

чае близки к диффузионно контролируемым. В твердом полимере величина скорости аналогичной бимолекулярной реакции с участием макрорадикалов должна быть, по-видимому, связана с подвижностью сегментов. Согласно литературным данным [8, 9], в полиамидах энергия активации релаксационного процесса, связанного с движением $\sim\text{CO}-\text{NH}\sim$ -групп, не участвующих в образовании водородных связей, составляет 15–17 ккал/моль. Можно предположить поэтому, что довольно большая величина E для реакции радикалов I обусловлена в значительной степени величиной энергии активации подвижности амидных групп, которая может, видимо, существенно меняться при переходе от ПА-548, имеющего температуру стеклования, близкую к комнатной, к другим полиамидам. Тот факт, что значение k_0 примерно на три порядка выше нормального, свидетельствует о существовании компенсационного эффекта между k_0 и E_a , часто наблюдающегося в твердофазных радикальных реакциях.

Таким образом, на примере хлорида меди методом ЭПР непосредственно доказана возможность протекания в полиамидах окислительно-восстановительных реакций макрорадикалов $\sim\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\sim$ с добавками соединений двухвалентной меди. Полученные в настоящей работе количественные данные необходимо учитывать при анализе механизмов светостабилизации полиамидов соединениями двухвалентной меди.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
13 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. B. S. Stowe, R. E. Fornes, R. D. Gilbert, Polymer-Plast. Technol. Eng., 3, 159, 1974.
2. J. K. Kochi, R. V. Subramanian, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4855, 1965.
3. C. L. Jenkins, J. K. Kochi, J. Organ. Chem., 36, 3095, 1971.
4. A. Tkac, J. Kresta, Chem. zvesti, 25, 3, 1971.
5. А. Л. Марголин, И. А. Кабанова, Л. М. Постников, В. Я. Шляпинтох, Высокомолек. соед., Б18, 378, 1976.
6. Г. Б. Парицкий, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., А16, 482, 1974.
7. J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc., 84, 2121, 1962.
8. V. Frosini, E. Butta, J. Polymer Sci., B9, 253, 1971.
9. J. Kolářík, J. Janáček, J. Polymer Sci., C 16, 411, 1967.

УДК 541.64:547.1'128

СИНТЕЗ ПОЛИЭЛЕМЕНТООРГАНОСИЛОКСАНОВ

**Шапкин Н. П., Щеголихина Н. А., Быков В. Т.,
Соколов Ю. М., Киселев А. М.**

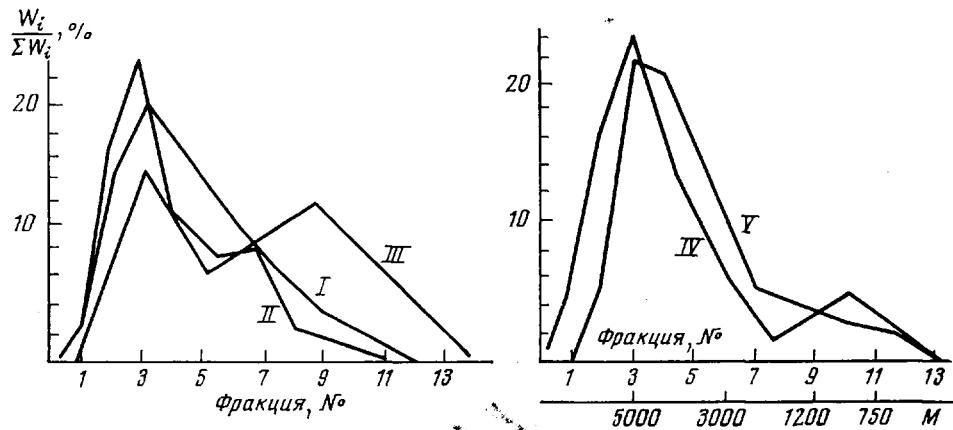
Введение фосфора в главную цепь полиорганосилоксанов улучшает некоторые физико-химические характеристики этих полимеров [1, 2]. Модифицированные элементооргансилоксаны получали методом гетерофункциональной поликонденсации между *трист*-(фенилдигидроксисилокси) производными хрома и железа [3, 4] и соединениями пятивалентного фосфора.

