

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

## СОЕДИНЕНИЯ

1974

№ 9

УДК 541.64:547.567

### О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ 7, 7', 8, 8'-ТЕТРАЦИАНХИНОДИМЕТАНА И РЯДА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

*А. И. Шерле, В. В. Кузина, Т. И. Андрианова,  
Р. М. Асеева, С. М. Межиковский, Е. Ф. Разводовский,  
О. Г. Сельская, А. А. Берлин*

Получены простые и комплексные ион-радикальные соли тетрацианхинодиметана и ряда азотсодержащих полимеров – представителей трех классов полимеров: с насыщенной основной цепью, с системой сопряжения и атомом азота в основной цепи. Прослежено влияние поликатиона и специфической роли ион-радикальной структуры на физико-химические свойства названных солей. Проведено изучение катализитической и ингибирующей активности полученных солей в реакциях окисления кумола и термоокислительной деструкции полиорганосилоксанов.

Специфические электрические [1], магнитные [2], оптические [3] и другие свойства ион-радикальных солей тетрацианхинодиметана (ТЦХМ) и низкомолекулярных соединений широко известны.

Получение аналогичным образом построенных полимерных систем представляет особый интерес, так как позволяет сочетать в одной молекуле ценные специфические свойства (например, электрические, магнитные и др.) низкомолекулярных ион-радикальных солей с преимуществами, предоставляемыми полимерным катионом. Наличие полимерной компоненты дает возможность более широко варьировать состав ион-радикальных солей, получать их в виде пленок и волокон.

В отличие от низкомолекулярных полимерных соли ТЦХМ изучены недостаточно. Описанные методы синтеза применимы только для хорошо растворимых систем, а исследование свойств ограничено изучением электрических параметров, что весьма односторонне характеризует эти необычные полимерные соединения.

В связи с вышеизложенным представлялось необходимым: 1) разработать прямой способ получения простых и комплексных ион-радикальных солей из исходного полимера, минуя промежуточные стадии, что дало бы возможность значительно расширить круг исследуемых объектов; 2) исследовать устойчивость солей к воздействию кислорода воздуха и высоких температур и 3) наряду с детальным изучением электрических свойств [4] выявить активность полимерных солей в различных окислительных реакциях с тем, чтобы в дальнейшем сопоставить эти данные с практическими характеристиками и расширить пути практического использования таких полимеров.

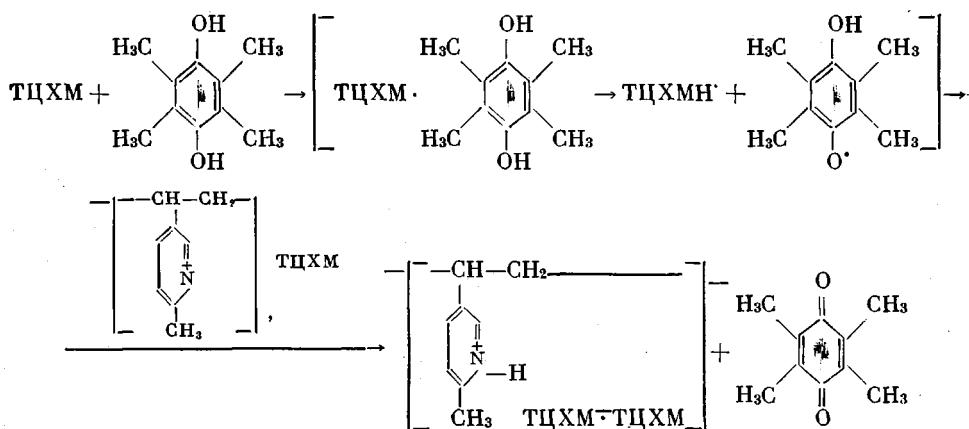
В качестве объектов исследования были выбраны соли различных азотсодержащих полимеров, отличающиеся химической структурой элементарного звена. Были синтезированы полимеры с системой сопряжения в основной цепи – поливинилены (поли-2-метил-5-этинилпиридин (ПЭП)), по-

лимеры с насыщенными связями в основной цепи (поли-2-метил-5-винилпиридин (ПВП), поли-N-винил-3-метилпиридиний (ПНВМП)) и полимеры с четвертичными атомами азота в основной цепи, разделенными метиленовыми мостиками разной длины, так называемые ионены — производные полиметиленаминов (ПМА) и поликонидина (ПК).

