

## Литература

1. Ю. Н. Никитин, Р. Л. Гаева, Полимерные противостарители для каучуков и резин, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1975, стр. 30.
2. С. М. Кавун, Т. В. Федорова, А. С. Лыкин, М. Н. Малеев, Каучук и резина, 1972, № 9, 44.
3. Т. Р. Гендлер, Д. Б. Богуславский, Г. М. Левит, В. А. Сапронов, Каучук и резина, 1972, № 1, 11.
4. З. Н. Тарасова, Старение и стабилизация полимеров, Московский ин-т тонкой химич. технологии, 1972, стр. 65.
5. С. М. Кавун, Т. В. Федорова, Г. И. Акиньшина, З. Н. Тарасова, И. В. Ходжаева, Высокомолек. соед., A15, 2378, 1973.
6. Е. Ю. Беляев, Г. А. Субоч, А. В. Ельцов, Ж. органич. химии, 14, 1506, 1978.
7. K. Tabei, S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 965, 1965.

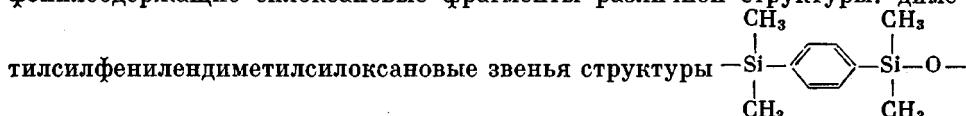
УДК 541.64 : 547.1'128

### СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИСИЛОКСАНАХ ПРИ ИХ СТАТИСТИЧЕСКОМ И БЛОЧНОМ РАСПОЛОЖЕНИИ

Голдовский Е. А., Коротких Л. А., Панкратова Г. М.,  
Долгоплоск С. Б., Донцов А. А., Милешкевич В. П.

Термоокислительная стабильность полиорганосилоксанов повышается при замещении метильных групп на ароматические и при включении их в основную цепь [1–3]. Одна из основных причин этого явления — ингибирующее действие ароматических заместителей на окисление метильных групп полимера [3]. До сих пор не изучен вопрос о том, как изменяется ингибирующая активность ароматических групп при переходе от статистического их расположения к блочному. Вместе с тем такие данные представляют не только теоретический, но и практический интерес, так как при блочном расположении указанных групп, в отличие от статистического, может сохраняться низкая температура стеклования полимера [4].

В настоящей работе этот вопрос рассмотрен на примере полимеров, в состав которых наряду с диметилсилоксановыми звеньями (А) входят фенилсодержащие силоксановые фрагменты различной структуры: диме-

