей схеме:

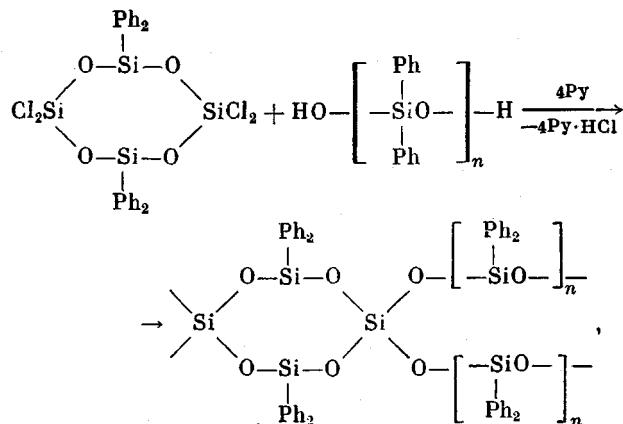


где  $n = 1$  (олигомер III) или 2 (олигомер IV). После проведения ГФК олигомеры промывали водой с целью удаления солянокислого пиридина и переосаждали метиловым спиртом.

Реакция ГФК, по-видимому, протекает по схеме межмолекулярной конденсации и сопровождается циклизацией с образованием олигоспироорга-

ноцикlosилоксанов. Принципиальные основы получения органосилоксановых полимеров со спироциклическими цепями молекул ранее были изложены К. А. Андриановым [7].

В случае проведения ГФК 1,1,5,5-тетрахлортетрафенилциклотрасилоксана, полученного по методике работ [8, 9], с дифенилсиландиолом в присутствии пиридина при мольном соотношении исходных компонентов 1:2 образуется олигоспироорганоцикlosилоксан с восьмичленными циклами в цепи



где  $n = 1$  (олигомер V) или 2 (олигомер VI).

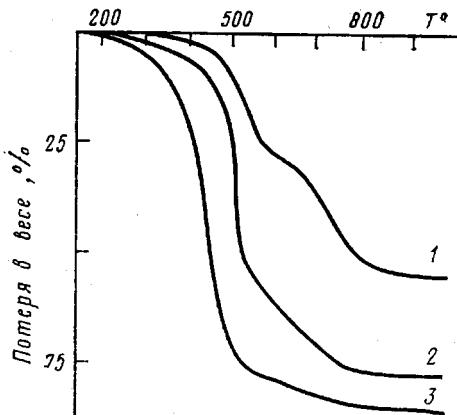
ИК-спектры синтезированных олигодифенилспироцикlosилоксанов III и IV идентичны. В них проявляются интенсивные полосы поглощения

как при  $1090 \text{ см}^{-1}$ , характерные для связи  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  в циклотрасилоксановом фрагменте, так и в области  $1050 \text{ см}^{-1}$ , характерные для связи циклогексасилоксанового фрагмента, что подтверждают предложенные нами структуры синтезированных олигомеров. Реакция ГФК протекает по схеме межмолекулярной конденсации и сопровождается циклизацией.

Мы не исключаем также возможность протекания реакции ГФК с образованием олигомеров, имеющих дефектные структуры. Об этом свидетельствуют малые значения вязкости олигоспироорганоцикlosилоксанов ( $\eta_{ud} = 0,04 - 0,06$ ), а также спектральные данные, поскольку в спектрах синтезированных олигомеров обнаружены полосы поглощения в области  $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$ , характерные для гидроксильных групп у кремния.

Все синтезированные олигомеры являются белыми порошкообразными продуктами, хорошо растворимыми в обычных органических растворителях. Свойства их приведены в таблице.

Термогравиметрический анализ синтезированных олигоспироорганоцикlosилоксанов показал (рисунок), что олигомеры, состоящие только из циклогексасилоксановых фрагментов, обладают значительно меньшей термоокислительной устойчивостью, чем олигомеры, содержащие только циклотрасилоксановые фрагменты. Это по-видимому, обусловлено тем,



Кривые ТГА олигомеров V (1), VI (2) и IV (3). Нагревание на воздухе со скоростью 5 град/мин

зарегистрированных олигомеров обнаружены полосы поглощения в области  $3200 - 3400 \text{ см}^{-1}$ , характерные для гидроксильных групп у кремния.

