

Исключение из этого ряда составляет лишь метилфенильное производное, что можно объяснить стерическим эффектом фенильного радикала.

Полученные результаты соответствуют имеющимся в настоящее время представлениям [1] о влиянии органических заместителей у атомов кремния на химическую активность связи SiO.

Сопоставление активности соединений V с активностью трифункционального соединения IV показывает, что по этому показателю последний близок к наименее активному члену ряда дифункциональных бис-*о*-силилуретанов ( $R'=R''=C_2H_5$ ) и уступает остальным членам этого ряда.

На основании такого сопоставления можно сделать вывод, что использование винил-трис-(ацетоксимо)силана в качестве сшивающего агента в сочетании с бис-*о*-силилуретанами в качестве удлинителей молекулярных цепей низкомолекулярного полидиметилсилоксанового каучука представляет широкие возможности варьирования структуры вулканизационных сеток и свойств получаемых на их основе вулканизатов.

В работе в качестве  $\alpha,\omega$ -дигидроксиполидиметилсилоксанов использован серийно выпускаемый силоксановый каучук СКТН марки Г с вязкостью 15,3 Па·с. Ряд бис-*о*-силилуретанов был синтезирован и охарактеризован в соответствии с работой [2]: бис-(диэтилкарбаминокси)диэтилсилан (т. кип. 138°/3;  $n_D^{20}$  1,4450), метил-бис-(диэтилкарбаминокси)фенилсилан (т. кип. 156°/3;  $n_D^{20}$  1,4914), бис-(диэтилкарбаминокси)диметилсилан (т. кип. 124°/3;  $n_D^{20}$  1,4370), бис-(диэтилкарбаминокси)дивинилсилан (т. кип. 130°/3;  $n_D^{20}$  1,4587), метил-бис-(диэтилкарбаминокси)тенилсилан (т. кип. 143°/3;  $n_D^{20}$  1,4950).

Характеристики винил-трис-(ацетоксимо)силана представлены в работе [3]. Измерения вязкости проводились на реовискозиметре Геплера (ГДР).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Северный В. В., Минасян Р. М., Минасян О. И. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1549.
2. Шелудяков В. Д., Кирилин А. Д., Миронов В. Ф. Ж. общ. химии, 1976, т. 47, с. 1515.
3. Северный В. В., Минский Е. И., Овечкина Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 37.

Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений

Поступила в редакцию  
22.III.1983

УДК 541.64:536.4

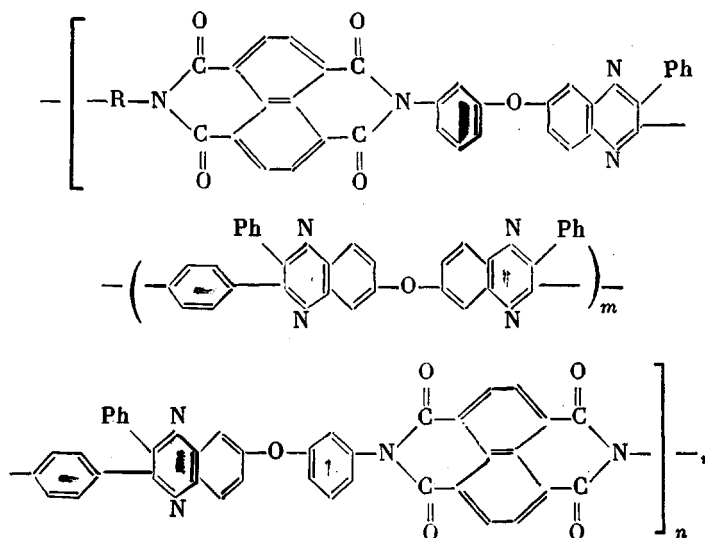
### О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Вдовина А. Л., Блюменфельд А. В., Забельников Н. С.,  
Анненкова Н. Г.

Синтез сополиимидофенилхиноксалинов (СПИФХ) с различным соотношением имидных и фенилхиноксалиновых фрагментов и разной длиной фенилхиноксалиновых блоков позволяет целенаправленно регулировать их состав и физико-химические свойства [1, 2]. Введение в структуру фенилхиноксалиновых сополимеров эфирароматических или алифатических группировок улучшает их эластичность и растворимость, но приводит к понижению термостойкости.