Сравнительное изучение солей определенного типа и состава, но с различными поликатионами, с одной стороны, а также четвертичных, простых и комплексных ион-радикальных солей с одним и тем же катионом — с другой, давало возможность определить влияние природы поликатиона и состава солей на их физико-химические характеристики. Это позволяло, кроме того, выявить специфическую роль ион-радикальной структуры, определяющую свойства таких систем.

### Результаты и их обсуждение

**Синтез солей.** Получение ион-радикальных солей проводили трёмя различными методами. 1. С помощью трехстадийного синтеза, описанного ранее на примере ПВП, ПЭП [5, 6]. 2. Способом, предложенным в работе [7] и заключающимся в обработке четвертичной соли полимера рассчитанным количеством LiTЦХМ и ТЦХМ. 3. Одностадийным методом путем обработки исходного полимера рассчитанным количеством дурогидрохинона и ТЦХМ. Используемый в реакции дурогидрохинон способствует, по-видимому, передаче протона азоту полимера и образованию ТЦХМ<sup>+</sup>, что приводит к возникновению ион-радикальной соли. В отличие от синтезированных первыми двумя методами в молекуле соли, полученной этим способом, атом азота вместо радикала связан с водородом. Предполагаемая схема реакции следующая:



Проведение реакции третьим способом расширило круг исследуемых объектов, так как давало возможность получать даже комплексные соли в одну стадию, минуя реакции образования трудно растворимых четвертичных и простых ион-радикальных солей.

Полученные соли были охарактеризованы данными элементного анализа, ИК- и электронных спектров поглощения. По содержанию азота и серы (или галоида) в образцах рассчитывали процент алкилирования полимеров и степень завершенности реакции обмена четвертичной соли полимера с LiTЦХМ.

По данным электронных и ИК-спектров судили о составе солей. Простые ион-радикальные соли имели отношение оптических плотностей электронных спектров  $D_{420}/D_{840} < 1$ ; комплексные —  $D_{335}/D_{840} > 1$ . В ИК-спектре

последних наблюдалось расщепление полосы группы  $C=N$  на две—три полосы при 2145—2235 нм. Характеристика некоторых из синтезированных солей приведена в табл. 1.

Независимо от метода синтеза, все полученные соли представляли собой окрашенные вещества от синего до черного цвета. С увеличением содержания заряженных звеньев или ТЦХМ<sup>+</sup> в макромолекуле наблюдалось углубление окраски.

Соли растворимы в ДМФА, ДМАА, некоторые — в ацетонитриле, ацетоне и образуют пленки из этих растворителей.

**Устойчивость солей.** Ранее указывалось, что под действием акцепторов электронов, в частности кислорода воздуха, происходит разрушение ион-радикальных солей ПВП, находящихся в растворе [6]. Дальнейшие исследования показали, что все ион-радикальные соли ТЦХМ, независимо от природы поликатиона, разрушаются под влиянием кислорода. Это проявляется в уменьшении интенсивности полос электронных спектров поглощения при 840, 395 нм в случае комплексных солей и 840, 420 нм в случае простых, с одновременным появлением полосы при 485—490 нм. Скорость разложения солей различна и зависит как от состава соли, так и от природы поликатиона. Действительно, если за 89 час. простая соль ПЭП разрушается полностью, соль ПМА-6 за то же время — лишь частично (ср. кривые 3 на рис. 1, а, б). Тот факт, что в спектре комплексной соли ПЭП в течение длительного времени (19 час.) не наблюдается изменения интенсивности полосы при 840 нм, а вместо полосы при 395 нм возникает полоса при 420 нм, указывает на то, что деструкция комплексной соли идет через образование простой соли и протекает гораздо медленнее, чем последней (рис. 1, в).

