

## Выводы

1. Изучен процесс образования циклического димера при анионной сополимеризации  $\alpha$ -тиоокисей с изотиоцианатами.

2. Процесс сополимеризации пропиленсульфида с фенилизотиоцианатом (ФИТ) на ранних стадиях превращения сопровождается образованием циклического димера — дитиолана. Предельная температура полимеризации — 65°.

3. При замене активных концевых групп —SH на группы —SR энергия активации процесса распада сополимера этиленсульфида с ФИТ в растворе хлорбензола увеличивается с 12 до 18 ккал/моль.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Этлис, А. П. Синеоков, Г. А. Разуваев, Химия гетероциклических соединений, 1967, 223.
2. Ж. Д. Чернова, Г. П. Белоновская, Б. А. Долгоплоск, Высокомолекулярные соединения, Б11, 144, 1969.
3. Г. П. Белоновская, Л. А. Коротнева, Ж. Д. Чернова, Ю. П. Кузнецова, Б. А. Долгоплоск, Труды XV научной конференции ИВС АН СССР, 1970, стр. 71.
4. Л. А. Коротнева, Г. П. Белоновская, И. Б. Бондаренко, Б. А. Долгоплоск, Докл. АН СССР, 171, 129, 1966.

УДК 541.64 : 547.565

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИНГИБИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ БИФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ — СТАБИЛИЗАТОРОВ ПЛЕНОК ИЗ ХЛОРПРЕНОВОГО ЛАТЕКСА

*Я. А. Гурвич, Е. Ю. Маликова, А. Е. Гринберг,  
И. Г. Арзаманова, С. Т. Кумок, Р. М. Логвиненко,  
В. В. Черная, М. И. Шепелев*

Ранее нами было показано, что антиоксиданты класса бифенолов заметно повышают стабильность латексных пленок при старении [1].

Данная работа посвящена изучению реакционной способности и ингибирующей активности ряда бифенолов и их производных (далее для краткости все эти соединения называются бифенолами) — стабилизаторов для латексных пленок.

В работе были использованы следующие соединения: 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенол) (МБМФ), т. пл. 130,0–131,0°, монометиловый эфир 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (МЭФ)\*, т. пл. 142,7–143,2°; диacetат 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет.бутилфенола) (ДМБ), т. пл. 93,0–93,6°; 1,1-бис-(3-метил-5-трет.бутил-6-оксибензол) этан (МБОЭ), т. пл. 104,0–104,5°; 2,2-бис-(3-метил-5-трет.бутил-6-оксибензол)пропан (МБОП), т. пл. 161,0–161,5°.

Реакционную способность указанных соединений исследовали в реакции с  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -дифенил- $\beta$ -никрилгидразилом (ДФНГ) кинетическим методом при  $25 \pm 0,1^\circ$ . Оптическую плотность растворов измеряли в бензole на спектрофотометре СФ-4 при 520 мкм (методика описана в [3]). Концентрации растворов ДФНГ —  $2 \cdot 10^{-5}$ , бифенолов и их производных —  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

\* Соединение впервые синтезировано по методике [2].

Экспериментальные кинетические кривые обрабатывали по уравнению порядка II

$$k = [1 / \tau (a - b)] \ln [b (a - x) / a (b - x)],$$

где  $k$  — константа скорости порядка II,  $a$  и  $b$  — исходные концентрации ДФПГ и алкилфенола,  $x$  — концентрация, соответствующая количеству ДФПГ, прореагированного к моменту времени  $\tau$ . Константы скоростей реакций (таблица) находили графическим методом.

#### Константы скоростей реакций и дипольные моменты

Соединение	$k$ , л/моль·сек	$\mu_0$	$\mu_1$	$\Delta\mu$
МБМФ	14	2,1	3,7	1,6
МЭФ	0,7	2,6	2,9	0,3
ДМБ	~0	2,7	2,7	0
МБОЭ	4,6	2,6	3,8	1,2
МБОП	0,1	1,7	1,8	0,1

Реакционную способность в реакции комплексообразования за счет водородной связи с триэтиламином (ТЭА) изучали методом дипольных моментов. Измеряли дипольные моменты исследуемого соединения в бензоле  $\mu_0$  и в бензоле в присутствии ТЭА  $\mu_1$ , и по  $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$  судили о комплексообразующей способности бифенола по отношению к ТЭА [2]. Концентрации растворов ТЭА — 0,3—1,2; бифенолов — 0,02—0,05 моль/л. Величины  $\mu_0$ ,  $\mu_1$  и  $\Delta\mu$  приведены в таблице.

