

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962.
2. Р. Н. Милс, Ф. Льюис, Силиконы, «Химия», 1964.
3. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Высокомолек. соед., 3, 1054, 1961; Докл. АН СССР, 149, 600, 1963.
4. С. М. Межиковский, Р. М. Асеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1416, 1973.
5. Т. Н. Балышкова, В. В. Родз, Успехи химии, 38, 662, 1969.
6. К. А. Андрианов, В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, С. Е. Якушкина, Высокомолек. соед., А11, 2030, 1969.
7. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1958; 37, 425, 1959.
8. Ф. А. Галил-Оглы, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 13, 28, 1968.
9. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
10. Р. М. Асеева, А. А. Берлин, С. М. Межиковский, Международная конференция по превращениям в полимерах, Братислава, 1971.
11. Р. М. Асеева, С. М. Межиковский, А. А. Холодовская, О. Г. Сельская, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А15, 1868, 1973.
12. А. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38, 1970.
13. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Докл. АН СССР, 160, 125, 1965.

УДК 541.64:536.4:543.422.4

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА С ПОМОЩЬЮ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕВЫХ ГРУПП МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*В. И. Диндайн, Л. В. Гончаров, И. С. Филатов,  
Б. И. Юдин*

Известно, что блокировка концевых OH-групп в макромолекулах полифениленоксида (ПФО) (алкилированием, ацетилированием и т. д.) способствует повышению термостойкости ПФО [1].

Поэтому применение методов, позволяющих количественно оценивать концентрацию концевых OH-групп в ходе термоокислительной деструкции ПФО, представляет интерес для понимания механизма термоокислительных реакций.

ПФО синтезировали по методике [2]; молекулярный вес его, определенный вискозиметрически [3], составлял 12 000—20 000. Блокировку концевых групп осуществляли ацетилированием при реакции с уксусным ангидридом [4].

Для получения ИК-спектров полимер растворяли в  $\text{CCl}_4$  (концентрация ПФО в растворе 0,84 вес. %, толщина кюветы 20  $\text{мм}$ ). При этих условиях в ИК-спектре непрогретого на воздухе ПФО наблюдается узкая полоса поглощения валентных колебаний концевых (фенольных) OH-групп при  $3615 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, кривая 1); в ацетилированном полимере эта полоса отсутствует (кривая 3). При прогреве порошка ПФО на воздухе интенсивность этой полосы возрастает, что указывает на возникновение новых концевых OH-групп в ходе термоокислительной деструкции полимера.

Как видно из рис. 2, прогрев на воздухе ацетилированного ПФО при  $200^\circ$  сопровождается значительно меньшим ростом концентрации концевых OH-групп и характеристической вязкости бензольного раствора поли-

мера по сравнению с неацетилированным ПФО. Этот результат согласуется с принятым представлением об активации процесса термоокислительной деструкции концевыми группами. При прогреве ПФО в вакууме вплоть до 250° заметного изменения характеристической вязкости и числа концевых

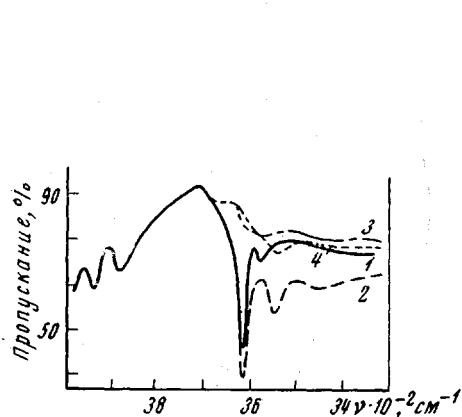


Рис. 1

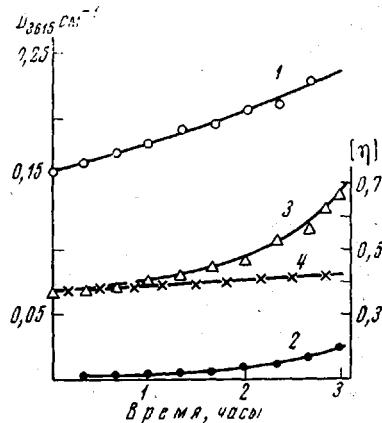


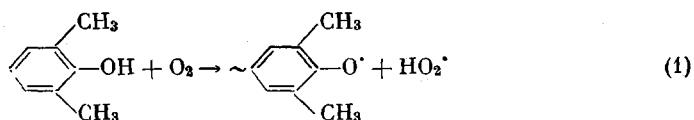
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры растворов ПФО в  $\text{CCl}_4$ :