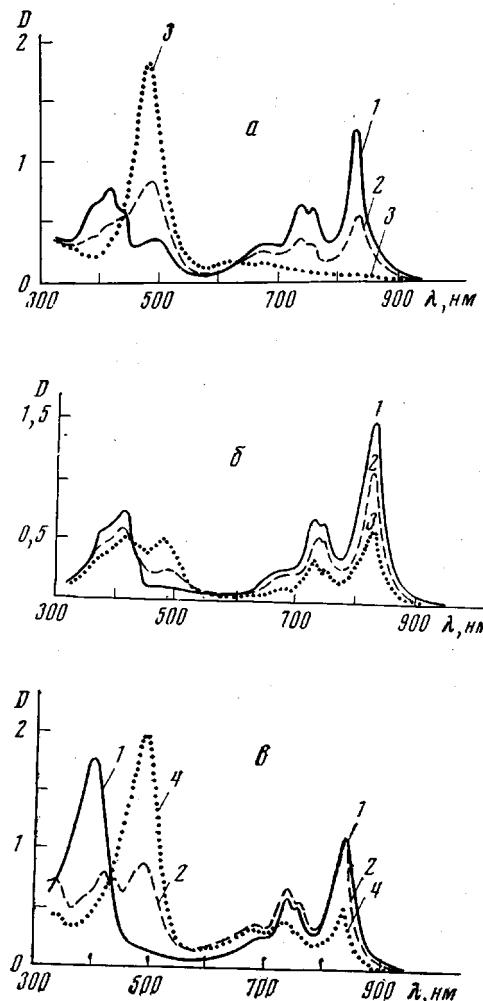


Рис. 1. Электронные спектры поглощения образцов 3 (а), 9 (б) и 5 (в) в растворе в ДМАА при времени контакта раствора с кислородом воздуха 0 (1), 19 (2), 89 (3) и 140 час. (4)

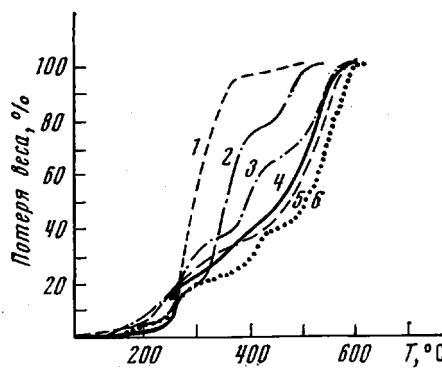


Рис. 2. Кривые ТГА четвертичных солей ПМА-6 (1), ПК (2) и образцов 16 (3), 7 (4), 9 (5) и 10 (6)

Разложение солей в растворе протекает на воздухе по очень сложному механизму, кинетические закономерности которого в настоящее время исследуются.

Реакция с кислородом воздуха, приводящая к разрушению соли, протекает и в твердой фазе, хотя, конечно, с гораздо меньшей скоростью, чем в растворе. Нагревание образцов значительно ускоряет процесс разложения. Однако при повышении температуры со скоростью 3 град/мин основные физико-химические характеристики системы сохраняются вплоть до 200–250°. В этом температурном интервале выделяются адсорбированные кислород, растворители, а также составляющие комплекса, наименее прочно между собой связанные. Последнее подтверждается тем фактом, что весовые потери солей на начальных участках кривых ТГА тем выше, чем меньше упорядоченность системы (ср. кривые 4 и 5, рис. 2).

Подъем температуры выше 200–250° вызывает деструкцию ион-радикальных солей, однако она протекает с гораздо меньшей скоростью, чем в случае соответствующих четвертичных солей (ср. кривые 1 и 5, 2 и 3, рис. 2). По-видимому, введение ТЦХМ в макромолекулу приводит к образованию дополнительных межмолекулярных связей, способствующих повышению устойчивости таких систем при нагревании на воздухе, и чем лучше упаковка системы, тем при нагревании на воздухе она устойчивее.