Все синтезированные олигомеры являются белыми порошкообразными продуктами, хорошо растворимыми в обычных органических растворителях. Свойства их приведены в таблице.

Термогравиметрический анализ синтезированных олигоспироорганоцикlosилоксанов показал (рисунок), что олигомеры, состоящие только из циклогексасилоксановых фрагментов, обладают значительно меньшей термоокислительной устойчивостью, чем олигомеры, содержащие только циклотрасилоксановые фрагменты. Это по-видимому, обусловлено тем,

что ГФК тетрахлороргanoциклотетра- и гексасилоксанов с дифенилси-ландиолом протекает более полно, чем с 1,3-дигидрокситетрафенилдиси-локсаном, образующиеся олигомеры обладают меньшей дефектностью структуры, что и обуславливает их более высокую термоустойчивость.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wu T. C., Hirt C. A. Organosilicon chemistry. I. Octaarylspiro(5,5)pentasiloxanes.— J. Organ. Metall. Chem., 1968, v. 11, № 1, p. 17.
2. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б. Реакция замещения в органоцикlosилоксанаах, содержащих функциональные группы у атомов кремния.— ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, т. 19, № 1, с. 107.
3. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б., Данилов С. А. Гетерофункциональная конденсация хлорсиланов с тетра- и гексафенилсилоксанами.— Химия гетероциклич. соед., 1972, № 7, с. 893.
4. Андрианов К. А., Зачернюк А. Б. Органспироклосилоксаны и их полимеризация.— Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1435.
5. Шостаковский М. Ф., Кочкин Д. А., Кондратьев Х. И., Рогов В. М. Исследование в области синтеза и превращений кислородсодержащих кремнийорганических соединений. Синтез диалкил-, алкиларил- и диарилсиландиолов и некоторые их свойства.— Ж. общей химии, 1956, т. 26, № 12, с. 3344.
6. Петрашко А. И. О термической поликонденсации дифенилдигидроксисилана.— Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 5, с. 347.
7. Андрианов К. А. О полимерах со спироциклическими цепями молекул.— Докл. АН СССР, 1970, т. 191, № 2, с. 347.
8. Андрианов К. А., Емельянов В. Н., Музаров А. М., Тот А. Органохлорсилоксаны.— Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 3, с. 603.
9. Андрианов К. А., Жданов А. А., Курашева Н. А., Хынку Е. С. Тетрафункциональные органоцикlosилоксаны и реакции их получения.— Докл. АН СССР, 1977, т. 236, № 2, с. 354.

Тбилисский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
15.V.1980

УДК 541.64:546.711

#### ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИСУЛЬФИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДВУОКИСЬЮ МАРГАНЦА

Недедьев Е. С., Минкин В. С., Аверко-Антонович Л. А.,  
Кирпичников П. А., Ефимов В. Н.

Одним из наиболее распространенных вулканизующих агентов полисульфидных олигомеров (ПСО) является двуокись марганца, используемая в виде промышленной вулканизующей пасты. При этом, несмотря на широкое ее использование для вулканизации ПСО, остаются невыясненными особенности процесса окисления ПСО данным вулканизующим агентом. В литературе [1–4] отсутствуют сведения о механизме окисления ПСО двуокисью марганца, кроме некоторых гипотетических воззрений и ряда эмпирических фактов. В данной работе методами радиоспектроскопии изучены некоторые особенности процесса окисления ПСО с использованием  $MnO_2$ , что позволяет высказать суждения о механизме превращения окислителя в системе.

В работе использован очищенный полисульфидный олигомер марки НВБ-2 со следующими характеристиками:  $M_n=2200$ ; содержание SH-групп 3,03 вес.%; содержание серы (по Шенигеру) 39,6 вес.%; вязкость при  $20^\circ$  6,7 Па·с;  $n_D^{20}$  1,5762.

Вулканизующим агентом служила  $MnO_2$  в виде вулканизующей пасты № 9 (с содержанием основного вещества 40%), в состав которой кроме двуокиси марганца входили дибутилфталат, стеариновая кислота и аэросил-175.

Необходимое количество вулканизующего агента рассчитывали по методике работы [3], концентрацию вулканизующего агента изменяли путем варьирования ко-