

176—180° (в капилляре) и  $[\eta] = 0,12$  (в толуоле). Независимо от температуры опыта выходы составляли 45—50%.

Найдено, %: Si 19,40; C 73,00; H 8,08.  
 $C_8H_{12}Si$ . Вычислено, %: Si 18,94; C 72,90; H 8,15.

В результате полимеризации в присутствии  $n-C_4H_9Li$  в *n*-гептане (концентрация катализатора 0,07 моль/л, мономера 1 моль/л, температура 20°, время опыта 48 час.), после растворения в толуоле, осаждения метанолом и высушивания получен порошкообразный полимер белого цвета с выходом 50%.

Термическую полимеризацию проводили в ампулах в вакууме ( $10^{-3}$  мм) при 80—130° и продолжительности опытов 2 часа. Полимеры обрабатывали, как описано выше; выход — 87—93%. Полимер, полученный при 80°, имел т. пл. 190—193° и  $[\eta] = 2,2$  (в толуоле). Его рентгенограмма свидетельствует о высокой степени кристалличности.

Найдено, %: Si 19,05; C 73,06; H 8,13.  
 $C_8H_{12}Si$ . Вычислено, %: Si 18,94; C 72,90; H 8,15.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

### Выводы

Показано, что 2,3-бензо-1,1-диметил-1-силациклобутен способен претерпевать термическую и каталитическую полимеризацию с образованием высокомолекулярных гетероцепных продуктов.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. И. Завьялов, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1448; Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, В. А. Полетаев, В. И. Завьялов, Докл. АН СССР, 175, 1068, 1967.
2. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, А. В. Зеленая, Докл. АН СССР, 170, 1088, 1966.
3. Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Е. Ш. Финкельштейн, К. С. Конобеевский, В. Д. Оппенгейм, Докл. АН СССР, 162, 585, 1965.
4. Е. Ш. Финкельштейн, Диссертация, 1966.
5. W. R. Bamford, J. C. Lovie, J. A. S. Watt, J. Chem. Soc., 1966, 1137.
6. Н. С. Наметкин, В. Д. Оппенгейм, В. И. Завьялов, К. С. Пущевая, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1548.
7. S. Eaborn, D. R. M. Walton, M. Chan, J. Organomet. Chem., 9, 251, 1967.
8. Е. Ш. Финкельштейн, В. М. Вдовин, Н. С. Наметкин, Доклад на совещании «Новые кремнийорганические соединения», Москва, 1966 г., Тезисы докладов, НИИТЭХИМ, 1966, стр. 16.

УДК 678.01:54:678.746

## О ПЕРЕКИСНОМ МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА

*Р. Х. Абрамов, М. А. Багиров, Ю. Н. Газарян,  
В. П. Малин*

Известно, что электрические разряды в воздушных включениях внутри полимерной изоляции вызывают значительное ухудшение ее диэлектрических свойств (старение), в результате чего происходит преждевременный выход изоляции из строя. Было установлено, что процессы старения наиболее интенсивно протекают в присутствии кислорода [1]. В связи с этим актуальным становится вопрос о механизме ионизационного окисления полимеров.

В [2] отмечалось появление в ИК-спектре полиэтилена и полистирола после действия электрического разряда в воздухе большого количества кислородсодержащих

групп и соединений (кетоны, альдегиды и т. д.), присутствие которых косвенно указывает, что ионизационное окисление полимеров происходит по обычному перекисному механизму, описанному в [3]. Тем не менее, по ИК-спектрам не удалось обнаружить наличие самих перекисей. Следует отметить, что перекиси не были найдены и в полимерах, подвергавшихся УФ-облучению [4, 5] или облучению частицами высокой энергии [6]. Возможно, что окисление под действием облучения происходит не обязательно по перекисному механизму (такое предположение было сделано в [5]) или же перекиси настолько неустойчивы, что они полностью исчезают сразу же после прекращения облучения.

Учитывая возможную неустойчивость перекисей, мы проводили экспериментальное определение их непосредственно во время действия электрического разряда на полимер (ввиду технических трудностей ограничились только качественным анализом).

Объектом исследования служила промышленная полистирольная пленка толщиной 20 мк производства Кусковского завода, химически чистая, аморфная, с молекулярным весом 92 000. Опыты вели при комнатной температуре.

Полистирольную пленку подвергали действию разряда в воздухе в специально сконструированной испытательной ячейке, в которой развивался электрический разряд: металлический электрод, воздушный зазор (толщиной 1,5—1,8 мм), полистирольная пленка, натянутая на второй металлический электрод (заземленный). На электроды подавали высокое электрическое напряжение (2—4 кВ) промышленной частоты. Ячейку помещали в герметический сосуд, через который пропускали воздух, предварительно высушенный силикагелем. До начала экспериментов сосуд с ячейкой тщательно очищали от паров воды многократным вакуумированием и последующей продувкой сухого воздуха.

