

Свободно-ионный механизм предполагает пропорциональность скорости полимеризации концентрации свободных ионов и, следовательно, электропроводности системы. Действительно, соотношение скоростей полимеризации циклодиметилсилоксанов (как Д-4, так и Д-5) в ацетоне под действием СК и СН, равное  $\sim 4$ , близко к соотношению электропроводностей этих силоксандиолятов ( $\sim 5$ ) в тех же условиях (табл. 2). Из табл. 2 также следует, что при растворении Д-4 и Д-5 в ацетоне скорость их полимеризации возрастает под действием СК на три порядка, а под действием СН — на 5 порядков.

Таким образом, результаты измерений электропроводностей силоксандиолятов калия и натрия в ацетоновых растворах циклосилоксанов Д-4 и Д-5 и кинетические данные по полимеризации последних служат подтверждением ранее высказанного предположения [1] о том, что активными центрами при анионной полимеризации циклосилоксанов в ацетоне являются свободные ионы.

Силоксандиоляты калия и натрия синтезировали по методике [6]. По данным газожидкостной хроматографии, чистота циклосилоксанов Д-4 и Д-5 составляла 99,9%.

Кинетику полимеризации в блоке изучали ультразвуком по методике [7]. Константу скорости (в блоке) рассчитывали по конверсии исходного циклосилоксана 20%. Опыты по полимеризации Д-4 и Д-5 в растворе проводили методом отбора проб [8]. При проведении полимеризации в растворе константу скорости рассчитывали до конверсии 8—10%. Кондуктометрические измерения проводили с помощью описанного ранее [2] моста переменного тока. Предельные эквивалентные электропроводности  $\lambda_0$  определяли в первом приближении по Фуоссу и Краусу [9], экстраполируя графически зависимость  $1/\lambda$  от  $\lambda$  к  $c = 0$  ( $c$  — концентрация электролита).

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
24 XI 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, Н. П. Тимофеева, Т. Д. Долецкая, А. Л. Клебанский, Высокомолек. соед., A13, 183, 1971.
2. В. В. Пчелинцев, Е. Г. Каган, Ю. А. Южелевский, Ж. прикл. химии, 8, 1842, 1973.
3. Ю. Я. Фиалков, А. И. Житомирский, Ю. А. Тарабенко, Физическая химия водных растворов, «Химия», 1973.
4. А. Барри, Х. Бек, Неорганические полимеры, «Мир», 1965, стр. 153.
5. C. L. Lee, O. K. Johannson, J. Polymer Sci., A1, 3031, 1966.
6. I. Gebhardt, B. Lengyel, F. Tork, Magyar kem. Folyoirat, 67, 450, 1961.
7. Ю. А. Южелевский, А. Б. Ганицкий, Э. В. Коган, А. Л. Клебанский, Ж. прикл. химии, 38, 2862, 1965.
8. Ю. А. Южелевский, Е. Г. Каган, В. Н. Фролов, А. Л. Клебанский, Химия гетероциклич. соед., 30, 5, 1968.
9. R. M. Fuoss, Ch. A. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933.

УДК 541.64:547.551

#### ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА ДОБАВКАМИ ФЕНИЛ- $\beta$ -НАФТИЛАМИНА

Т. Г. Ханларов, З. А. Садыхов, Ю. А. Шляпников

Как известно, полисилоксаны при повышенных температурах окисляются с заметными скоростями [1]. Окисление сопровождается образованием твердого осадка. Для защиты полисилоксанов от окисления были рекомендованы различные стабилизаторы [2], однако закономерности действия стабилизаторов при окислении этих полимеров изучены недостаточно подробно.

В настоящей работе авторы изучили окисление силиконового масла П-5, представляющего собой полидиэтилсилоксан, сухим кислородом в присутствии добавки — фенил- $\beta$ -нафтиламина (ФА).

Из литературы известно, что ФА (неозон Д) используется для стабилизации резин и других полимерных материалов [3]. В полиолефинах ФА ведет себя как антиоксидант средней силы [4], имеющий кроме нижней [5], также верхнюю критическую концентрацию [6], выше которой скорость его расходования резко возрастает.

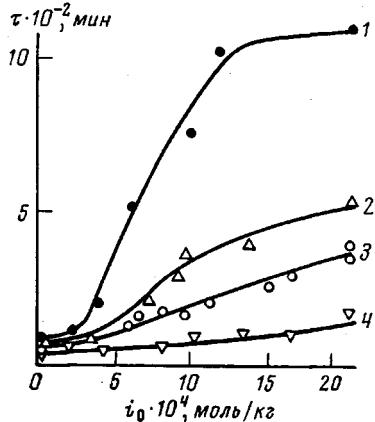


Рис. 1

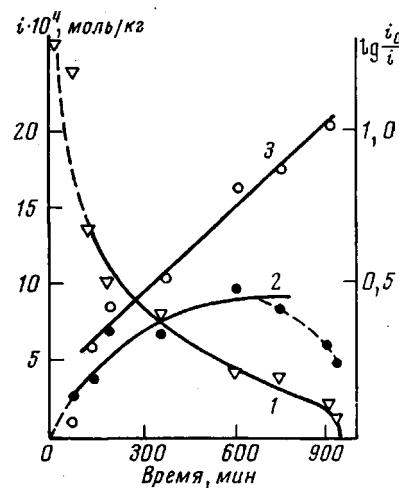


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость периода индукции  $\tau$  окисления полидиэтилсилоксана от [ФА] в координатах  $\tau - i_0$  при 200 (1), 205 (2), 210 (3) и 220° (4); вес образца — 100 мг