Цель настоящей работы — оценка термостабильности СПИФХ с различным содержанием эфирароматических и алифатических фрагментов. Синтез сополимеров осуществляли взаимодействием 1,4-бис-(фенилглиоксалил)бензола, 3,4,4'-триаминодифенилового эфира (или его смесей с

3,3',4,4'-тетрааминодифениловым эфиром), диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты с 1,3-бис-(4-аминофенокси)бензолом или 1,12-додекамтилендиамином в условиях одностадийной высокотемпературной поликонденсации [1, 2]. Строение сополимеров отвечало следующей структурной формуле:



где R = ,  $-(\text{CH}_2)_{12}-$ ;

$m=0, 1, 2, 3, 7, 17$  и  $37$ . Некоторые характеристики сополимеров приведены в таблице.

Характеристика СПИФХ

Обозначение сополимера	СПИФХ-I		Обозначение сополимера	СПИФХ-II	
	Содержание групп  в макроцепи, вес. %	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг (м-крезол, 298 К)		Содержание групп $(-\text{CH}_2-)_n$ в макроцепи, вес. %	$[\eta]$ , м <sup>3</sup> /кг (м-крезол, 298 К)
I-1	17,8	0,18	II-1	12,3	0,23
I-2	13,3	0,12	II-2	9,0	0,15
I-3	10,6	0,13	II-3	7,1	0,17
I-4	8,8	0,10	II-4	5,9	0,10
I-5	5,2	0,08	II-5	3,4	0,11
I-6	2,6	0,11	II-6	1,7	0,10
I-7	1,3	0,09	II-7	0,8	0,12

Термостабильность сополимеров оценивали методом ТГА при скорости нагревания 4,7 град/мин на воздухе и 4,6 град/мин в инертной среде, по поглощению кислорода в статической вакуумной установке [3] и в ампулах, наполненных воздухом при 573, 598, 623 и 673 К. Летучие продукты анализировали с помощью газовой хроматографии.

По данным ТГА в вакууме термостабильность сополимеров ароматического строения в динамических условиях нагревания практически не зависит от содержания эфирароматических звеньев (рис. 1, кривые 1, 2). Температура, соответствующая 10%-ной потере веса ( $T_{10}$ ), для всех исследованных СПИФХ-I лежит в области 833–853 К.

Термическая деструкция жирноароматических сополимеров начинается при более низких температурах (рис. 1, кривые 3, 4, 5), причем увеличение содержания метиленовых групп приводит к постепенному понижению термостабильности СПИФХ-II. Так, с повышением содержания групп  $-CH_2-$  с 0,8 (II-7) до 12,3 вес. % (II-1)  $T_{10}$  уменьшается с 793 до 723 К (рис. 1, кривые 5, 3).

Рис. 1. Кривые ТГА СПИФХ в инертной среде (1-5) и на воздухе (6-9): 1, 6 - I-1, 2, 7 - I-7; 3, 8 - II-1, 4 - II-2, 5, 9 - II-7

Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода при термоокислительной деструкции СПИФХ: а: 1 - I-5, 2 - I-6, 3 - I-3, 4 - I-2, 5 - I-4,  $P_{O_2} = 53$  кПа, 673 К, б: 1 - II-7, 2 - II-6, 3 - II-5, 4 - II-3, 5 - II-1,  $P_{O_2} = 53$  кПа, 598 К

