

Выводы

1. Изучена гидролитическая стабильность полизифирокарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, фосгена и дихлорангидрида изофталевой кислоты.

2. Показано образование CO_2 в результате гидролиза карбонатной связи в процессе термического гидролиза полиэфирокарбоната, а также образование концевых карбоксильных групп изофталевой кислоты, вызванное частичным гидролизом сложноэфирных связей.

3. Доказано, что в полизифирокарбонате наименее гидролитически стойкой является карбонатная связь.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
17 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

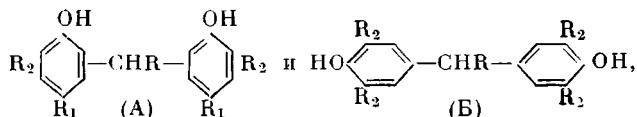
- Б. М. Коварская, М. С. Акутин, А. И. Сиднев, М. П. Язвикова, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 5, 649, 1963.
 - А. И. Сиднев, А. С. Телешова, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 134, 1967.
 - А. И. Сиднев, Б. М. Коварская, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., 69, 129, 1967.
 - А. Я. Якубович, Г. Я. Гордон, Л. И. Масленникова, Е. М. Гробман, К. И. Третьякова, Н. И. Кокорева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, 1960 г., Секция III.
 - Б. М. Коварская, А. С. Стрижкова, И. И. Левантовская, А. М. Шабадаш, М. Б. Нейман, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, П. М. Валецкий, Высокомолек. соед., 4, 453, 1962.
 - М. С. Акутин, В. В. Коршак, Л. А. Родивилова, С. В. Виноградова, Ю. М. Будницкий, П. М. Валецкий, А. С. Лебедев, Пласт. массы, 1962, № 11, 20.
 - Г. С. Нолесников, О. В. Смирнова, Ш. А. Самсония, Высокомолек. соед., 69, 49, 1967.
 - М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, М. П. Язвикова, А. И. Сидnev, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 3, 602, 1961.
 - К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965, стр. 55.

УДК 678.04:54

СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БИФЕНОЛОВ

*И. Г. Арзаманова, А. С. Пращикова, Е. Н. Гурьянова,
А. Е. Гринберг*

Ранее были установлены некоторые закономерности влияния строения орто- и пара-заместителей на реакционную способность монофенолов в модельных реакциях и свойства этих соединений как ингибиторов окисления каучука. Настоящая работа является продолжением этого исследования и посвящена изучению бифенолов типа



где R = H, C₆H₅; R₁ = CH₃, Cl; R₂ = H, C(CH₃)₃ (исследованные соединения приведены в таблице).

В литературе сведения о свойствах таких соединений и активности их как антиоксидантов ограничены [2–4].

В данной работе изучена реакционная способность бифенолов по отношению к свободному радикалу α, α' -дифенил- β -пикрилгидразилу (ДФПГ) методом спектрофотометрии, а также способность этих соединений к образованию водородных связей с трипропиламином с помощью метода дипольметрии.

Ингибирующую активность соединений при термическом окислении пленок и растворов каучука в их присутствии оценивали измерением ИК-спектров и вязкости.

Изучали кинетику взаимодействия исследуемых соединений с ДФПГ:

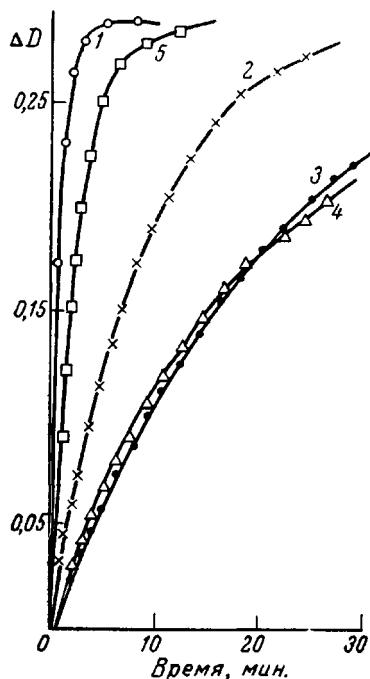


Рис. 1. Кинетика взаимодействия ДФПГ с бифенолами:

1 — I, 2 — II, 3 — III, 4 — IV, 5 — V

перемешивали током сухого азота. На спектрофотометре СФ-4А измеряли изменение во времени оптической плотности ΔD смеси при длине волны 520 мкм (максимум поглощения ДФПГ) по сравнению с эталонным раствором ДФПГ в бензоле той же концентрации. Таким образом, за скоростью реакции следили по уменьшению концентрации ДФПГ в исследуемом растворе.

Измерение дипольных моментов (д.м.) исследуемых соединений проводили в октане μ_0 (конц. 0,02—0,05 моль/л, 25°), а также в смеси октана с трипропиламином (0,3—1,2 моль/л) μ_1 . Большой (10—30) избыток одного компонента по отношению к другому необходим для подавления диссоциации образующихся молекулярных соединений. О комплексообразующей способности бифенола судили по величине прироста д.м. $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$, т. к. известно, что образование молекулярного соединения с Н-связью сопровождается приростом д.м. [1].