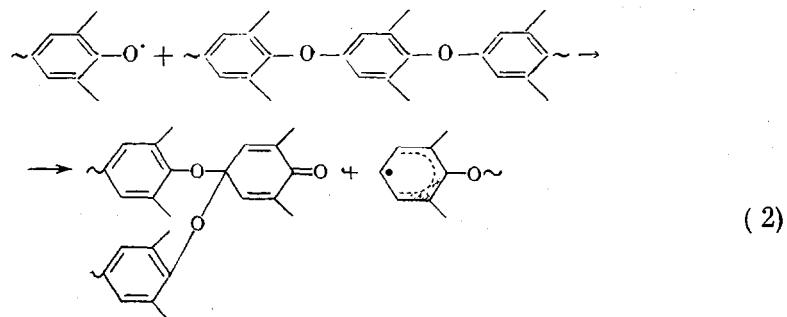
*1* — исходный полимер, *2* — после прогрева порошка на воздухе при 200° в течение 90 мин., *3* — ацетилированный полимер до термообработки, *4* — то же после прогрева на воздухе при 200° в течение 2 час.

Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы при  $3615 \text{ см}^{-1}$  (1, 2) и характеристической вязкости (3, 4) исходного (1, 3) и ацетилированного порошков ПФО (2, 4), прогретых на воздухе при  $200^\circ$ , от времени прогревания

групп не наблюдается. Следовательно, активация процесса термоокислительной деструкции ПФО возможна только после предварительного окисления концевых групп кислородом, по-видимому, до концевых 2,6-диметилфеноксильных радикалов.



При отрыве феноксильным радикалом атома водорода от соседней  $\text{CH}_3$ -группы полимерной цепи снова возникнет концевая  $\text{OH}$ -группа. Однако для объяснения роста концентрации концевых групп при прогреве ПФО на воздухе часть феноксильных радикалов должна активировать разрыв полимерной цепи. Можно принять следующую схему такой активации, используя существующее в настоящее время представление о вступлении феноксильного радикала в кетальную группировку [5]:



При разрыве одной из эфирных связей кетальной группировки образуются уже два феноксильных радикала, что может привести к возникновению дополнительной концевой OH-группы. Радикальные продукты реакций (1) и (2) инициируют сшивку и окисление CH<sub>3</sub>-групп полимера по обычным схемам цепных окислительных реакций, приведенным в работе [6].

О накоплении карбоксильных групп в результате окислительных реакций можно судить по росту интенсивности полосы поглощения при 3560 см<sup>-1</sup> (рис. 1, кривая 2), расположенной в области поглощения этих групп [7].

Приведенные экспериментальные данные показывают, что концевые группы макромолекул ПФО как при низких, так и при высоких температурах являются в основном фенольными OH-группами. Это противоречит предположению, что концевые OH-группы ПФО отсутствуют [8]; при 175–300° почти все концевые группы представляют собой феноксильные радикалы [9].

Известно, что 2,6-диметилфеноксильные радикалы обладают характерным спектром ЭПР и легко могут образовываться при облучении пленки ПФО УФ-светом [10]. Полученные таким образом феноксильные радикалы обладают высокой химической активностью при термоокислительной деструкции ПФО: спектр ЭПР этих радикалов исчезает в течение нескольких секунд уже при 130°. Поэтому хотя часть концевых OH-групп при высоких температурах действительно окисляется до феноксильных радикалов, концентрация этих радикалов в процессе термоокислительной деструкции ПФО должна быть незначительной.

Научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
17 I 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Копылов, Успехи химии, 39, 471, 1970.
2. Авт. свид. СССР 214801, 1967; Бюлл. изобретений, 1969, № 30.
3. G. D. Staffin, C. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., 82, 3632, 1960.
4. Пат. США 3375228, 1968.
5. G. D. Cooper, A. Katchman, Addition and Condensation Polymer Process, 1969, p. 660.
6. P. G. Kelleher, L. B. Jassie, B. D. Gesner, J. Appl. Polymer Sci., 10, 843, 1966.
7. Л. Беллами, ИК-спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Пласт. массы, 1969, № 2, 14.
9. В. В. Копылов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А10, 1794, 1968.
10. M. R. Symons, J. K. Jandell, J. Chem. Soc., A, 1970, 1995.

УДК 541.64:543.872:546.56

## О ДВОЙСТВЕННОМ ХАРАКТЕРЕ ДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ 1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА

*К. Б. Шиотровский, В. Ф. Смирнова*

Известно, что соединения меди проявляют двойственный характер при действии на цепные процессы, протекающие по радикальному механизму. В зависимости от концентрации они либо катализируют [1, 2], либо ингибируют [3] эти процессы. Однако для случая окисления карбоцепных полимеров в основном описано только катализитическое действие. С целью выяснения вопроса, могут ли соединения меди проявлять двойственный характер в процессе окисления 1,4-полибутадиена, было проведено данное исследование.