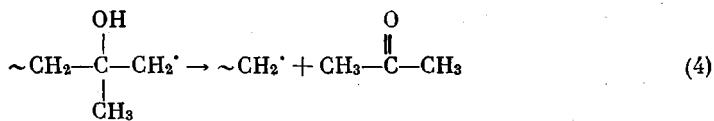


содержащих гидроксильные группы, образовавшиеся при разложении гидроперекисей



Для объяснения образования ацетона из изолированной гидроперекисной группы надо принять, что распад такой группы сопровождается рядом последовательных радикальных реакций в соседних звеньях той же макромолекулы. Последним актом в этом ряду может быть реакция, аналогичная реакции (4). При распаде гидроперекисных групп свободные радикалы образуются парами и с большой вероятностью могут гибнуть путем рекомбинации или диспропорционирования. Рост скорости образования ацетона с P_{O_2} , свидетельствует о том, что участие кислорода препятствует процессам гибели этих радикалов.

Таким образом подтвержден вывод о зависимости выхода свободных радикалов при распаде «обычной» и пост-радиационной гидроперекиси ПП от P_{O_2} , и показано, что значительная часть летучих продуктов окисления ПП образуется путем цепного распада гидроперекисных групп непосредственно после их образования.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. W. Chien, E. J. Vandenberg, H. Jabloner, J. Polymer Sci., 6, A-1, 381, 1968.
2. Н. В. Золотова, Е. Т. Денисов, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3311, 1971.
3. В. С. Пудов, Высокомолек. соед., Б14, 714, 1972.
4. F. Mayo, Polymer Letters, 10, 921, 1972.
5. N. T. Notley, Trans. Faraday Soc., 58, 66, 1962.
6. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
7. W. Heinen, J. Polymer Sci., 38, 545, 1959.
8. Т. В. Монахова, Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., Б16, 91, 1974.
9. Dale E. Van Sickle, J. Polymer Sci., 10, A-1, 355, 1972.
10. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, 10, 435, 1969.
11. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 2, 918, 1962.

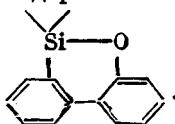
УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С СИЛОКСАРОФЕНАНТРЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

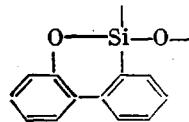
Ю. А. Южелевский, Т. В. Курлова, Т. И. Лежен,
Е. А. Годовский

Известно [1, 2], что силоксановые полимеры с фенильными группами у атомов кремния обладают повышенной термоокислительной стабильностью, которая, по-видимому, обусловлена влиянием ароматических групп, ингибирующих радикальные реакции окисления. В этой связи представляло интерес синтезировать и изучить свойства силоксановых полимеров, содержащих ароматические группы с более развитой системой сопряжения, чем фенильные группы.

В настоящей работе синтезированы диметилсилоксановые полимеры с содержанием от 10 до 30 мол.% силоксарофенантреновых групп



В качестве исходных соединений были использованы продукты согидролиза диметилдихлорсилана (ДДС) и 9,10-дигидро-10,10-дихлор-9-окса-10-силафенантрена (ДХСФ), а также описанные нами ранее [3] циклосилоксаны CD_3 и C_2D_4 , где D – диметилсилоксановое звено и C – звено



Циклосилоксан CD_3 под действием 0,002 моль/л полиметил-(фенил)силоксандиолята натрия (ДСН) при 120° полимеризуется в ~300 раз быстрее, чем D_4

Циклосилоксан	CD_3	CD_3	CD_3	CD_3	D_4
$T, ^\circ\text{C}$	90	100	110	120	120
$k \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	2,72	4,78	13,6	24,2	0,07

