

В ряду триметил(трет.алкилпероксиметил)силанов влияние величины трет.алкилперекисной группы проявляется более резко и скорости полимеризации и константы инициирования заметно возрастают с увеличением трет.алкилперекисной группы. При введении второй трет.бутилпероксиметильной группы в молекулу перекиси скорость полимеризации стирола значительно повышается. При введении же третьей трет.бутилпероксиметильной группы скорость полимеризации почти не изменяется.

Энергии активации реакции инициирования полимеризации стирола в присутствии фосфор- и кремнийсодержащих перекисей близки между собой и колеблются в пределах 31,3—36,1 ккал/моль, и несколько ниже, чем в случае полимеризации, инициированной диалкильными перекисями (37,6—38,0 ккал/моль).

### Выводы

Изучена полимеризация стирола в присутствии 11 фосфор- и кремнийсодержащих перекисей формул  $(R_1O)_2P=OCH_2OOR$  и  $R_n'Si(OCH_2OOR)_{4-n}$ ; определены скорости полимеризации, константы инициирования и энергии активации реакции инициирования полимеризации стирола.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
18 X 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Angew. Chemie, 71, 285, 1959.
2. A. Rieche, G. Hilgetag, G. Schramm, Chem. Ber., 95, 381, 1962.
3. A. G. Davies, E. Buncel, Chem. Ind., 1956, 1952.
4. Т. И. Юрженко, А. К. Литковец, Докл. АН СССР, 136, 1361, 1961.
5. О. М. Машненко, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Авт. свид. 178375; Бюлл. изобретений, 1966, № 3, 24.
6. А. Е. Батог, О. М. Машненко, М. К. Романцевич, Авт. свид. 179770; Бюлл. изобретений, 1966, № 6, 21.
7. J. B. Harrison, O. L. Mageli, Пат. США 2960526, 1960; РЖХим, 1962, 2Л98.
8. G. Sosnovsky, I. H. Brown, Chem. Rev., 66, 529, 1966.
9. Н. И. Мироненко, О. М. Машненко, А. Е. Батог, М. К. Романцевич, Высокомолек. соед., Б9, 631, 1967.

УДК 678.01:54:678. (742+746)

### ОБ ОКИСЛЕНИИ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИСТИРОЛА

*Р. П. Юревичене, Ю. А. Шляпников*

Известно, что добавки низкомолекулярных жирноароматических углеводородов (циклогексилбензола [1]) тормозят окисление полипропилена. Простейшим высокомолекулярным углеводородом этого типа является полистирол, который в чистом виде окисляется заметно медленнее как своих низкомолекулярных аналогов — вторичных алкилбензолов, так и высокомолекулярных алифатических углеводородов — полиолефинов. В настоящей работе мы исследовали влияние добавки полистирола на скорость окисления полиэтилена высокого давления (ПЭВД).

Методика работы не отличалась от описанной ранее [1, 2]. ПЭВД молекулярного веса 57 000 и блочный полистирол молекулярного веса 270 000 очищали и смешивали совместным растворением в толуоле (100°, азот) и последующим быстрым осаждением этиловым спиртом. Антиоксиданты (2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет. бутилфенол), т. пл. 127,0—127,5°, и 2,4,6-три-трет.бутилфенол, т. пл. 129,5—130,0°) возгоняли в вакууме.

Как видно из рис. 1 и 2, смеси полиэтилена с 25% полистирола в присутствии антиоксидантов окисляются заметно медленнее, чем чистый ПЭВД. При этом под влиянием полистирола особенно сильно (в ~2 раза) уменьшается критическая концентрация сильного антиоксиданта 2,2'-мети-

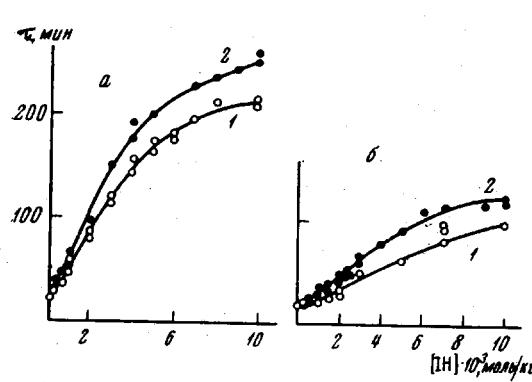


Рис. 1. Зависимость периода индукции ( $\tau$ ) окисления полиэтилена (1) и его смеси с полистиролом (2) от концентрации 2,4,6-три-терт-бутилфенола при 170 (а) и 180° (б);  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.,  $m = 50$  мг

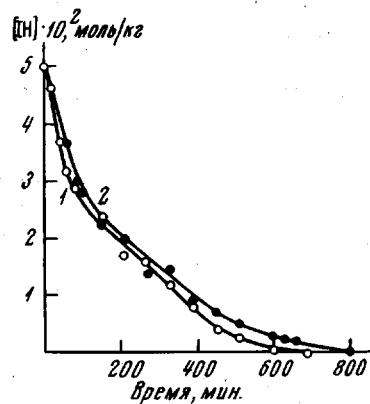


Рис. 3. Изменение концентрации 2,4,6-три-терт-бутилфенола в периоде индукции окисления полиэтилена (1) и его смеси с полистиролом (2)  $[IH]_0 = 0,05$  моль/кг, 180°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.,  $m = 50$  мг

