

вичных и вторичных OH-групп в исходных олигодиенах, а также возможностью протекания побочных процессов при синтезе полиуретанов. Эти факторы особенно проявляются при снижении степени завершенности реакции, т. е. при увеличении доли монофункциональных молекул.

Таким образом, применение метода ГПХ дает возможность достаточно корректно определить молекулярные массы и ММР полиуретанов, полученных при соотношении NCO/OH=1, и впервые экспериментально показать влияние РТФ исходного олигомера на эти параметры полиуретанов.

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

Поступила в редакцию
13 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Э. Липатова, Л. В. Рачева, Л. А. Бакало, А. Е. Нестерова, Высокомолек. соед., А14, 1987, 1972.
2. Т. Э. Липатова, А. Е. Нестеров, Л. А. Бакало, Л. В. Рачева, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1973, стр. 50.
3. J. Moacanin, J. Appl. Polymer Sci., 1, 272, 1959.
4. H. Cato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2335, 1966.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. П. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., А15, 2728, 1973.
6. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. М. Шibanova, Авт. свид. 224060, 1968; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
7. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Г. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 6, 1235, 1975.
8. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, В. А. Кроль, Т. П. Насонова, В кн. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1976.

УДК 541.64:546.3

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК НЕЦЕННЫХ ИНГИБИТОРОВ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. И. Севастьянов, Е. Н. Овчаренко, Т. В. Ляшин

Сформулированный недавно принцип «неценного ингибиования» [1, 2] был экспериментально подтвержден на примере стабилизации полиорганосилоксанов высокодисперсными металлами [3, 4].

Одним из условий использования химического соединения Z в качестве потенциального стабилизатора акцептора O₂ является кинетический критерий [1] вида

$$v_{Z+O_2} \gg \sum_i v_i, \quad (1)$$

где v_{Z+O_2} — скорость взаимодействия Z с O₂, $\sum_i v_i$ — суммарная скорость процессов деструкции полимера, идущих с участием кислорода (RH+O₂, R⁺+O₂ и т. д.).

В данной работе полярографическим методом на базе мембранных электрода Кларка [5] рассмотрены начальные стадии окисления высокодисперсных металлов (продуктов бескислородного разложения оксалатов Fe, Cu, Co и Ni) для оценки выполнимости критерия (1) при различных температурах.

Запись кинетических кривых в интервале 80–370° производили самописцем полярографа ОН-102. Чувствительность установки $\sim 10^{-6}$ моль O₂; величина измеряемых токов в потенциостатическом режиме 10^{-9} а; дрейф тока за 72 часа $\leq 1\%$; инерционность 10–15 сек.; относительная ошибка измерения скорости поглощения кислорода — 10%.

Кривая поглощения кислорода (рис. 1) в начальный период при $\tau \sim 20$ сек. представляет собой результат двух процессов: установление стационарной концентрации газа и поглощение O_2 образцом в замкнутом объеме. Для учета влияния инерционности установки на быструю кинетику окисления был использован графический дифференциальный метод. Истинная кривая поглощения (кривая 3) представляет собой разность кривой контрольного опыта (кривая 1) и экспериментальной кривой окисления (кривая 2). Начальную скорость окисления v_0 определяли по тангенсу угла наклона квазипрямолинейного участка S-образной кривой (рис. 1), характерной для гетерогенных реакций. Типичные кинетические кривые окисления высокодисперсных металлов Fe, Cu, Co, Ni представлены на рис. 2. За нулевой момент времени принимали момент, когда кривая 2 (рис. 1) «расходится» с кривой 1. На рис. 1 данное время обозначено индексом A.

Скорость поглощения O_2 быстро изменяется во времени как за счет окисления металла, так и за счет снижения парциального давления O_2 . Впоследствии дозы O_2 приводят к некоторому увеличению скорости окисления, но затем она опять интенсивно уменьшается. С последующими дозами кислорода уменьшение скорости становится явственным из-за насыщения активной поверхности (рост окисной пленки).

Предварительные эксперименты показали (рис. 3), что v_0 пропорциональна количеству металла $((1,5-4,0) \cdot 10^{-3} \text{ г})$ (рис. 3, a) и начальному парциальному давлению кислорода $p_{O_2}^n$, где $n=1 \pm 0,1$ (в интервале 1—4 тор).

Значения удельной скорости окисления высокодисперсных металлов при различных температурах

Металлы	$\bar{v}_0 \cdot 10^6, \text{ моль/тор}\cdot\text{г}\cdot\text{сек}$ при $T, ^\circ\text{C}$			
	370	290	200	80
Fe(FeO)	$9,2 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$
Cu	$4,4 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	—
Co(CoO)	$2,6 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	—
Ni	$1,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,05$	—

По величине удельной скорости \bar{v}_0 , моль/тор·г·сек, значения которой представлены в таблице, металлы расположены в следующей последовательности:



Отметим, что величина \bar{v}_0 при используемом способе получения высокодисперсных металлов однозначно связана с удельной поверхностью, которая убывает в последовательности (2).