Активность ион-радикальных солей в окислительных реакциях. Известно, что полимеры с полупроводниками свойствами проявляют каталитическую активность в реакциях окислительно-восстановительного типа [8]. Исследование электрических свойств показало, что синтезированные соли — органические полупроводники с широким диапазоном электрических параметров [4]. В связи

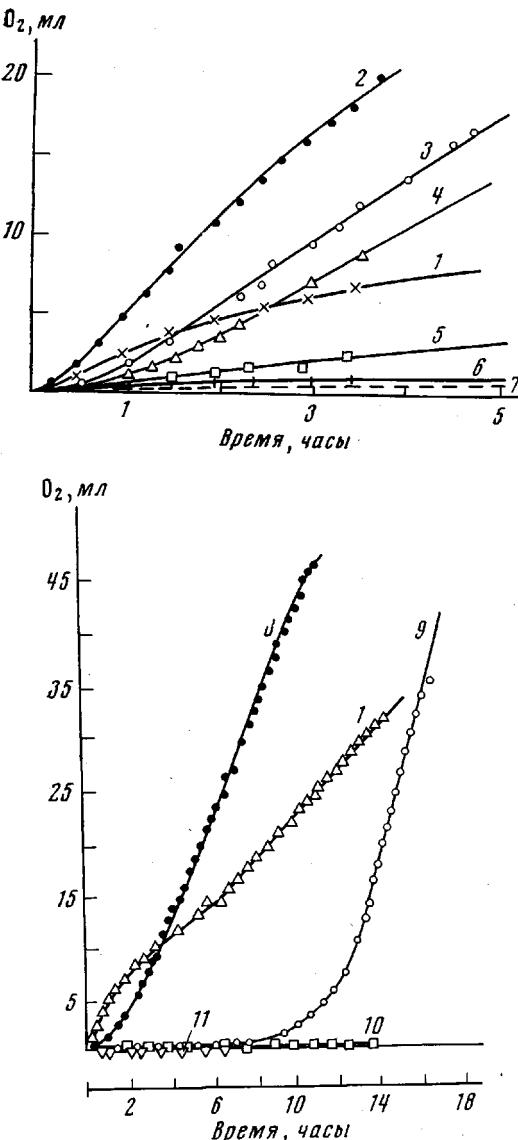


Рис. 3. Кинетические кривые процесса окисления кумала без катализатора (1) и в присутствии образцов 2 (2); 3 (3), 4 (4); K<sup>+</sup>ТЦХМ<sup>-</sup> (5); Fe<sup>2+</sup>ТЦХМ<sup>-</sup>·3H<sub>2</sub>O (6); 1 (7); 7 (8); 9 (9); 11 (10) и 8 (11)

с этим представляло интерес исследовать активность солей в некоторых окислительных реакциях. К таким реакциям, в частности, относится окисление различных органических соединений, протекающих как при высоких, так и при низких температурах.

Таблица 1

Элементный состав и некоторая характеристика синтезированных полимерных солей

Номер * полимера	№** образец	Формула звена полимерной соли	Элементный состав, % (найдено/вычислено)				$\frac{D_{420} (395)}{D_{440}}$	Полоса групп —C≡N по ИК-спектру, см <sup>-1</sup>
			C	H	N	(HAL) S		
ПЭП	1	$\text{---C=CH---}$ $\text{CH}_3 \quad \text{N}^+ \text{---CH}_3$ $\text{CH}_3 \quad \text{SO}_4\text{CH}_3$	56,61 56,83	5,89 5,44	7,02 7,17	10,10 10,17	—	—
	2	$\text{---C=CH---}$ $\text{CH}_3 \quad \text{N}^+ \text{---CH}_3$	76,27 74,27	4,41 4,74	16,50 7,11	1,30 1,30	—	2145— 2180
	3	$\text{---C=CH---}$ $\text{CH}_3 \quad \text{N}^+ \text{---CH}_3$	76,56 75,17	5,16 4,60	16,37 18,11	0,64 0,64	0,63	2145— 2180
	4	$\text{---C=CH---}$ $\text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	76,71 74,49	4,45 4,58	16,63 18,15	0,92 0,92	—	2145— 2180
	5	$\text{---C=CH---}$ $\text{CH}_3 \quad \text{N}^+ \text{---CH}_3$	73,10 73,12	2,86 2,38	24,0 24,5	—	1,53	2195— 2235
ИИМВП	6	$\text{---CH---CH}_2---$ $\text{H}_3\text{C} \quad \text{N}^+ \text{---CH}_3$ $\text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	69,81 69,07	4,82 4,73	14,47 15,43	4,36 4,36	—	—
ПМА-3	7	$\cdots (\text{CH}_2)_3 \overset{+}{\underset{\diagdown}{\text{N}}} \cdots$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	67,87 68,35	6,70 6,45	21,84 21,78	(3,41) (3,41)	0,46	2175— 2200
	8	$\cdots (\text{CH}_2)_3 \overset{+}{\underset{\diagdown}{\text{N}}} \cdots$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	67,58 67,45	6,38 5,57	21,92 22,95	(4,12) (4,00)	1,25	2170— 2200
ПМА-6	9	$\cdots (\text{CH}_2)_6 \overset{+}{\underset{\diagdown}{\text{N}}} \cdots$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	72,58 72,29	7,95 6,63	19,90 21,08	—	0,51	—
	10	$-(\text{CH}_2)_{10} \overset{+}{\underset{\diagdown}{\text{N}}} \cdots$ $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{TЦХМ}^-$	72,40 73,12	8,18 7,84	20,28 17,32	—	0,72 ***	2130— 2175