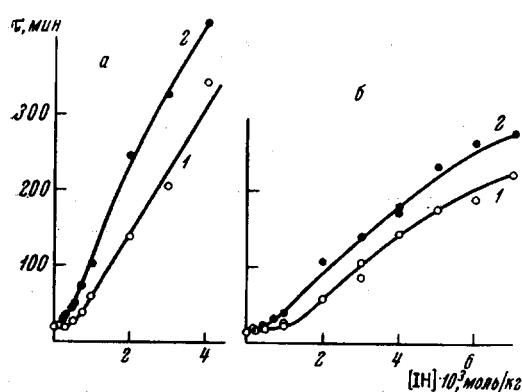


Рис. 2. Зависимость периода индукции окисления полиэтилена (1) и его смеси с полистиролом (2) от концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-терт-бутилфенола) при 190 (а) и 200° (б);  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.,  $b = 50$  мг

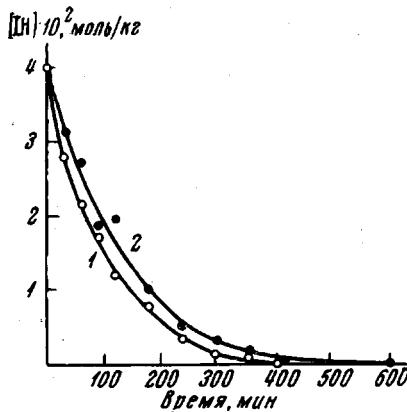


Рис. 4. Изменение концентрации 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-терт-бутилфенола) в периоде индукции окисления полиэтилена (1) и его смеси с полистиролом (2),  $[IH]_0 = 0,04$  моль/кг, 200°,  $P_{O_2} = 300$  мм рт. ст.,  $m = 50$  мг

лен-бис-(4-метил-6-терт-бутилфенола). Наоборот, скорость расходования обоих антиоксидантов изменяется в присутствии полистирола очень незначительно (рис. 3 и 4).

Согласно [3] критическая концентрация антиоксиданта равна:

$$[IH]_{kp} = \frac{\delta k_2 [RH]}{(1 - \delta) k_3},$$

где  $\delta$  — вероятность вырожденного разветвления цепи, а  $k_2$  и  $k_3$  — константы скорости взаимодействия перекисных радикалов с углеводородом (ПЭВД), RH и ингибитором. Простое разбавление инертным веществом (25% по весу) уменьшает [RH] до 0,75 первоначальной величины. Фактически  $[IH]_{kp}$  уменьшается несколько сильнее (в ~2 раза), а полистирол

нельзя рассматривать как инертный разбавитель: связь С—Н у третичных атомов углерода является обычно значительно более слабой, чем у вторичных атомов, т. е.  $k_2$  для полистирола больше  $k_2$  для полиэтилена. По-видимому, уменьшение критической концентрации антиоксиданта в ПЭВД под влиянием полистирола, а также большую инертность полистирола по отношению к молекулярному кислороду можно объяснить только меньшей вероятностью вырожденного разветвления цепи δ при распаде гидроперекиси полистирола по сравнению с δ для ПЭВД.

### Выводы

1. Изучено влияние полистирола на окисление полиэтилена высокого давления в присутствии антиоксидантов 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет. бутилфенола) и 2,4,6-три-трет.бутилфенола.

2. Показано, что добавление полистирола уменьшает вероятность вырожденного разветвления цепи.

Институт химии и химической технологии

АН ЛитССР

Поступила в редакцию

20 X 1967

Институт химической физики

АН СССР

### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Высокомолек. соед., 4, 1228, 1962.
- Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Докл. АН СССР, 151, 148, 1963.

УДК 541.64:678.84

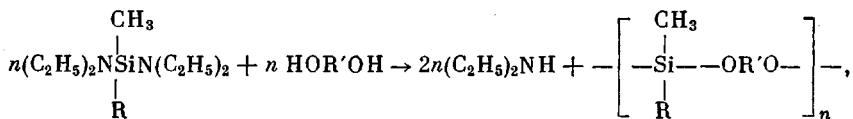
## О РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ *бис*-(ДИЭТИЛАМИНО)-ПРОИЗВОДНЫХ СИЛАНОВ С ДВУХАТОМНЫМИ ФЕНОЛАМИ

*К. А. Андрианов, Т. К. Джашвили, В. В. Астахин,  
Г. Н. Шумакова*

Кремнийорганические полимеры, содержащие силоксифенильные группировки в основной цепи молекул, представляют как теоретический, так и значительный практический интерес [1—3]. Реакции синтеза таких полимеров изучали на примерах взаимодействия различных ароматических диолов с алкил(арил)этокси- и феноксисиланами [1, 3, 4], кремнийорганическими олигомерами, содержащими бутоксильные группы [5, 6], и *бис*(анилино)дифенилсиланом [1].

В данной работе изучена реакция *бис*-(диэтиламино)производных диалкил- и алкиларилсиланов с двухатомными фенолами с целью получения полимеров, содержащих оксифенильные группы.

Установлено, что при нагревании *бис*-(диэтиламино)производных диметил- и метилфенилсиланов с гидрохиноном или 2,2-ди-(4-оксифенил)пропаном, взятых в мольном соотношении 1 : 1, протекает реакция гетерофункциональной поликонденсации с выделением диэтиламина и образованием полимеров по следующей схеме:



где R = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и R' = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.