Маловероятно, что такое большое ускорение полимеризации CD_3 , по сравнению с D_4 , обусловливается только π -эффектом ароматических групп феноксифенильной группировки кремнеуглеродного цикла, в который входит атом кремния, атакуемый активным центром катализатора. Известно [4], что скорость полимеризации 1,1-дифенил-3,3,5,5,7,7-гексаметилциклотетрасилоксана лишь в девять раз больше скорости полимеризации D_4 . Можно было полагать, что высокая скорость полимеризации CD_3 связана с напряженностью силоксанового цикла. Однако тепловой эффект полимеризации CD_3 , определенный по методике [5], оказался равным нулю. Энергия активации полимеризации CD_3 (21,8 ккал/моль) несколько выше энергии активации анионной полимеризации D_4 (19,6 ккал/моль [6]). По-видимому, такое большое ускорение полимеризации CD_3 можно объяснить только влиянием структуры циклосилоксана на энтропию активации. Так как атакуемый активным центром катализатора атом кремния в CD_3 одновременно входит в силоксановый цикл и в гетероциклическую группировку, можно полагать, что при образовании переходного комплекса с пентакоординационным атомом кремния понижение энтропии в случае CD_3 будет значительно меньше, чем в случае D_4 , что и проявляется в более медленной полимеризации последнего по сравнению с CD_3 .

Зависимость температуры стеклования полимеров с силоксарофенантреновыми группами и их ближайших аналогов – полимеров с дифенилсилоксановыми звеньями от содержания в полимерной цепи силоксановых звеньев с ароматическими группами (рис. 1) носит линейный характер и может быть описана уравнением

$$T_c = (Kc - 120) \pm 5^\circ,$$

где c – содержание звеньев с ароматическими группами, K – константа (для полимера с дифенилсилоксановыми звеньями $K=2,0$, для полимера с силоксарофенантреновыми группами $K=2,55$).

По термостойкости силоксарофенантреновый полимер превосходит диметилсилоксановый (рис. 2 и таблица).

При 300° в токе кислорода количество выделившегося формальдегида (основного продукта окисления) в случае полимера, содержащего 10 мол.% силоксарофенантреновых группировок, и полимера, содержащего 12,7 мол.% дифенилсилоксановых звеньев, почти одинаково и во много раз меньше, чем при нагревании диметилсилоксанового гомополимера.

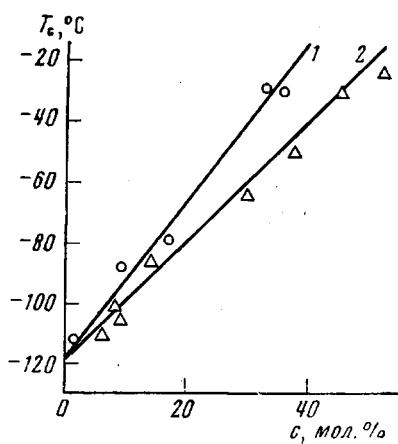


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость температуры стеклования полимеров от содержания силоксарофенантреновых (1) и дифенилсиликсановых звеньев (2)

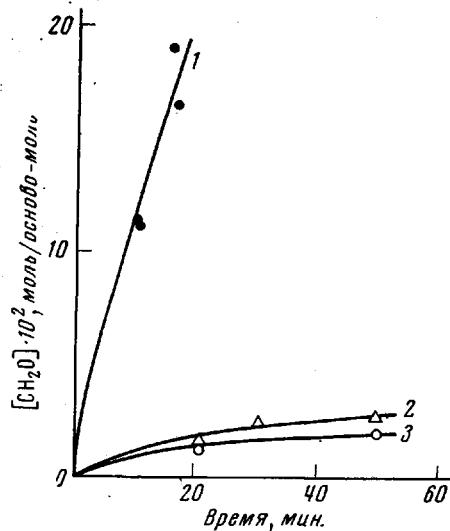


Рис. 2

Рис. 2. Термоокислительная стабильность силоксановых каучуков по количеству образовавшегося формальдегида:

1 — диметилсиликсановый, 2 — 10,0 мол.% силоксарофенантреновых звеньев, 3 — 12,7 мол.% дифенилсиликсановых звеньев

По данным ДТА температура начала заметного окисления полимеров, содержащих 10—30 мол.% силоксарофенантреновых групп (в кислороде), на ~80° выше, чем диметилсиликсанового полимера, и мало зависит в исследованном интервале от концентрации групп (таблица). Данные ТГА

Термоокислительная стабильность кремнийорганических полимеров

Полимер	Содержание силоксарофенантреновых групп, мол. %	Температура, °С	
		начала заметного окисления *	потери 10% веса
Диметилсиликсановый	—	260	326
Силоксарофенантреновый	10,0	337	331
То же	17,0	336	345
»	30	342	351

* По данным ДТА в кислороде, скорость нагревания 2,5 град/мин.