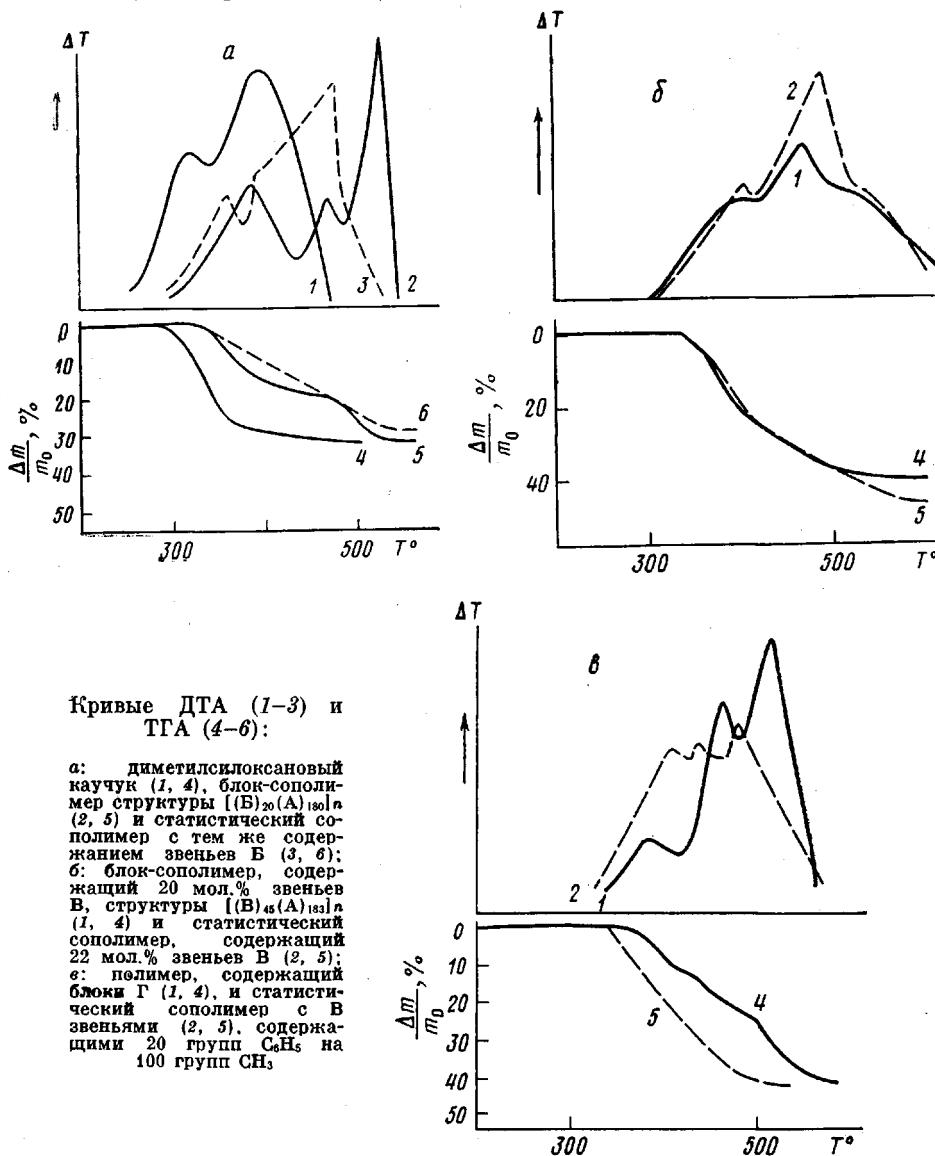


(Б), метилфенилсилоксановые звенья (В), расположенные блоками и статистически, и блоки на основе силоксановой смолы с фенильными группами у атомов кремния (Г).

Термоокислительную стабильность полимеров оценивали на дериватографе в токе кислорода при скорости подъема температуры  $\sim 2,5$  град/мин по методике, описанной в работе [5]. О стабильности к окислению метильных групп полимера судили по начальным участкам кривых ДТА [3, 5]. Данные ТГА фенилсодержащих полимеров отражают в основном процесс циклической деполимеризации основных цепей.

Можно было ожидать меньшую термоокислительную стабильность полимеров при блочном расположении фенилсодержащих звеньев, чем при их статистическом распределении, в частности, вследствие того, что величина отрезков диметилсилоксановых цепей между ингибирующими группами в первом случае больше, чем во втором. Однако проведенные исследования показали, что фенильные и фениленовые группы в исследованных полимерах при блочном расположении оказывают не меньшее ингиби-

рующее действие на окисление метильных групп, чем при статистическом распределении (рисунок). Для объяснения этого эффекта требуется постановка специального исследования. Можно предположить, что при блочном расположении ароматических групп увеличивается вероятность перехода в молекулярные продукты относительно стабильных свободных радикалов,



Кривые ДТА (1-3) и ТГА (4-6):

а: диметилсиликсановый каучук (1, 4), блок-сополимер структуры  $[(B)_{20}(A)_{18}]_n$  (2, 5) и статистический сополимер с тем же содержанием звеньев Б (3, 6);  
б: блок-сополимер, содержащий 20 мол.-% звеньев В, структуры  $[(B)_{45}(A)_{15}]_n$  (1, 4) и статистический сополимер, содержащий 22 мол.% звеньев В (2, 5);  
в: полимер, содержащий блоки Г (1, 4), и статистический сополимер с В звеньями (2, 5), содержащими 20 групп  $C_6H_5$  на 100 групп  $CH_3$

образующихся при взаимодействии радикалов, ведущих кинетическую цепь окисления, с ароматическими группами.

