

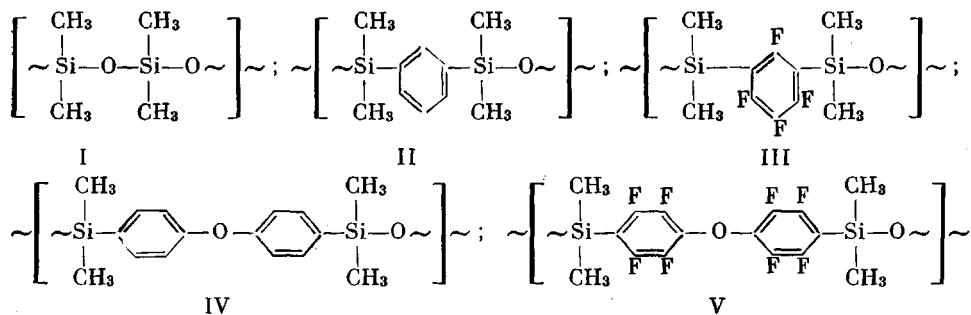
## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Маклаков, В. И. Шепелев, К. А. Гольдгаммер, Э. А. Згадзай, Б. Г. Тарасов, В. В. Пеньковский, Б. В. Соловьев, Г. П. Карпачева, Высокомолек. соед., A12, 394, 1970.
  2. Г. А. Орешкина, Г. Г. Карпачева, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 4, 217, 1968.
  3. N. Kusagawa, T. Nishirake, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1681, 1963; 38, 313, 1965.
  4. В. А. Бендерский, И. Б. Шевченко, Л. А. Блюменфельд, Оптика и спектроскопия, 16, 467, 1964.
  5. А. И. Маклаков, Диссертация, 1971.
  6. М. М. Мелекия, Физика твердого тела, 10, 858, 1968.
  7. K. R. Easvagap, R. Srinivasan, Indian of Pure. Appl. Phys., 5, 290, 1966.
- 

## О ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ НЕКОТОРЫХ АРИЛСОДЕРЖАЩИХ СИЛОКСАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

*E. A. Голдовский, Л. А. Коротких, А. С. Кузьминский,  
Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Е. Г. Каган*

Известно, что замещение в полиорганосилоксанах метильных боковых групп на фенильные, а также включение в основную цепь силфенилен- и силидифениленоксидсилоксановых звеньев повышает термоокислительную стабильность указанных полимеров [1, 2]. В настоящей работе приведены данные по термоокислительной стабильности новых типов диорганосилоксановых каучукоподобных полимеров с ароматическими группами. Исследовали полимеры с элементарными звеньями I–V, содержащие нафтильные и пентафтторфенильные боковые группы, перфтоторированные фениленовые и дифениленоксидные группы в основной цепи и проводили сравнение ингибирующей способности фенильных групп, входящих в состав метилфенил- и дифенилсилоксановых звеньев:



Полимеры переосаждали спиртом из растворов в толуоле;  $[\eta] = 1,0 - 1,5 \text{ дL/g}$  (толуол, 25°).

Опыты проводили на дериватографе в токе кислорода при скорости подъема температуры 2,5 град/мин [2].

Ниже приведены температуры начала тепловыделения и 10%-ной потери веса изучаемых полимеров

Полимер	I	II*	III	IV*	V
Температура начала выделения тепла по ДТА, °C	260	322	295	305	290
Температура 10%-ной потери веса, °C	326	475	350	437	342

Как видно из этих данных и рис. 1, все исследованные ароматические группы сдвигают в сторону более высоких температур выбранные

\* Взяты для сравнения из [2].

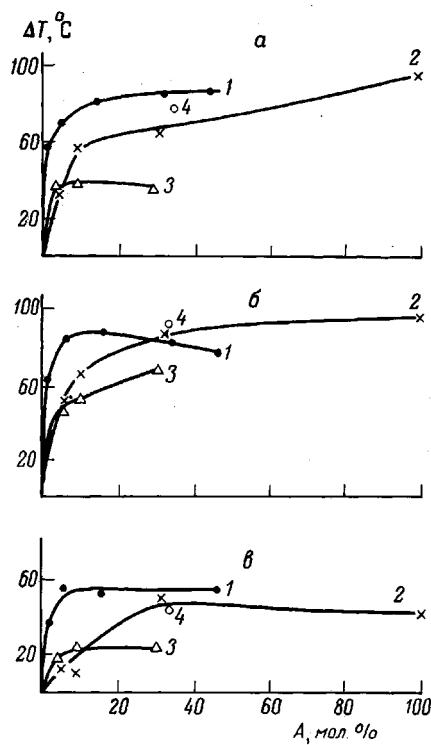


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации арилметилсилоксановых звеньев различного типа на термоокислильную стабильность диметиларилметилсилоксанового каучука:

