

О ВЛИЯНИИ ПОДЛОЖКИ НА ОКИСЛЕНИЕ ДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО ЭЛАСТОМЕРА

Глубокоуважаемый редактор!

Известно, что на скорость окисления в газовой фазе очень большое влияние может оказывать обрыв кинетических цепей на стенах реакционного сосуда [1]. Нами обнаружено аналогичное явление — замедление под влиянием подложки скорости окисления пленок (даже значительной толщины, например 0,5 мм) диметилсилоxанового эластомера, характеризующегося высокой вязкостью (мол. вес. $\sim 10^6$), в котором на начальных стадиях окисления образуется трехмерная сетка.

Установлено, что в определенных условиях пленка на подложке окисляется значительно медленнее, чем без подложки. Например, при сравнении степеней структурирования пленок толщиной 0,5 мм на кварцевой подложке и толщиной 1,0 мм без последней, окислявшихся в течение 10 час. при 250° в токе кислорода в одном реакционном сосуде, оказалось, что в первой пленке образовалось 0,35 поперечных связей на 100 единиц цепи, а во второй — 2,3*. Судя по этим данным, в первой пленке отщепилось 6,5 метильных групп на 100 единиц цепи, во второй — 15,5 **.

Ингибирующее действие подложки, очевидно, должно быть объяснено обрывом на последней кинетических цепей окисления, причем, естественно, что столь большой эффект не может быть объяснен обрывом только тех цепей, которые зарождаются в близлежащем к подложке слое полимера. По всей вероятности, с этим же явлением связано резкое уменьшение скорости окисления (в несколько десятков раз) при введении в полимер кремнеземного наполнителя, имеющего большую поверхность контакта с полимером.

В связи с полученными данными необходимо уточнить выдвинутое ранее объяснение аномальной зависимости скорости окисления от толщины пленки — возрастания скорости окисления с увеличением толщины [3]. Следует считать, что в определенных условиях при окислении пленок на кварцевой подложке определяющим фактором, обусловливающим указанную зависимость, может являться замедляющее действие подложки, а не скорость удаления из образца летучих продуктов, ответственных за разветвление кинетической цепи.

Работа по исследованию обнаруженного явления продолжается.

Поступило в редакцию
23 XI 1968

E. A. Голдовский, A. C. Кузьминский

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, *О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности*, Изд-во АН СССР, 1958.
2. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Высокомолек. соед., 3, 1024, 1961.
3. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Докл. АН СССР, 140, 1324, 1964.

* Толщина пленок выбрана таким образом, чтобы обеспечить одинаковую удельную поверхность на границе с кислородом в обоих случаях.

** О зависимости между числом образовавшихся поперечных связей и числом отщепившихся метильных групп см. в работе [2].