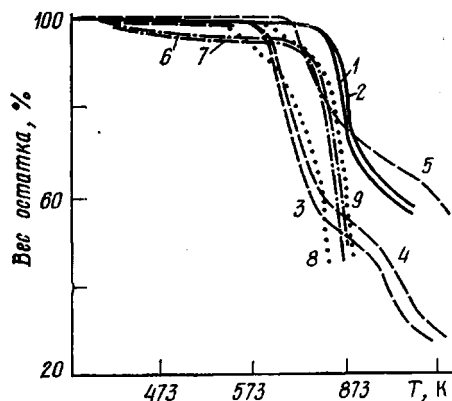


Рис. 1

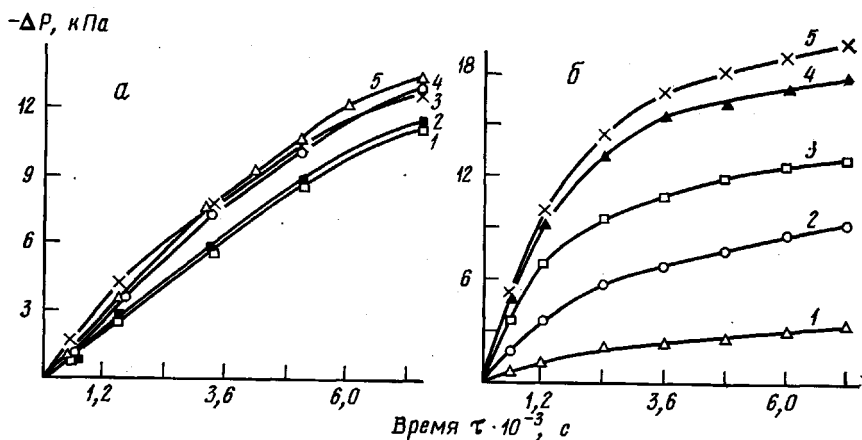


Рис. 2

Замена эфирароматических фрагментов на алифатические не только уменьшает термостабильность сополимеров, но изменяет и сам характер разложения. Судя по кривым ТГА, деструкция СПИФХ-II протекает в несколько стадий, которые выражены тем отчетливее, чем больше содержание метиленовых звеньев в цепи. Как видно из рис. 1, вслед за интенсивной потерей веса, начинающейся при 693 и 773 К (для СПИФХ II-1 и II-7 соответственно), скорость разложения уменьшается и снова возрастает выше 923 К. Наблюдаемое понижение скорости деструкции можно объяснить тем, что по мере разрушения наиболее уязвимых к воздействию температуры метиленовых групп сополимер приобретает более стабильную структуру.

В присутствии  $O_2$  процессы деструкции резко интенсифицируются: разложение СПИФХ-I начинается при 763-773 К (рис. 1, кривые 6, 7). Сопоставление  $T_{10}$  и кривых ТГА не выявило существенного различия в термостабильности сополимеров с различным содержанием эфирароматических фрагментов. Зависимость окислительной устойчивости ароматических сополимеров от их строения удалось проследить в изотермических

условиях нагревания. Данные по поглощению кислорода (рис. 2, а, рис. 3, кривая 1) и анализ продуктов термоокисления, основную часть которых составляют окислы углерода (рис. 3, кривые 2, 3), свидетельствуют о том, что более стабильными оказались СПИФХ-I с содержанием эфирароматических групп 1,3–5,2 вес. %.

Устойчивость к окислению жирноароматических СПИФХ-II определяется содержанием в них групп  $-\text{CH}_2-$ .  $T_{10}$  сополимера II-7 составляет

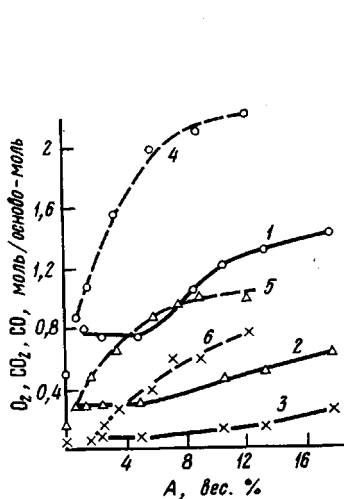


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость поглощения кислорода (1, 4) и выделения  $\text{CO}_2$  (2, 5) и  $\text{CO}$  (3, 6) от содержания эфирароматических и алифатических группировок (А) в макроцепи СПИФХ-I (1–3) и СПИФХ-II (4–6).  $\tau = 3,6 \times 10^5$  с, 573 К

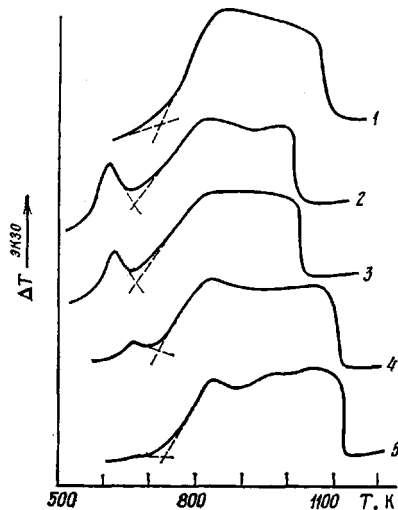


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ДТА СПИФХ, полученные при нагревании в токе воздуха: 1 – I-1, 2 – II-1, 3 – II-3, 4 – II-6, 5 – II-7

773 К, что практически не отличается от СПИФХ-I, а  $T_{10}$  для II-1 с максимальной концентрацией метиленовых звеньев – 673 К (рис. 1, кривые 8, 9).