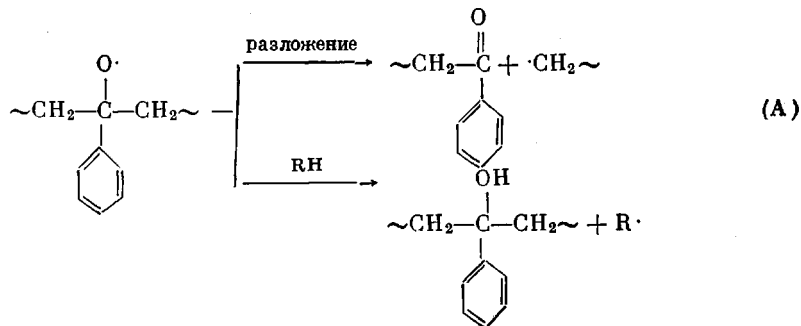
В качестве индикатора использовали сухую смесь крахмала с иодистым калием с катализатором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  [7]. (При образовании перекисей должно было происходить выделение иода, обнаруживаемого как по запаху, так и по покраснению индикатора). Пленку с индикатором на ее поверхности помещали в испытательную ячейку и вновь производили осушку сосуда. Такая тщательная осушка требовалась ввиду того, что под действием разряда возможно возникновение перекисей также из паров воды. Эксперимент показал, что уже через несколько минут после действия разряда наблюдалось выделение иода.

Чтобы убедиться в том, что перекиси образуются в самом полимере, а не из паров воды, находящихся в сосуде, ставили контрольный опыт: полимерную пленку удаляли из ячейки и индикатор помещали непосредственно на металлический электрод; выделения иода под действием разряда в этом случае не наблюдалось. Если индикатор помещали на пленку, только что удаленную из зоны электрического разряда, то перекиси в ней уже не обнаруживались. Таким образом, под действием электрического разряда в воздухе окисление происходит хотя бы частично по перекисному механизму, причем перекиси эти являются очень неустойчивыми.

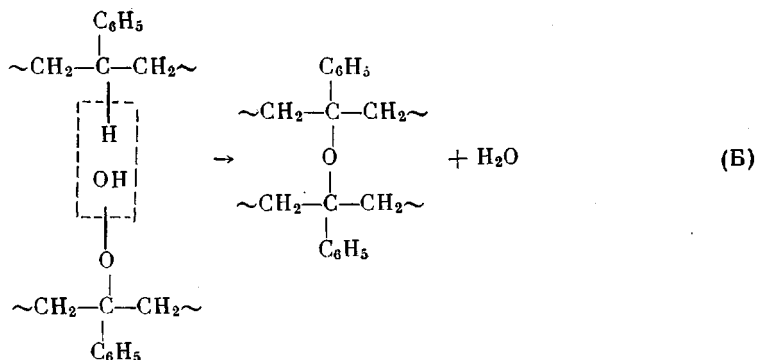
Рассмотрим возможный механизм ионизационного окисления полистирола. Наиболее вероятным местом окисления является атом водорода у третичных атомов главной углеродной цепи [3, 4]. Вероятно, что первичным продуктом окисления будут гидроперекиси. Поскольку данная перекись третична, то прямая дегидратация ее невозможна [3] и, следовательно, вначале происходит разрыв связи O—O с образованием гидроперекисного радикала, после чего протекают вторичные процессы: разрыв углеродной связи с образованием кетона и вторичного радикала  $\text{C}\dot{\text{H}}_2$  или же гидроксильный радикал, вступая во взаимодействие с соседней молекулой полистирола, отрывает у нее атом водорода, образуя альдегиды и новый вторичный радикал R'. Вторичные радикалы ( $\text{C}\dot{\text{H}}_2$ , R' и др.) в дальнейшем снова могут реагировать с кислородом с возникновением новых гидроперекисных радикалов ( $\text{RO}_2\cdot$ ). В результате этого происходит деструкция главных цепей полистирола, длина макромолекул уменьшается с образованием в конечном итоге жидких и газообразных соединений.