Дипольные моменты бифенолов *

Соединение	Дипольный момент		
	в октане μ_0	в смеси октана с трипро- пилами- ном μ_1	$\Delta\mu =$ $=\mu_1 - \mu_0$
Ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил)метан (I)	2,14	3,70	1,56
Ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-метилфенил)фенилметан (II)	2,26	2,51	0,25
Ди-(3,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)метан (III)	2,55	2,50	-0,05
Ди-(3,5-ди-трет.бутил-4-оксифенил)фенилметан (IV)	2,48	2,46	-0,02
Ди-(2-окси-3-трет.бутил-5-хлорфенил)метан (V) **	4,27	7,92	3,65

* Точность определения д. м. $\pm 0,02$ — $0,04$ D.

** Д. м. измеряли в бензоле.

Для оценки ингибирующей активности исследуемых соединений изучали деструкцию каучука СКИ-3 при термическом окислении при 100° в присутствии антиоксидантов [1]. Измеряли относительную вязкость растворов в бензоле (при $25,0 \pm 0,01^\circ$) и снимали ИК-спектры пленок каучука в процессе окисления. Концентрации растворов: 1% каучука, 0,05 моля бифенола на 1000 г каучука; толщина пленок 50 мк. ИК-спектры снимали в области частот, соответствующих валентным колебаниям CO-групп ($1725-1730 \text{ см}^{-1}$). По скорости накопления CO-групп в образце судили о скорости окисления.

Результаты экспериментов приведены в таблице и на рис. 1—3.

При рассмотрении этих данных можно установить следующие закономерности влияния строения молекул на реакционную способность и ингибирующую активность.

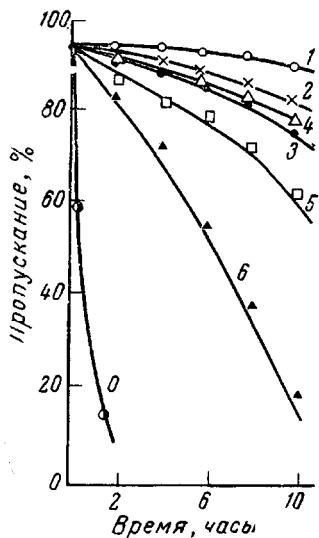


Рис. 2

Рис. 2. Изменение интенсивности пропускания полос CO-групп в ИК-спектрах пленок каучука СКИ-3 в процессе термического окисления в присутствии бифенолов

Номера кривых соответствуют рис. 1; 0 — без антиоксиданта,
6 — ди-(4-оксифенил)фенилметан

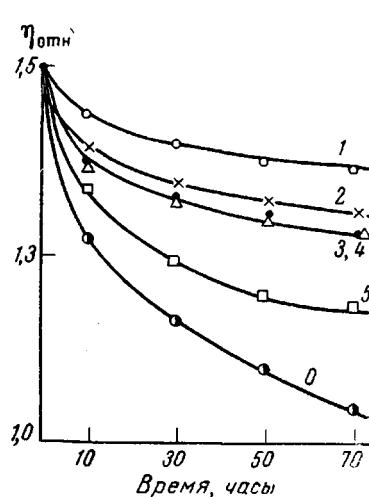


Рис. 3

Рис. 3. Изменение относительной вязкости растворов СКИ-3 в процессе термического окисления в присутствии бифенолов

Номера кривых соответствуют рис. 2

Бифенолы типа А (I, II) активнее как в реакции с ДФПГ, так и при ингибировании окисления каучука, чем бифенолы типа Б (III, IV).

Наличие группы C_6H_5 в углеводородном мостике CH_2 , соединяющем два кольца молекулы бифенола, приводит к понижению активности в случае соединений типа А (I, II) и практически не изменяет свойства соединений типа Б (III, IV).

Введение группы $C(CH_3)_3$ в орто-положение к гидроксильной группе сопровождается повышением активности бифенола (рис. 2, кривые 4 и 6). Замещение же метильной группы в пара-положении атомом хлора приводит к уменьшению реакционной способности и ингибирующей активности соединения (I и V).

Следует отметить, что наблюдается качественная корреляция между реакционной способностью изучаемых соединений по отношению к ДФПГ и ингибирующей активностью их при окислении каучука. Этот факт свидетельствует о том, что радикальные реакции играют существенную роль в процессе ингибирования окисления бифенолами.

Рассмотрим причины описанного выше влияния строения молекул бифенолов на их активность как антиоксидантов.

Более низкая ингибирующая активность бифенолов типа Б по сравнению с бифенолами типа А может быть обусловлена тем, что вероятность дезактивации перекисных радикалов при взаимодействии с бифенолами типа Б меньше, чем при взаимодействии с бифенолами типа А, в силу удаленности друг от друга реакционных центров (гидроксильных групп) в молекулах соединений типа Б («эффект клетки» [2]).