Таблица 1 (продолжение)

Шифр* полимера	Образец, №**	Формула звена полимерной соли	Элементный состав, % (найдено/вычислено)				$\frac{D_{420}}{D_{440}}$	Полоса групп —C≡N по ИК-спектру, см <sup>-1</sup>
			C	H	N	(HAL) <sub>S</sub>		
ПК	11		72,26 71,40	6,81 8,65	16,40 14,40	(4,69) (4,85)	0,82 ***	—
ПВИ	12		73,36 74,00	3,30 3,40	23,34 23,90	—	—	2195— 2235

\* Цифра при шифре полимера означает число метиленовых групп в элементарном звене полимера.

\*\* Алкилирование образца 1 составляло 62%, содержание ТЦХМ<sup>-</sup> в образцах 2, 3—52,56% соответственно и в образцах 4, 5—62%.

\*\*\* Электронные спектры поглощения снимали в ацетоне.

Было изучено влияние полученных соединений на кинетику процессов окисления кумола при 98° и окисления полиорганосилоксанов (ПОС) при повышенных температурах (300—350°). Как видно из рис. 3, наряду с ускорением реакции под действием полученных веществ наблюдается и ее ингибирование. При этом наибольшим периодом индукции характеризуются ион-радикальные соли ПК (>12,5 час.), некоторые соли ПМА (7 час.), Fe<sup>++</sup> (Tz XM<sup>-</sup>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (>4,5 часа). Активность полимерных солей в этом процессе зависит не только от химической природы поликатиона, но и от количества ТЦХМ<sup>-</sup> и ТЦХМ, приходящихся на одно звено полимера. Так, если простая соль ПМА-3 катализирует реакцию после небольшого периода индукции, то комплексная соль ингибирует ее в течение более 6 час.; в то же время простая соль ПМА-6 имеет период индукции, превышающей 9 час. (рис. 3).

Небольшие изменения в составе простой соли ПЭП оказывают значительное влияние на ее активность. В то время как незаряженный полимер, его четвертичная, а также ион-радикальные соли с высоким и низким содержанием ТЦХМ ингибируют реакцию, соли, содержащие от 40 до 60% ТЦХМ, катализируют процесс. Как видно из рис. 3, оптимальную катализическую активность обнаруживают соли с равным соотношением заряженных (Tz XM<sup>-</sup>) и незаряженных звеньев в макромолекуле. Селективность всех полимерных солей в изучаемой реакции составляет 100%.

Более сложная картина наблюдается при исследовании реакции высокотемпературного окисления ПОС.

Следует отметить, что процесс высокотемпературного окислительного старения ПОС осуществляется по сложному механизму и включает реакции окисления углеводородных заместителей, разрыва силоксановых связей, структурирования за счет спшивания цепей. Полагают, что разрыв силоксановых связей эластомера может протекать по гетеролитическому механизму [9] или через образование переходного четырехцентрового комплекса, облегчающего электронное перераспределение и разрыв связи —Si—O—Si— [10].