Как видно из рисунка, влияние характера расположения ароматических групп на уменьшение массы полимера при окислении различно для случаев нахождения их в боковом обрамлении и в основной цепи. Это объясняется тем, что ароматические группы, находящиеся в основной цепи, затрудняют процесс циклической деполимеризации как за счет ингибирования окисления боковых групп \*, так и вследствие того, что они создают стерические препятствия образованию циклосилоксанов [3, 5]. В связи с этим при статистическом расположении фениленовых групп, когда вели-

\* Окисление боковых групп инициирует процесс разрушения основных цепей [3].

чина отрезков диметилсилоксановой цепи между последними меньше, чем при их блочном расположении, второй фактор может обуславливать меньшие потери в массе статистического сополимера (рисунок, а).

Иное положение при расположении фенильных групп в боковом обрамлении цепей. В этом случае замедление процесса циклической деполимеризации под влиянием фенильных заместителей происходит только за счет ингибирования окисления боковых групп. Поэтому при блочном расположении фенильных боковых групп потери в массе не больше, чем при статистическом (рисунок, б). При окислении полимера, содержащего блоки на основе фенилсилоксановой смолы, потери в массе даже значительно меньше, чем при окислении статистического сополимера (рисунок, в). Это объясняется в основном тем, что блоки этого типа создают пространственные затруднения для развития процесса циклической деполимеризации.

Таким образом, направление по синтезу полимеров с блочным расположением фенильных групп следует считать перспективным для создания материалов с повышенной термостойкостью.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
4 X 1979

#### Литература

1. К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 327.
2. Химия и технология кремнийорганических эластомеров, под ред. В. О. Рейхсфельда, «Химия», 1973, стр. 176.
3. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Каучук и резина, 1978, № 1, 24.
4. В. П. Милешкевич, Ю. А. Южелевский, Свойства кислородсодержащих соединений кремния, Москва, ЦНИИТЭНефтехим, 1974, стр. 108.
5. Е. А. Голдовский, А. С. Кузьминский, Т. Е. Горюхова, С. Б. Долгоплоск, Кремнийорганические соединения, труды совещания, вып. 4, НИИТЭХим, Москва, 1966, стр. 18.

УДК 541.64 : 542.954

## ПАРА-МЕТА-ИЗОМЕРНЫЙ СОСТАВ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ В ПРОЦЕССЕ ЕЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Денисов В. М., Цаповецкий М. И., Бессонов М. И.,  
Кольцов А. И., Котон М. М., Хачатуров А. С.,  
Щербакова Л. М.

При получении полиимидов реакцией термической циклодегидратации полиамидокислот (ПАК) на поздних стадиях процесса наблюдается уменьшение скорости имидизации [1]. Одной из причин этого может быть наличие в цепях ПАК звеньев, в которых протекание реакции дегидратации затруднено из-за неудобной конфигурации реагирующих группировок, например вследствие изомерного присоединения амидных групп [2]. Действительно, такие изомеры обнаружены экспериментально, и для некоторых ПАК определен *пара*-*мета*-изомерный состав [3, 4].

Мы поставили своей целью проследить по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  за изменением содержания *пара*- и *мета*-изомерных амидокислотных звеньев в течение имидизации и таким образом сопоставить склонность этих изомеров к циклизации.

Для изучения выбрана ПАК, полученная поликонденсацией диангидрида 3,4,3',4'-тетракарбоксидифенилоксида с *bis*-(*n*-аминофенил)метилфенилметаном.