Рис. 2. Изменение концентрации ФА в ходе окисления полидиэтилсилоксана:  
1 — при 200°; 2 — количество ФА, перегнавшегося на холодные части сосуда; 3 — изменение концентрации ФА в координатах  $\lg i_0/i$  — время окисления;  $P_{O_2} = 300$  тор, вес образца — 100 мг

Следовало ожидать проявления тех же явлений и при окислении полидиэтилсилоксана, в котором превращению в первую очередь подвергаются насыщенные углеводородные фрагменты —  $C_2H_5$ .

В работе использовали силиконовое масло П-5, прогретое в вакууме при 200° в течение 1,5 час., для удаления летучих примесей, включая следы воды. Антиоксидант — ФА, возгоняли в вакууме (т. пл. 108°).

Методика определения периода индукции и анализа антиоксиданта существенно не отличалась от описанной в работах [7,8].

На рис. 1 приведены кривые зависимости периода индукции  $\tau$  окисления полидиэтилсилоксана от концентрации ФА при 200—220°, давление кислорода во всех случаях составляло 300 тор. На кривых отчетливо проявляется нижняя критическая (неэффективная) концентрация  $i_{kp}$ , составляющая при 200°  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг. Выше  $i_{kp}$  период индукции при 200° растет в соответствии с формулой:  $\tau = \tau_{kp} + k^{-1} \ln(i_0/i_{kp})$  [9], где  $k = 2,5 \cdot 10^{-5}$  сек<sup>-1</sup> до концентрации  $i_0 \approx 1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/кг, после чего рост  $\tau$  замедляется. Аналогичное явление наблюдалось и при окислении полиолефинов.

Кривая изменения концентрации ФА в ходе окисления полидиэтилсилоксана при 200° и начальной концентрации антиоксиданта  $i_0 = 2,56 \cdot 10^{-3}$  моль/кг приведена на рис. 2. Видно, что после резкого скачка (до  $i \approx 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/кг) в первые минуты окисления ФА расходуется по

закону первого порядка ( $i = i_0 \exp(-kt)$ , где  $k = 3,4 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ) до концентрации  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  моль/кг, после чего остаток ФА быстро исчезает и период индукции оканчивается.

Наличие скачка в начале периода индукции свидетельствует о существовании верхней критической концентрации ФА в полидиэтилсилоксане [6].

Учитывая, что значительная часть ФА в условиях эксперимента улетучилась из полимера, оседая на холодных частях реакционного сосуда, мы определили «химическую» составляющую константы скорости, равную  $(1,2-1,3) \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ .

Различие в значениях  $k$ , определенных двумя методами, объясняется неточностью формулы зависимости периода индукции от концентраций, не учитывающей действия продуктов превращения антиоксиданта.

Как следует из изложенного выше, закономерности стабилизирующего действия фенил- $\beta$ -нафтиламина при окислении полидиэтилсилоксана качественно те же, что и при окислении полиолефинов, что свидетельствует о большом сходстве в механизмах окисления этих веществ. Однако по абсолютному значению  $\tau$  полидиэтилсилоксан оказывается значительно стабильнее, чем полиолефины.

Азербайджанский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
8 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андреанов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
2. Анг. пат. 801134, 1958.
3. Л. Г. Ангерт, А. С. Кузьминский, Роль и применение антиоксидантов в каучуках и резинах, Госхимиздат, 1957.
4. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. И. Молвина, Е. С. Торсуева, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 1405, 1966.
5. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
6. И. А. Шляпникова, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 8, 769, 1966.
7. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.
8. С. С. Юшкевиччюте, Ю. А. Шляпников, Труды АН ЛитССР, 1969, № 3, 153.
9. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, Е. С. Торсуева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1966.

УДК 541(64+15):547.1'128

#### О РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ

*В. С. Тихомиров, В. В. Пономарев, В. И. Серенков,  
Г. В. Левит*

Процессы радиационной полимеризации привлекают внимание исследователей благодаря ряду широко известных преимуществ [1] по сравнению с процессами, инициированными обычными методами.

Полимеризация кремнийорганических мономеров с помощью вещественных инициаторов в некоторых случаях происходит с трудом [2]. Энергию ионизирующих излучений использовали для осуществления полимеризации ряда кремнийорганических соединений: гексаметилциклотрисилоксана [3, 4], винилгептаметилциклотрасилоксана [5], полифункциональных винилсилоксанов [6], винил- и [7, 8], аллилзамещенных силанов [9, 10].