При взаимодействии *трист*-(фенилдигидроксисилокси) производных железа (хрома) с растворенной в бутаноле пятивалентию фосфора в мольном соотношении 2:3 были получены полибутоксифосфорферрофенилсилоксан (полимер I) и полибутоксифосфорхромфенилсилоксан (полимер II). Реакция между *трист*-(фенилдигидроксисилокси) производными железа (хрома) и *бист*-(оксибензил)фосфиновой кислотой, растворенной в бутаноле, при мольном отношении 1:3 привела к получению полиоксибензилфосфо-

ноферрофенилсилоксана (полимер III) и полиоксибензилфосфенохромфенилсилоксана (полимер IV).

Полимер V — полихром-1-оксиэтан-1,1-дифосфенофенилсилоксан — получен реакцией поликонденсации между *трист-(фенилдигидрокисилилокси)-хромом* и 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой в стехиометрическом соотношении 3 : 2 в среде бутанол — бензол (1 : 1).

Гель-хроматографический анализ показал неоднородность молекулярно-массового состава синтезированных продуктов (рисунок). Поэтому полимеры I и II подвергали очистке петролейным эфиром из бензола, а по-



Гель-хроматограммы полимеров I–V

лимеры III–V очищали в аппарате Сокслета последовательной экстракцией бензолом и ДМФ.

Полученные продукты — твердые порошкообразные вещества: полимер I — белого цвета, полимеры II, IV и V — зеленого, III — коричневого цвета. Все полимеры растворимы в бутаноле, ДМФ, ТГФ; в бензоле полимеры I и II растворялись хорошо, полимеры III–V — ограниченно.

Данные элементного анализа и молекулярных масс, найденных ГПХ, приведены в таблице.

В ИК-спектрах полимеров I–V идентифицированы следующие полосы поглощения: 3460–3440 cm^{-1} ($\nu_{\text{акцOH}}$); 3070, 3030 cm^{-1} ($\nu\text{H-C}_{\text{арил}}$); 2970, 2880 cm^{-1} ($\nu\text{H-C}_{\text{алкил}}$); 1465, 1390 cm^{-1} ($\delta\text{H-C}_{\text{алкил}}$); 1445 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$); 1145–1130 cm^{-1} ($\text{Si-C}_{\text{арил}}$); 1000–980 cm^{-1} ($\nu\text{P-O-C}_{\text{алкил}}$) [5]; 560, 525 cm^{-1} ($\nu\text{Fe-O}$); 590, 570 cm^{-1} ($\nu\text{Cr-O}$) [6–8]. Кроме указанных выше, в ИК-спектрах полимеров III–V были идентифицированы полосы поглощения 1310–1280 cm^{-1} ($\delta\text{P-C}_{\text{алкил}}$); 1250_(сл); 1150_{очн} cm^{-1} ($\nu\text{P=O}$) [5].

Анализ данных ИК-спектроскопии, гель-хроматографии, элементного и функционального анализов, а также растворимости и неплавкости полученных полимеров дает возможность предположить наличие в составе цепей незавершенных циклосетчатых структур.

Бис-(оксибензил)fosфиновую кислоту получали по методу [9]; т. пл. 203–203,5°; лит. данные 203–204° [9]. 1-оксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту получали по методу [10]; т. пл. 103–104°; лит. данные 103–105° [10].

Полимер I. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и двумя капельными воронками, помещали 200 мл сухого бензола. Из капельных воронок в течение 30 мин. при перемешивании одновременно вводили 0,02 моля *трист-(фенилдигидрокисилилокси)железа* [3, 4] в 200 мл смеси бутанол — бензол (1 : 1) и 0,03 моля пятиокиси фосфора в 200 мл бутанола. После смешения растворов реакционную массу нагревали при 100–110° 25–30 час. с отбором конденсационной воды в ловушку Ди-на — Старка. Растворитель отгоняли при остаточном давлении 25–30 тор, продукт сушили 6 час. при 60° и давлении 20 тор; выход — 15,6 г. Полимер очищали от низкомолекулярной фракции переосаждением из бензола петролейным эфиром; получено высокомолекулярной фракции — 46, низкомолекулярной — 52%.