Для изучения ингибирующей активности исследовали термическое окисление пленок толщиной 0,6—0,8 мм, приготовленных из полихлоропренового латекса методом ионного отложения. Исследуемые бифенолы в количестве 0,02 моль/л вводили в латекс в виде водных дисперсий. Концентрацию бифенолов в пленках контролировали измерением УФ-спектров в области 260—280 мкм растворов, полученных после экстракции бифенолов из пленок смесью этилового спирта и четыреххлористого углерода (состав смеси 70 : 30).

Изменение свойств пленок в процессе термообработки (окисление в воздушном термостате при 90—120°) изучали следующим образом: на ИК-спектрометре ИКС-14 снимали спектры пленок в области 1600—1800 см<sup>-1</sup> для измерения скорости накопления СО-групп в процессе окисления [1] и определяли кинетику химической релаксации напряжения пленок по методике [4] непрерывным методом в воздушной среде (степень растяжения 50%).

Результаты исследования ИК-спектров приведены на рис. 1 в виде графика в координатах  $I_1/I$  — время, где  $I_1$  — интенсивность полосы поглощения 1746 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям СО-группы, а  $I$  — интенсивность полосы 1662 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям двойных связей в основной цепи полимера. Как было замечено нами ранее и подтверждено позднее в работе [5], интенсивность этой полосы не изменяется в процессе термоокисления; это позволило принять ее за внутренний эталон. Данные по релаксации напряжения приведены на рис. 2. Кроме того, измеряли прочность и максимальную степень набухания окисляемых латексных пленок в бензole [1].

В исследованном ряду соединений представляет интерес изучение двух вопросов: 1) изменение реакционной способности и ингибирующей активности при замещении гидроксильного атома Н различными группами; 2) влияние на свойства соединений последовательного замещения атома Н метиленового мостика между фенильными кольцами группами СН<sub>3</sub>.

Величина константы скорости реакции бифенола с ДФПГ резко уменьшается при переходе от МБМФ ( $k_1 = 14$ ) к его МЭФ ( $k_2 = 0,7$  л/моль·сек) и падает практически до нуля в случае реакции ДФПГ с диацетатом ДМБ.

Комплексообразующая способность по отношению к ТЭА также существенно снижается в этом ряду соединений (таблица).

Результаты измерения ИК-спектров и релаксации напряжений, приведенные на рис. 1 и 2, а, свидетельствуют об уменьшении стабильности к окислению латексных пленок, содержащих МЭФ и особенно ДМБ по сравнению со стабильностью пленки, содержащей МБМФ. Данные по проч-

ности и максимальной степени набухания исследуемых пленок согласуются с данными, приведенными на рис. 1 и 2, а.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты изучения реакционной способности и ингибирующей активности МБМФ, МЭФ и ДМБ еще раз подтверждают представление о главной роли атома Н группы OH в процессе ингибирования окисления полимеров производными фенола.

Рассмотрим далее данные для группы бифенолов МБМФ, МБОЭ и МБОП, в молекулах которых произведена последовательно замена ато-

Рис. 1. Кинетика накопления CO-групп в пленках, содержащих бифенолы, в процессе окисления при 90°: 1 — МБМФ; 2 — МЭФ; 3 — ДМБ; 0 — без антиоксиданта

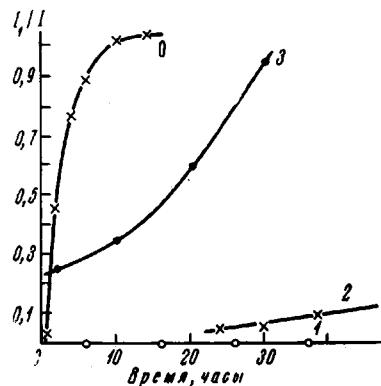


Рис. 2. Кинетика релаксации напряжения пленок, содержащих бифенолы МБМФ (1); МЭФ (2); ДМБ (3) при 90°(а) и МБОЭ (4), МБОП (5) при 110°(б); 0 — без антиоксиданта

Рис. 1

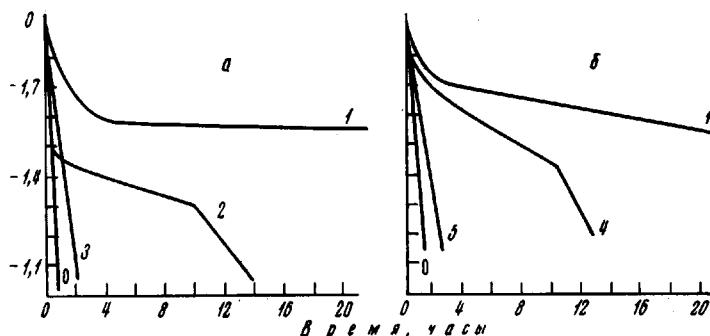


Рис. 2

мов H метиленового мостика между фенильными ядрами группами  $\text{CH}_3$ . При переходе от МБМФ к МБОЭ и МБОП величина  $k$  уменьшается:  $k_4 = 4,6$ ;  $k_5 = 0,1 \text{ л}/\text{моль} \cdot \text{сек}$  ( $k_4$  относится к МБОЭ,  $k_5$  — к МБОП).