На кривых ДТА СПИФХ-II в отличие от СПИФХ-I наблюдается два экзотермических пика (рис. 4). Площадь первого из них с максимумом при 633–663 К уменьшается с понижением содержания метиленовых звеньев, что позволяет связать этот экзотермический эффект с окислением алифатических группировок. Второй пик, обусловленный окислительным превращением основных фрагментов макроцепи, относится к температурам выше 693–733 К и не имеет четко выраженного максимума. Данные ДТА показывают, что реакция окисления в первую очередь затрагивает алифатические группы. Об этом же свидетельствует постепенное исчезновение в ходе окисления полос поглощения в области  $2900 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$  в ИК-спектрах сополимеров, в то время как полосы поглощения, характерные для колебаний гетероароматических структур ( $1700, 1670, 1470, 1330, 1220 \text{ см}^{-1}$ ), сохраняются. Можно также отметить, что при наличии алифатических звеньев в структуре сополимеров окисление гетероароматических фрагментов протекает при более низких температурах, причем тем в большей степени, чем выше содержание метиленовых группировок. Так, начало основного экзотермического пика для СПИФХ II-1 (12,3 вес. % групп  $-\text{CH}_2-$ ) соответствует 693 К, для СПИФХ II-7 (0,8 вес. % групп  $-\text{CH}_2-$ ) – 733 К, в то время как для ароматических СПИФХ – 753 К.

Увеличение концентрации метиленовых групп в макромолекуле СПИФХ-II приводит к интенсивному росту количества поглощенного кислорода (рис. 2, б, рис. 3, кривая 4) и образующихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (рис. 3, кривые 5, 6). Эффективная энергия активации поглощения  $\text{O}_2$ , рассчитанная из кинетических кривых окисления (рис. 2, б), для сополимеров II-4, II-6, II-7 составляет соответственно 72,27, 106,00 и 115,64 кДж/моль.

Сопоставление стабильности СПИФХ и гомополимера — поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина) — (рис. 3, точки на оси ординат соответствуют полифенилхиноксалину) показывает, что сополимеры, содержащие эфирароматические и алифатические группировки в концентрациях 5,2 и 0,8 вес. % соответственно, несущественно отличаются от устойчивости гомополимера. Заметное ухудшение термостабильности наблюдается при более высоком содержании указанных группировок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Забелников Н. С., Воробьев В. Д., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. А. с. 757553 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1980, № 31, с. 96.
2. Коршак В. В., Забелников Н. С., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 5, с. 1132.
3. Шляпников Ю. А., Миллер Ю. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокмолек. соед. А, 1960, т. 2, № 9, с. 1409.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
23.III.1983

УДК 541(64+183.12)

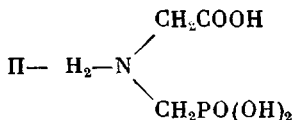
### ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ГРУППАМИ ГЛИЦИН-N-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Макарова С. Б., Ярошенко Г. Ф., Ройзен К. М.,  
Лобачев А. А., Барсуков А. В.*

Большие успехи, достигнутые в теоретических исследованиях и практическом применении комплексонов, стимулировали создание их полимерных аналогов [1].

Введение иминодиацетатных групп в полимерную матрицу приводит к получению хелатных сорбентов (Дауэкс А-1, АНКБ-50, Челекс-100), обладающих рядом ценных свойств: высокой емкостью по катионам переходных металлов, селективностью, низкой набухаемостью и т. п. Создание подобных ионитов открывает широкие перспективы их применения в науке и технике.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и изучению полимерных комплексонов, содержащих функциональные группы глицин-N-метиленфосфоновой кислоты



где П — сополимер стирола с дивинилбензолом.

Для введения комплексообразующих группировок в полимерную матрицу был использован способ, описанный Вольфом и Херингом [2], заключающийся во взаимодействии хлорметилированного сополимера с эфиром соответствующего комплексона.