

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- β -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 τ 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].

В настоящей работе исследовали кинетику радиационной полимеризации следующих мономеров: винилтриэтиоксисилана (ВТЭС), метилвинилдиэтиоксисилана (МВДЭС) и диметилвинилэтоксисилана (ДМВЭС), trimethylvinylsilane (TMVC), vinyltrichlorosilane (VTXS), dimethylvinylchlorosilane (DMVXS), trimethylallylsilane (TMAC) и аллилтриэтиоксисилана (АТЭС). Несмотря на то, что радиационная полимеризация некоторых из этих мономеров была исследована ранее, нам представлялось необходимым для выяснения влияния заместителей осуществить ее в одинаковых условиях тем более, что результаты, полученные разными авторами при изучении кинетики полимеризации некоторых мономеров, существенно различаются.

Использовали мономеры с содержанием основного вещества не ниже 99,5%, чистоту контролировали хроматографически. Полимеризацию осуществляли в стеклянных реакционных ампулах, предварительно тщательно вымытых, высушенных и обезгаженных на вакуумной установке до прекращения газовыделения при 10^{-6} tor. Ту же вакуумную систему использовали для обезгаживания мономеров, заполнения реакционных ампул и удаления непрореагированного мономера после облучения. Конверсию рассчитывали исходя из гравиметрических данных. Радиационно-химический выход определяли по формуле [1]

$$G = (m/gDM) \cdot 0,97 \cdot 10^6$$

(m — выход полимера, g , g — масса облученного мономера, g , D — поглощенная доза, $Mrad$; M — молекулярная масса мономера).

Источником излучения служила типовая кобальтовая установка К-60000, дозиметрию поля излучения которой осуществляли ферросульфатным методом. Мощность дозы в экспериментах составляла 100 rad/сек, температура полимеризации 25°. ИК-спектры снимали на приборах ИКС-22 и UR-10, используя кювету из КВЧ. Молекулярные массы определяли эзбуллиоскопически.

Все полученные полимеры представляли собой светло-окрашенные каучукоподобные аморфные вещества, растворимые в бензоле, толуоле, ксилоле, ацетоне. При контакте с воздухом в результате гидролиза и конденсации хлорсодержащие мономеры переходили в нерастворимое состояние. Как показывают ИК-спектроскопические данные, полученные непосредственно после облучения, в полимерных продуктах исчезло или существенно уменьшалось поглощение в областях, характерных для винильных и аллильных групп [11], интенсивно проявляющееся в спектрах мономеров (область около 1600, 960 cm^{-1} в винильных мономерах и 1630, 1190, 1160 cm^{-1} в аллильных). Растворимость полимеров и спектральные данные дают основание полагать, что образование полимеров происходит за счет полимеризации по винильным и аллильным связям, а не за счет процессов поликонденсации, к которым склонны этокси- и хлорзамещенные мономеры. При хранении продуктов полимеризации этих мономеров на воздухе в них ИК-спектроскопически наблюдается появление $\equiv Si-O-Si-$ связей.

В таблице приведены скорости полимеризации мономеров, радиационно-химические выходы и молекулярные массы образующихся продуктов.

Нам представляется весьма существенным, что скорость полимеризации винилсиланов сильно зависит от типа заместителей у атома кремния. Так, замена одной метильной группы в TMVC на этоксигруппу приводит к 20-кратному увеличению скорости полимеризации. Введение каждой следующей этоксигруппы увеличивает ее в 2 раза. Характерно, что введение другого заместителя, оказывающего отрицательное индуктивное влияние (атома хлора), действует аналогичным образом.

Известно, что при инициировании полимеризации перекисью дитретибутила реакционная способность TMVC и ВТЭС примерно одинакова [12], а VTXS в этих условиях вообще не полимеризуется [13]. Учитывая это, мы предполагаем, что в случае радиационного инициирования полимеризация исследованных мономеров осуществляется не по радикальному, а по

Данные по кинетике полимеризации мономеров
 (Мощность дозы 100 рад/сек, 25°)

Мономер	Скорость полимеризации $\times 10^{-1}$, моль/л·сек	Радиационно-химический выход, молекул/100 эв	M
ВТЭС	1,230	130	6000
МВДЭС	0,576	61	4000
ДМВЭС	0,295	37	3000
ТМВС	0,013	1,9	400
ВТХС	0,920	148	5000
ДМВХС	0,300	34,8	3000
ТМАС	0,186	34	600
АТЭС	0,143	17,3	1000

ионному механизму. В пользу этого предположения свидетельствует более высокая реакционная способность ТМАС, по сравнению с ТМВС, что наблюдалось и при полимеризации этих мономеров с катализаторами ионного типа [14].

Научно-исследовательский
институт пластических
масс

Поступила в редакцию
17 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Радиационная полимеризация, «Химия», 1967.
2. А. М. Полякова, В. В. Коршак, А. А. Сахарова, А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 976.
3. E. J. Lawton, W. T. Grubb, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 19, 455, 1956.
4. W. J. Burlant, C. Taylor, J. Polymer Sci., 41, 547, 1959.
5. J. Tabata, H. Kimura, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 827, 1964.
6. К. С. Конобаевский, Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 8, 553, 1966.
7. J. Tabata, H. Kimura, H. Sobue, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 67, 620, 1964.
8. K. Hoyakawa, K. Kawase, H. Jamakita, S. Inagaki, J. Polymer Sci., B5, 1077, 1967.
9. И. Н. Ляшенко, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, А. В. Топчев, А. С. Фельдман, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 3, 833, 1961.
10. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, Л. С. Полак, Т. И. Чернышева, Высокомолек. соед., 6, 2002, 1964.
11. Н. А. Чумагеский, Оптика и спектроскопия, 10, 69, 1961.
12. R. E. Scott, K. C. Fritsch, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2670, 1959.
13. R. Y. Mixer, D. L. Botley, J. Polymer Sci., 18, 573, 1955.
14. S. Murahashi, S. Nazakura, M. Sumi, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 670, 1959.

УДК 541.64:536.7

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД — ВОДА

**И. А. Усков, А. М. Цыплакова, В. И. Кленин,
В. С. Раевский**

Водорастворимые полимеры приобретают все большее значение в связи с их флокулирующей способностью [1] и гидродинамической активностью [2], проявляющейся в способности понижать сопротивление трения жидкости в турбулентном режиме течения. Большинство исследователей связывают эти явления с чрезвычайно высокой молекулярной массой поли-