Состав полимеров I–V

Поли- мер, №	Фрак- ция, №	M	Найдено, %						Вычислено, %					
			Si	M *	P	C	OBu	Si	M	P	C	OBu		
I	1	5000	18,6	2,4	2,5	50,8	5,2	18,5	2,2	2,5	51,4	5,8		
	2	3000	1,6	9,6	15,9	31,5	51,8	1,6	9,4	15,6	32,2	52,2		
II	1	5000	7,1	5,8	10,3	40,8	36,5	7,3	6,4	10,9	41,0	37,0		
	2	2700	18,8	1,8	1,3	52,5	5,2	19,6	1,8	1,2	53,2	5,4		
III	1	5000	6,3	8,4	13,2	42,5	—	6,2	8,8	12,8	42,7	—		
	2	1200	18,0	0,8	2,3	54,8	—	18,8	0,8	2,5	55,7	—		
IV	1	5000	8,0	7,5	11,9	44,3	—	7,7	7,6	11,8	44,5	—		
	2	1000	15,2	0,4	0,8	56,8	—	—	—	—	—	—		
V	1	5000	10,6	9,1	19,6	32,9	—	10,4	8,7	19,1	34,0	—		
	2	2500	15,9	4,3	13,0	42,8	—	15,0	3,9	12,3	43,6	—		

* M — металл.

Синтез полимера II проводили в аналогичных условиях. Выход полимера — 10,2 г, высокомолекулярной фракции — 60, низкомолекулярной — 35%.

Синтез полимера III проводили аналогично, при этом отношение *трис*-производного железа к *бис*-(оксибензил)фосфиновой кислоте составляло 1:3; выход — 18,3 г. Очистку проводили последовательной экстракцией в аппарате Сокслета бензолом и ДМФ; получено фракции, растворимой в бензоле, — 26%, растворимой в ДМФ — 68%.

Синтез и очистку полимеров IV и V проводили аналогично полимеру III. Получили 18,5 г полимера IV, выход высокомолекулярной фракции составил 63, низкомолекулярной — 18%. Для полимера V фракции, растворимой в бензоле, — 36, растворимой в ДМФ — 61%.

ИК-спектры полимеров снимали на приборе UR-20 в области 400–3700 см^{-1} , полимер IV — в бромиде калия, полимеры I — III, V — в вазелиновом масле и бромиде калия.

Хроматографирование продуктов синтеза осуществляли на стеклянной колонке длиной 100 см, диаметром 1,3 см, гель — сополимер стирола с 4% дивинилбензола; элюент — бензол, скорость элюирования 4 мл/мин.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
18 IV 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. J. D. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2499, 1954.
2. Англ. пат. 687759, 1953.
3. Э. З. Аснович, К. А. Андрианов, М. А. Голубенко, А. В. Ляхова, Тезисы доклада совещания «Новые кремнийорганические соединения», НИИТЭХим, 1966, стр. 33.
4. А. А. Жданов, К. А. Андрианов, М. М. Левицкий, Тезисы доклада на IV Международном симпозиуме по химии кремнийорганических соединений, НИИТЭХим, 1975, том II, часть I, стр. 297.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. М. Т. Брык, З. Г. Ильина, Г. А. Анистратенко, Э. М. Нагансон, Высокомолек. соед., A13, 871, 1971.
7. К. П. Прибылов, Л. В. Ковшова, Э. Т. Яркова, Ж. неорган. химии, 16, 4, 1972.
8. Н. П. Шапкин, Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Высокомолек. соед., A13, 642, 1971.
9. Д. О. Таубе, Б. А. Вовси, В. И. Ионин, Ж. общ. химии, 42, 351, 1972.
10. М. И. Кабачник, Р. П. Ластовский, В. В. Медынцев, Т. Я. Медведь, И. Д. Колпакова, Н. М. Дятлова, Докл. АН СССР, 177, 582, 1967.