Вещества, обладающие донорно-акцепторными свойствами, способны взаимодействовать с активными центрами деполимеризации силоксановых

эластомеров, образуя стабильные комплексы, что положено в основу одного из направлений стабилизации ПОС [11]. Можно было ожидать, что полученные нами соединения будут оказывать влияние не только на реакции окисления углеводородных радикалов ПОС, но и на развитие процесса деполимеризации.

Действительно, при нагревании ПОС в вакууме в присутствии некоторых ион-радикальных солей, например хинолиния, ПЭП (рис. 4, а) и некоторых других, наблюдается значительный сдвиг начала разложения эластомеров в область более высоких температур. Стабилизация, по-видимому, связана с образованием стабильных донорно-акцепторных комплексов ион-радикальных солей или их составляющих с активными центрами деполимеризации ПОС. При введении наполнителя в систему эффект стабилизации усиливается. Стабилизированные ион-радикальными солями образцы ПОС сохраняют эластичность при 300—350° более длительное время по сравнению с контрольными.

В присутствии кислорода воздуха процесс деструкции ПОС интенсифицируется. В этом случае функции стабилизирующих добавок усложняются:

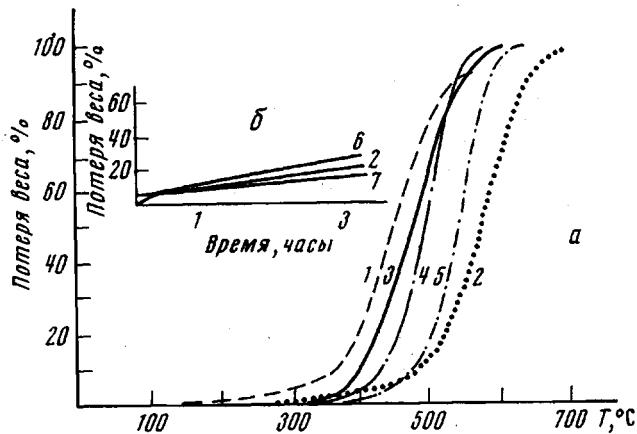


Рис. 4. Весовые потери при нагревании ПОС марки СКТВ в вакууме (а) и на воздухе при 350° (б) с добавками 0 (1), 50 вес. ч. наполнителя (2), 3 вес. ч. комплексной соли хинолиния (3), 3 вес. ч. образца 4 (4), 3 вес. ч. образца 4+50 вес. ч. наполнителя (5), 1 вес. ч. образца 7+50 вес. ч. наполнителя (6) и 1 вес. ч. образца 8 (7)

наряду с подавлением гетеролитического распада полимеров наблюдается торможение процесса окисления углеводородных радикалов. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности и смещение положения экзо-пика, характеризующего окисление органических радикалов полимера, в область более высоких температур (табл. 2).

Интересно, что если для исходных незаряженных полимеров ингибирующая активность в реакциях окисления названных эластомеров связана с наличием сопряжения в основной цепи (ПЭП в отличие от ПВП тормозит распад ПОС, а четвертичные соли не только не тормозят, но даже ее катализируют), для проявления положительного эффекта стабилизации ион-радикальными солями ТЦХМ наличие сопряжения в основной цепи не обязательно. Действительно, ион-радикальные соли полимеров \*, не содержащие систему сопряженных двойных связей в основной цепи (ПВП, ПМА, ПНМВП), являются эффективными стабилизаторами термоокислительной деструкции изучаемых эластомеров.

Как видно из данных табл. 2 и рис. 4, а, многие из исследуемых нами ион-радикальных солей, в том числе соли хинолиния, ПЭП, ПМА, не толь-

\* Из опробованных нами низкомолекулярных солей соли Li, Na, K не тормозили процесса термоокислительного старения ПОС.