Предложенный механизм А является одним из возможных механизмов разрушения полимера под действием электрического разряда, в результате которого происходит уменьшение толщины и веса полимера, приводящее, согласно [1], к уменьшению короностойкости. О реальной возможности такого механизма деструкции говорит появление в ИК-спектре полистирола после электрического старения новых полос поглощения, соот-

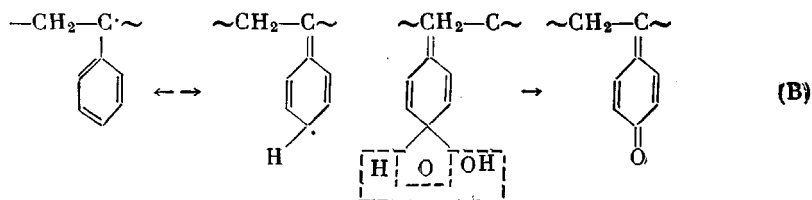
ветствующих продуктам реакции (А) [1]:



Полистирол относится к числу полимеров, в которых под действием облучения в вакууме образуется пространственная трехмерная структура; вследствие этого полистирол теряет растворимость (такое сшивание происходит с образованием углерод-углеродных связей). В [8] отмечается, что при облучении в присутствии кислорода это сшивание полностью подавляется деструкцией. Тем не менее, под действием электрического разряда в воздухе в полистироле наблюдается сшивание, приводящее к образованию нерастворимого геля, причем содержание геля при электрическом старении в воздухе в 10 раз больше, чем при старении в азоте (даже в техническом, неочищенном от кислорода). Поэтому можно предположить, что под действием разряда сшивание в основном происходит с образованием кислородных мостиков по реакции (В) [3]:



С помощью перекисного механизма можно также объяснить визуально наблюдаемое пожелтение полистирола в присутствии кислорода под действием электрического разряда. (Пожелтение отмечалось и при облучении полистирола в присутствии кислорода [4—6].) Вероятно, окрашивание связано с изменением структуры первоначально образовавшегося полистирольного радикала, приводящим к образованию гидроперекисей, которые могут дегидратироваться с образованием хиноидных структур (реакция В) [3].



## Выводы

Установлено, что под действием электрических разрядов в присутствии кислорода в полистироле образуются гидроперекиси, очень нестабильные по своему характеру. Предложены возможные химические механизмы деструкции, сшивания и окрашивания полистирола под действием электрических разрядов в воздухе.

Институт физики  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
1 III 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, В. А. Парубок, А. Н. Цикин, Сб. Пробой диэлектриков и полупроводников, изд-во «Энергия», 1964, стр. 301.
2. М. А. Багиров, Е. Я. Волченков, В. П. Малин, Материалы конференции молодых ученых и аспирантов АН АзССР, серия физич., технич. и математич. наук, Баку, 1966, стр. 129.
3. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
4. О. Б. Запольский, Высокомолек. соед., 7, 615, 1965.
5. Н. И. Селиванов, Э. И. Кириллова, В. В. Максимова, Высокомолек. соед., 8, 1418, 1966.
6. Е. Е. Барони, Высокомолек. соед., 3, 960, 1961.
7. L. Szabelledy, Z. anorg. allg. Chem., 75, 165, 1928.
8. P. Alexander, D. Tom s, J. Polymer Sci., 22, 343, 1956.

УДК 66.095.26:678.746-13

## ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИЛЬБЕНА С АЦЕНАФТИЛЕНОМ И СТИРОЛОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, А. И. Шепелева,  
Л. И. Дмитриевская

Стильбен и его производные применяются в качестве люминесцентных добавок при полимеризации стирола в производстве пластмассовых сцинтилляторов [1].

Представляло интерес выяснить возможность сополимеризации стильбена со стиролом и другими мономерами и оценить реакционную способность стильбена в реакции сополимеризации, так как известно, что он образует сополимеры [2—4], хотя сам и не полимеризуется [4] под влиянием радикальных инициаторов.

В настоящей работе с помощью полярографического метода изучена сополимеризация стильбена с аценафтиленом и стиролом, иницируемая динитрилом азоизомаэляной кислоты, и рассчитаны константы сополимеризации.

### Экспериментальная часть

Исходные вещества. Аценафтилен, технический, многократно перекристаллизованный из этанола — желтое кристаллическое вещество с т. пл. 92°. Стильбен, *транс*-изомер, чистый — белое кристаллическое вещество с т. пл. 124°. Стирол промышленного выпуска, освобожденный от ингибитора и дважды перегнанный в вакууме, имел т. кип. 145,2°,  $d_{20}^{20}$  0,906. Динитрил азоизомаэляной кислоты, дважды перекристаллизованный из этанола, т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили ампульным методом в толуоле (с аценафтиленом — система I) и в диметилформамиде (со стиролом — система II) при 70° в течение 8—14 час. в присутствии 1,75 вес. % динитрила азоизомаэляной кислоты.