Ингибирующая активность, согласно данным рис. 2, б, также снижается в последовательности МБМФ  $>$  МБОЭ  $>$  МБОП. Результаты измерения прочности и максимальной степени набухания латексных пленок, содержащих МБОЭ и МБОП, в процессе термоокисления подтверждают приведенный выше ряд активности.

По-видимому, причиной снижения реакционной способности и ингибирующей активности при введении в метиленовый мостик бифенолов групп  $\text{CH}_3$  является увеличение при этом стерических препятствий около OH-группы в молекулах МБОЭ и особенно МБОП.

Реакция комплексообразования бифенолов с ТЭА весьма чувствительна к стерическому фактору [3], поэтому данные о реакционной способности изучаемых соединений в этой реакции дают информацию о стерических препятствиях около OH-группы.

Величины дипольных моментов МБОЭ и МБОП (таблица) свидетельствуют о существенном увеличении пространственного экранирования гидроксильных групп в молекулах этих бифенолов по сравнению с МБМФ.

## Выводы

1. Исследована реакционная способность пяти бифенолов и их производных — антиоксидантов для латексных пленок — в модельной реакции с дифенилпикрилгидразилом методом УФ-спектроскопии и в реакции комплексообразования с триэтиламином методом дипольных моментов.

2. Изучена ингибирующая активность этих соединений при термоокислении пленок из хлоропренового латекса методами ИК-спектроскопии и химической релаксации напряжений; измерена прочность и максимальная степень набухания пленок в бензole.

3. Установлено наличие корреляции данных по реакционной способности в модельных реакциях и по ингибирующей активности изученных соединений в латексных пленках.

4. Показано, что замена атома Н гидроксильной группы в молекуле бифенола другими группами приводит к снижению реакционной способности и ингибирующей активности соединений.

## Научно-исследовательский институт резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию  
18 I 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Ю. М аликова, Я. А. Г урви ч, А. Е. Г ринберг, Ю. В. Г рубман, В. В. Ч ерная, И. С. Шелкова, М. И. Ш епелев, Проблемы синтеза, исследования свойств и переработки латексов, ЦНИИТЭНефтехим, 1971, стр. 79.
  2. Я. А. Г урви ч, А. Е. Г ринберг, С. Т. Кумок, Ж. органич. химии, 6, 1344, 1970.
  3. И. Г. А рзаманова, А. С. Пращика на, Е. Н. Г урьян ова, А. Е. Г ринберг, Высокомолек. соед., А10, 1829, 1968; Б10, 347, 1968.
  4. А. М. Снисаренко, З. Н. Трасова, Каучук и резина, 1962, № 8, 37.
  5. Н. А. Ж овн ер, Диссертация, 1970.

УДК 541.64 : 547.1'128

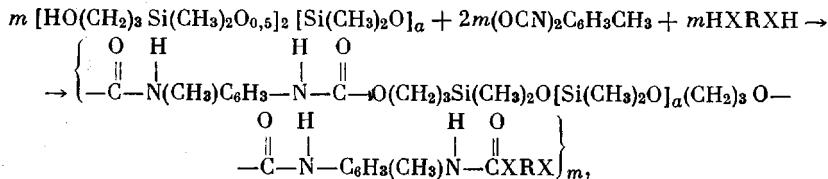
## СИНТЕЗ СИЛОКСАНУРЕТАНОВЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

*В. П. Милешкевич, Н. Ф. Новикова, А. В. Карлин*

Синтез блок-сополимеров на основе функциональных органосилоксанов и некоторых других низкомолекулярных продуктов является одним из перспективных методов получения материалов с ценным комплексом свойств [1—6].

Реакцией  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксипропилполидиметилсилоксанов с 2,4-толуилендиизоцианатом и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дигидроксиполиуритом или тиоколом марки Т-1 нами получены не описанные в литературе силоксанполиэфир- или, соответственно, силоксанполисульфидуретановые блок-сополимеры.

## Общая схема реакций



где I: X=O, R=(-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,

II X = S, R =  $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SS})_{23}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ; a = 26, 55, 135.