Таблица 2

## Влияние ион-радикальных солей на термоокислительное старение ПОС

Добавка к стандартной смеси *, 1 вес. ч.	Нагревание со скоростью 3 град./мин		Потери за 3 часа старения при 350°, вес. %	Характеристика образца после старения в изотермических условиях
	температура начала интенсивного разложения, °C	интервал экзо-пика, характеризующего окисление органических радикалов, °C		
—	355	350—372	23	Твердый стеклообразный порошок
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ** (промышленная рецептура)	355	360—380	12	Покрытый хрупкой жесткой пленкой, испещренной трещинами
Образец 6 Комплексная соль ПНМВП	365 360	350—400 350—420	7 8	Мягкий, эластичный Мягкий, эластичный
Образец 1	350	350—370	25	Стеклообразный порошок
Образец 4	368	360—395	9	Эластичный
Образец 9	362	—	20	Хрупкий
Образец 8 K <sup>+</sup> TЦХM <sup>+</sup>	368—370 350	370—452 350—370	— 23	Эластичный Стеклообразный порошок
Комплексная соль хинолиния	363	360—400	7	Эластичный

\* Стандартная смесь состоит из 100 вес. ч. каучука СКТВ и 50 вес. ч. белой сажи У-333.  
 \*\* Добавка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 3 вес. ч.

ко не уступают промышленному стабилизатору Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но по некоторым показателям даже превосходят его. При этом эффективность их действия зависит как от химической природы катиона, так и от состава соли (табл. 2, рис. 4).

Итак, полученные результаты показывают, что основные физические и физико-химические свойства ион-радикальных солей зависят как от природы поликатиона, так от природы и состава соли. Катион заряженными атомами азота ориентирует молекулы ТЦХМ, задает расстояние между ними и создает ближний порядок в системе. Соответствующим образом уложенные стопки ТЦХМ<sup>+</sup> и ТЦХМ вместе с заряженными атомами азота поликатиона создают дополнительную самостоятельную цепь чередующихся положительных и отрицательных зарядов. Благодаря сильному перекрыванию π-орбиталей молекул ТЦХМ эта цепь определяет свойства всей системы в целом. Такая цепь независимо от химической структуры катиона придает солям сходство с полимерами, обладающими развитой системой сопряженных связей. Как и полимерные, низкомолекулярные ион-радикальные соли, обладающие протяженной системой стопок ТЦХМ<sup>+</sup>—ТЦХМ, уложенных в определенный порядок, в этом смысле также должны проявлять многие черты, присущие полисопряженным системам.

Таким образом, физические и физико-химические свойства ион-радикальных солей зависят как от природы катиона, задающего определенный порядок в стопках ТЦХМ, так и от количества ТЦХМ<sup>+</sup> (ТЦХМ), образующих самостоятельную цепь чередующихся зарядов и определяющую основные характеристики системы.

## Экспериментальная часть

Четвертичные соли ПЭП ( $M=10^3$ ) и ПВП ( $M=10^6$ ) получали по [5, 6], ПМА ( $M=10^4$ ) — по [15], ПН ( $M=10^4$ ) — по [12], ПНМВП — по [13].

Простая соль ПНМВП и ТЦХМ. К раствору 0,0015M ПНМВП в 20 мл абсолютного спирта приливали при перемешивании в токе аргона раствор 0,0015 M Li TЦХМ в

50 мл абсолютного спирта. После 2 час. выстаивания выпавший осадок отделяли, промывали абсолютным спиртом и эфиrom и высушивали в вакууме. Выход продукта 87%.

Аналогичным образом получали простые соли ПЭП и ПВП.

**Комплексные ион-радикальные соли** получали обработкой простых солей ТХЦМ в растворе ацетонитрила [5], а также при тщательном перемешивании компонентов в вибромельнице [14].

**Комплексная соль ПЭП.** Растворы полимера, ТХЦМ и дурогидрохинона в мольном соотношении 2:4:1 смешивали и кипятили в течение 15 мин. в токе аргона. По окончании нагревания смесь оставляли на ночь под аргоном, затем удаляли растворитель, а полученный продукт тщательно отмывали от следов исходных компонентов и дурохинона последовательно петролейным эфиrom и бензолом. Выход соли 95%, дурохинона 95–98% от теории.

**Комплексные соли ПМА.** К кипящему раствору четвертичной соли ПМА в метаноле приливали кипящую смесь эквивалентного количества Li TЦХМ, растворенного в абсолютном спирте и 5, 10 или 30 вес.% ТЦХМ, предварительно растворенного в ацетонитриле. Смесь кипятили 15 мин. и оставляли на ночь под аргоном. Выпавший осадок отделяли, промывали холодным метанолом, абсолютным спиртом и эфиrom. Выход соли 88%.