*a* — начало заметного тепловыделения по ДТА; *b* — первый максимум на кривой ДТА; *c* — 10%-ная потеря веса; 1 — нафтилметилсилоксановые; 2 — фенилметилсилоксановые; 3 — пентафторфенилметилсилоксановые; 4 — дифенилсилоксановые звенья. А — концентрация арилсилоксановых звеньев;  $\Delta T$  — разность температур соответствующих эффектов для изучаемых каучуков и каучука СКТ

Рис. 2. Кинетика образования формальдегида при окислении в кислороде диметилфенилметил- и диметилдифенилсилоксановых со- полимеров при 300°

Содержание фенилметилсилоксановых звеньев 4,3 (1); 9,3 (2); 31,6 (3); дифенилсилоксановых — 1,9 (4); 3,9 (5); 12,7 мол.% (6); СКТ (7)

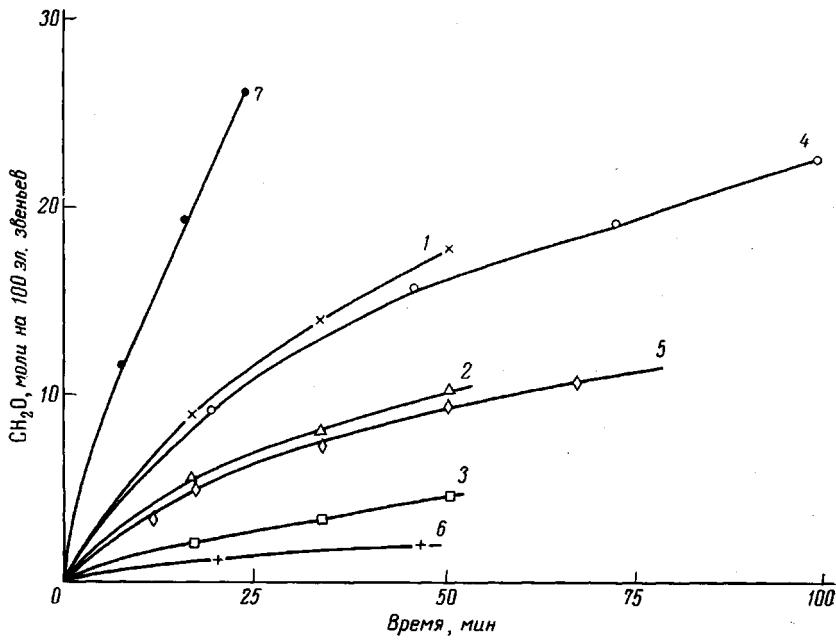


Рис. 2

характерные точки на термограммах и, следовательно, ингибируют окисление метильных боковых групп и замедляют процесс разрушения главной цепи, который инициируется окислением [3].

Повышение термоокислительной стабильности с увеличением концентрации ароматических групп происходит наиболее быстро при малых содержаниях соответствующих звеньев (до 5–10 мол. %). В этой области концентраций, судя по температуре начала выделения тепла, наибольшей ингибирующей способностью обладают нафтильные группы. Замещение в силариленсилоксановых полимерах водорода у атомов углерода ароматического кольца на фтор приводит к уменьшению стабильности полимера. По количеству образующегося формальдегида (основной углеродсодержащий продукт) \* (рис. 2) одно дифенилсилоксановое звено ориентировано равнозначно по ингибирующей способности двум метилфенилсилоксановым звеньям (по крайней мере, в области малых концентраций).

Ингибирующее действие рассмотренных ароматических групп в силоксанах, по-видимому, имеет ту же природу, что и в случае карбоцепных соединений со значительной системой сопряжения, которые обрывают кинетическую цепь окисления в результате образования π-комплекса со свободными радикалами. Так, из исследованных групп наибольшей ингибирующей способностью обладают нафтильные группы, характеризующиеся более развитой системой сопряжения. В связи с тем, что фенильные группы в силоксанах, по-видимому, характеризуются сравнительно небольшой степенью сопряжения (хотя и большей, чем бензол [4]), они проявляют при малых концентрациях сравнительно слабый ингибирующий эффект. Интересно отметить, что даже при малых содержаниях фенильных групп не наблюдается увеличения скорости окисления по истечении определенного времени (рис. 2), т. е. израсходования ингибирующих групп.

При рассмотрении изложенных выше данных с практической точки зрения следует иметь в виду, что способность эластомера сохранять свои технически важные свойства при высоких температурах определяется не только термоокислительной стабильностью исходного полимера, но и рядом других факторов, требующих специального анализа.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
24 VI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Е. А. Г о л д о в с к и й, А. С. К у зь ми н с к и й, Т. Е. Г о р о х о в а, С. Б. Д о л г о -  
п л о с к, Кремнийорганические соединения. Труды совещания, вып. IV,  
НИИТЭХим, 1966, стр. 18.
3. А. С. К у зь ми н с к и й, Е. А. Г о л д о в с к и й, Докл. АН СССР, 149, 606, 1963.
4. С. М. Б е й л и н, Диссертация, 1966.

\* Определяли хроматографически.