Далее, необходимо учесть как полярное, так и пространственное влияние *ортого*- и *пара*-заместителей на свойства соединений [7]. Известно, что наличие электроположительных заместителей (например, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) в молекуле приводит к уменьшению полярности связи $\text{O}-\text{H}$ и, тем самым, к облегчению гомолитического разрыва этой связи. Электроотрицательные заместители (например, Cl) оказывают противоположное действие [8].

По-видимому, полярным эффектом заместителя $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ объясняется различие в активности соединений IV и VI (рис. 2).

В случае замены одного из атомов водорода группы $-\text{CH}_2-$, соединяющей два кольца молекул бифенолов, на фенильную группу определяющее влияние на свойства соединений оказывает, по-видимому, стерический фактор. Пространственные препятствия около OH-группы более значительны в бифеноле II, чем в бифеноле I; этому соответствует меньшая активность соединения II по сравнению с активностью соединения I. Что же касается бифенолов типа Б, то наличие группы C_6H_5 в мостице между кольцами не сказывается на свойствах соединений (III, IV), так как эта группа удалена от гидроксильной, и стерические препятствия около реакционного центра в молекулах соединений III и IV одинаковы.

Стерический фактор, по-видимому, является одним из главных факторов, обуславливающих реакционную способность бифенолов в реакции с трипропиламином.

Как видно из данных о дипольных моментах, приведенных в таблице, бифенолы образуют водородные связи с амином: для соединения I $\Delta\mu = -1,56 \text{ D}$, для соединения II $\Delta\mu$ меньше $-0,25 \text{ D}$, вероятно, в силу дополнительного экранирования группы OH фенильным кольцом в *ортого*-положении.

В молекулах бифенолов типа Б (III и IV) две группы $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ в *ортого*-положении по отношению к OH-группе создают значительные стерические препятствия, и реакции комплексообразования не имеют места: $\Delta\mu = 0,02 - 0,05 \text{ D}$. Наличие или отсутствие C_6H_5 в мостице между ядрами не изменяет реакционной способности соединений.

Однако в молекуле соединения V полярное влияние атома хлора оказывается настолько сильным, что, несмотря на стерические условия, аналогичные условиям в молекуле соединения I, этот бифенол образует с амином комплекс с большим д.м. — $\Delta\mu = 3,65 \text{ D}$.

Таким образом, данные о дипольных моментах позволяют судить о степени пространственного экранирования OH-группы в молекулах бифенолов.

Эти сведения важны для выяснения причин различной ингибирующей активности исследуемых соединений, как было показано выше.

Следует отметить, что описанные закономерности влияния строения *ортого*- и *пара*-заместителей на реакционную способность и ингибирующую активность бифенолов характерны не только для данной группы соединений, но имеют более общий характер.

Аналогичные закономерности наблюдаются в ряду ранее изученных производных фенола.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций ряда бифенолов со свободным радикалом α,α' -дифенил- β -пикрилгидразилом (ДФПГ) в бензole при 25° .
2. Измерены дипольные моменты указанных бифенолов в октане и в смеси октана с трипропиламином при 25° .
3. Изучена ингибирующая активность бифенолов при окислении каучука с помощью двух методов: ИК-спектроскопии и вискозиметрии.
4. Показано, что данные о реакционной способности соединений в модельных системах с ДФПГ коррелируют с результатами исследования ингибирующей активности. Данные о дипольных моментах позволяют судить о стерическом экранировании гидроксильной группы бифенолов орто-заместителями.

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
18 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Арзаманова, А. С. Пращикина, Е. Н. Гурьянова, А. Е. Гринберг, Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 10, Гостоптехиздат, 1966.
2. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962; 6, 1598, 1964; М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Вестн. АН СССР, 1966, № 8, 64.
3. В. А. Жижи, Диссертация, 1966.
4. B. S. Hogg, D. H. Lohmann, Off. Plast. Caout., 11, 120, 833, 1964.
5. J. C. McGowan, J. Powell, R. Raw, J. Chem. Soc., 1959, 3103.
6. I. E. Hazell, K. E. Russell, Canad. J. Chem., 36, 1729, 1958; 39, 1588, 1961.
7. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции, окисления углеводородов в жидкой фазе, изд-во «Наука», 1965.
8. Г. Н. Богданов, А. А. Болдин, Нефтехимия, 3, 594, 1963.

УДК 66.095.26:678.(744+769)-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И БЕНЗИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Г. П. Гладышев, Р. Г. Каражубаева, С. Р. Рафиков

В последние годы усилился интерес к исследованию полимеризации и сополимеризации ацетиленовых мономеров. Это связано с тем, что полимеры с сопряженными двойными связями обладают рядом ценных свойств, например, высокой термостойкостью, полупроводниковыми свойствами и т. д. [1, 2].

С другой стороны, изучение сополимеризации ацетиленовых соединений позволяет получить точные сведения о реакционной способности этих веществ в радикальных реакциях. В настоящее время имеется сравнительно мало работ, посвященных изучению сополимеризации фенилацетиlena (ФА) с винильными мономерами [3—6]. Исходя из этого, целью настоящей работы было изучение сополимеризации ФА с метакриловой кислотой (МАК) и бензилметакрилатом (БМА).