(в кислороде) свидетельствуют о том, что введение 10 мол.% силоксарофенантреновых звеньев в диметилсиликсановый полимер мало сказывается на температуре 10%-ной потери веса (таблица), однако при увеличении содержания силоксарофенантреновых групп эта температура возрастает.

Экспериментальная часть

Согидролиз ДХСФ * и ДДС. В 90 мл воды и 150 мл диэтилового эфира подавали в течение 2,5 час. при 20° 30,74 г (0,12 моля) ДХСФ в 50 мл абсолютного диэтилового эфира и 44,6 г (0,36 моля) ДДС. По окончании перемешивания отделяли эфирный

* Авторы выражают благодарность Е. А. Чернышеву и Т. Л. Красновой за предоставленный мономер.

слой и отмывали до нейтральной реакции по метиловому красному. После отгонки растворителя получали 48,15 г (92,3%) диметилсилоксафенантренилполисилоксанов. В аналогичных условиях получали полисилоксаны, содержащие 10–25 мол.% силаоксафенантреновых звеньев.

Полимеризация продуктов гидролиза ДХСФ и ДДС. 8,0 г продуктов согидролиза ДХСФ и ДДС, содержащих 16,6 мол.% силоксафенантреновых звеньев, 0,097 г пентаметиленилциклогексилсилоксана и 0,266 г ДСН (в толуоле, концентрация в пересчете на NaOH – 2,7 вес.%) прогревали при перемешивании 4,5 часа в токе аргона при 120°. После переосаждения из раствора в толуоле этиловым спиртом получали 6,32 г (79,1%) полимера с $[\eta] = 0,64 \text{ д.л./г}$ (толуол, 25°); содержание силоксафенантреновых звеньев по УФ-спектрам* – 17,0 мол.%.

Аналогично получали полимеры, содержащие 10 мол.% силоксафенантреновых звеньев. В таких же условиях проводили полимеризацию циклосилоксанов CD₃ и C₂D₄.

Кинетику полимеризации циклосилоксанов изучали с помощью импульсного ультразвукового прибора по методике [7].

Термостойкость полимеров определяли на дериватографе МОМ в атмосфере кислорода, скорость нагревания 2,5 град/мин.

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

Поступила в редакцию
25 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. L. C. Scale, W. M. Hickam, Industr. and Engng Chem., 50, 1583, 1958.
2. M. K. Ашратова, Пласт. массы, 1966, № 1, 65.
3. Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. А. Силина, Л. Н. Голубева, Ж. общ. химии, 42, 2494, 1972.
4. С. Н. Борисов, Т. В. Курлова, Ю. А. Южелевский, Е. А. Чернышев, Высокомолек. соед., Б12, 332, 1970.
5. Ю. А. Южелевский, В. В. Соколов, Л. В. Тагиева, Е. Г. Каган, Высокомолек. соед., Б13, 95, 1971.
6. Z. Laita, F. Hlozek, J. Polymer Sci., C16, 669, 1967.
7. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.

УДК 541.64:547.553.1

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ ДИАМИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ЧИСЛОМ ФЕНИЛЕНОКСИДНЫХ ЗВЕНЬЕВ

Н. А. Адррова, А. М. Дубнова, Н. П. Кузнецов,
М. М. Котон, М. И. Бессонов, Г. Н. Симонова

Известно, что введение в полииimidную цепь атомов кислорода приводит к повышению эластичности полимеров [1]. Представляет интерес изучение влияния числа и положения фениленоксидных групп в молекуле полииимида на свойства полимеров. Ранее описаны полииимиды, содержащие повышенное число фениленоксидных групп в диангидриде [2]. В настоящей работе нами исследованы полииимиды, содержащие различное число *n*-фениленоксидных групп в молекуле диамина.

Полииимиды получены на основе пиromеллитового диангидрида и диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты и ароматических диаминов – 4,4'-диаминопента-(*n*-фениленоксида) и 4,4'-диаминотетра(*n*-фениленоксида).

* Определено В. С. Фихтенгольцем.