Электронные спектры поглощения растворов исследуемых солей снимали на спектрофотометре СФ-4А в квадратных кюветах толщиной 1 см. В качестве растворителей использовали ацетонитрил, DMAA, DMFA, предварительно высущенные и очищенные. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 на образцах, таблетированных с КBr в соотношении 1:400.

Термостабильность ион-радикальных солей определяли методом ТГА на автоматических термовесах АТВ-2 (на воздухе) и ВТВ-1 (в вакууме) со скоростью подъема температуры 3 град/мин и в некоторых случаях — в изотермических условиях. Навеска соли составляла 50–70 мг.

Окисление кумола кислородом проводили в жидкой фазе без растворителя при 80° в реакторе, термостатированном по методу Геплера, при интенсивном встряхивании с частотой около 500 встряхиваний в минуту. Во всех опытах количество катализатора в кумоле составляло 8,3 г на 1 л кумола. Скорость реакции оценивали по количеству поглощенного кислорода в единицу времени, селективность — по отношению кислорода, израсходованного на образование гидроперекиси кумола, к общему количеству поглощенного кислорода.

Изучение ингибирующей активности ион-радикальных солей в процессах термоокислительного старения силоксановых эластомеров марки СКТВ проводили следующим образом. На микровальцах типа МВ-П разработки ИХФ АН СССР при комнатной температуре смешивали 100 вес. ч. полиорганосилоксанового каучука СКТВ с 50 вес. ч. наполнителя — белой сажи У-333 и 1–3 вес. ч. ион-радикальных солей. Смесь испытывали на устойчивость к термоокислительному старению при 350° на автоматических термовесах АТВ-2, либо при нагревании со скоростью 3 град/мин на дериватографе «МОМ». В аналогичных условиях для сравнения испытывали образцы каучука без добавок и с добавкой промышленного стабилизатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
9 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. O. H. LeBlanc, J. Chem. Phys., 42, 4307, 1965.
2. Э. Б. Ягубский, М. Л. Хидекель, И. Ф. Шеголев, Л. И. Буравов, Р. Б. Любовский, В. Б. Стрюков, Ж. общ. химии, 38, 992, 1968.
3. Р. М. Власова, А. И. Гутман, М. Л. Фрейдин, А. А. Берлин, В. В. Кузина, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 2601; Р. М. Власова, А. И. Гутман, М. Л. Фрейдин, А. А. Берлин, В. В. Кузина, А. И. Шерле, М. И. Черкашин, А. Н. Чегирь, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1821.
4. А. А. Дулов, А. И. Шерле, Е. Ф. Разводовский, В. В. Кузина, Л. А. Абрамова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б16, 83, 1974.
5. J. H. Lupinski, K. D. Kopple, J. J. Hertz, J. Polymer Sci., C16, 1561, 1967.
6. А. А. Берлин, Г. Е. Заиков, В. В. Кузина, Н. А. Маркова, В. И. Петровская, А. И. Шерле, Высокомолек. соед., А15, 527, 1973.
7. A. Rembaum, A. M. Hertmann, F. E. Stewart, F. Gutmann, J. Phys. Chem., 73, 513, 1969.
8. С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Ж. физ. химии, 152, 1331, 1968.
9. C. W. Lewis, J. Polymer Sci., 33, 153, 1959; 37, 425, 1959.
10. T. H. Thomas, T. C. Kendrick, J. Polymer Sci., 7, A-2, 537, 1969.
11. M. Kiscera, J. Lanikova, J. Polymer Sci., 53, 301, 311, 1961; 54, 375, 1961; 59, 79, 1962.
12. Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, А. А. Берлин, А. Т. Пономаренко, Докл. АН СССР, 198, 894, 1971.
13. J. L. R. Williams, D. B. Borden, Makromolek. Chem., 73, 203, 1964.
14. А. А. Берлин, А. И. Шерле, В. В. Кузина, А. А. Дулов, Авт. свид. 280834, Бюлл. изобретений, 1970, № 28.
15. Е. Ф. Разводовский, А. В. Некрасов, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А13, 1980, 1971.