Температурная зависимость скорости окисления подчиняется уравнению Аррениуса. Эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ для всех исследуемых веществ равна $3,0 \pm 0,6$ ккал/моль. В общем случае $E_{\text{эфф}}$ диффузионно-контролируемой гетерогенной реакции складывается из энергии активации адсорбции газа поверхностью реагента E_a , собственно химической реакции E_p и диффузии O_2 через окисный слой E_d

$$E_{\text{эфф}} = E_a + E_p + E_d \quad (3)$$

Таким образом, температурный коэффициент зависит от степени превращения реагента α , толщины и структуры окисного слоя, а также температуры

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{E_{\text{эфф}}(\alpha, T)}{RT^2} \quad (4)$$

Так, при изучении адсорбции O_2 пирофорным железом [6] при $T=77-273^\circ K$ и давлении $O_2 \sim 0,04 tor$, найдено, что $E_{\text{аф}}=E_a=0,12 \text{ ккал}/\text{моль}$. В другом предельном случае, когда скорость процесса определяется диффузией реагентов через окисный слой [7], энергии активации окисления для пластин Fe, Cu, Ni, Co соответственно равны 33,0; 37,7;

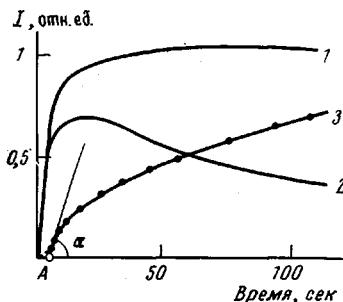


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые: 1 — контрольная, 2 — экспериментальная, 3 — дифференциальная

Рис. 2. Кинетика окисления высокодисперсных Fe (1), Cu (2), Co (3) и Ni (4) при $370^\circ (p_{O_2}=2 tor)$

Рис. 3. Зависимость начальной скорости окисления от количества металла (a) и парциального давления O_2 (б) при 200°

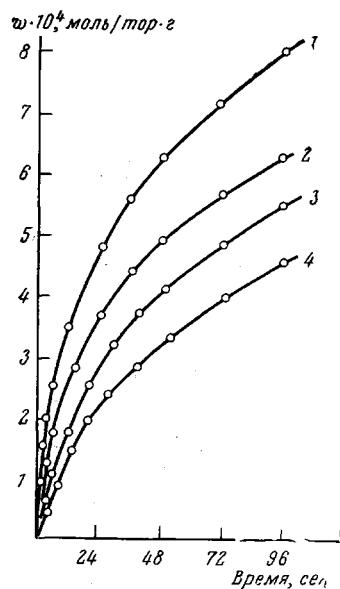


Рис. 2

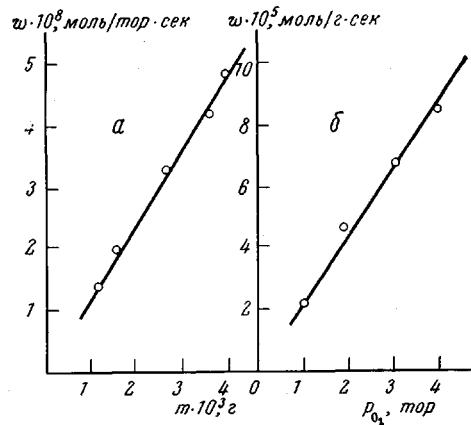


Рис. 3

45,0; 23,4 ккал/моль. В промежуточном случае при изучении образования тонких пленок окислов найдено, что для Ni $E_{\text{аф}}=4 \text{ ккал}/\text{моль}$ [8]. Из приведенных значений энергии активации следует, что на начальных стадиях окисления высокодисперсных металлов диффузия O_2 практически не оказывает влияния на скорость процесса.

Температурная зависимость v_0 позволяет найти оптимальные условия использования высокодисперсных металлов как нецепных ингибиторов термоокислительной деструкции полимеров. Например, в приближении «гомогенности» процесса окисления (принимая размер частиц стабилизатора $\leq 1 \text{ мкм}$) получаем при 400° следующие значения v_{z+O_2} , моль/л·сек: Fe — $14,5 \cdot 10^{-2}$, Cu — $9,4 \cdot 10^{-2}$, Co — $4,5 \cdot 10^{-2}$, Ni — $3,5 \cdot 10^{-2}$. При скорости окисления полимера $\sum v_i | 400^\circ = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}\cdot\text{сек}$ [4] условие (1) выполняется в данной температурной области для всех исследуемых металлов. Действительно, в работах [3, 4] было эксперименталь-

но показано, что высокодисперсные металлы, генерируемые из оксалатов, являются эффективными стабилизаторами ряда термостойких полимеров.

Авторы выражают благодарность Г. П. Гладышеву за постоянное внимание к работе.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
25 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 216, 585, 1974.
2. Г. П. Гладышев, Высокомолек. соед., А17, 1257, 1975.
3. О. А. Шустова, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 221, 399, 1975.
4. Е. Н. Овчаренко, О. А. Шустова, Высокомолек. соед., Б17, 864, 1975.
5. В. И. Севастьянов, Е. Д. Барсуков, Ж. физ. химии, 50, 2738, 1976.
6. А. К. Galwey, R. Gray, J. Chem. Soc., 17, 1935, 1972.
7. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, Окисление металлов и сплавов, Изд-во иностр. лит., 1955.
8. C. M. Quinn, M. W. Roberts, Trans. Faraday Soc., 60, 899, 1964.

УДК 541.64:547.431:542.952:

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МОНОМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

P. И. Езриелев

Копечек и Лим [1], изучая полимеризацию гликольметакрилатов, обнаружили аномальную зависимость скорости полимеризации от концентрации мономера в воде; экспериментально найденная зависимость скорости полимеризации монометакрилата этиленгликоля (ММЭГ) удовлетворяла следующему соотношению:

$$v = k[M]^{0.5}[I]^{0.5}$$

Необычно низкий порядок реакции по мономеру объясняется тем, что вода является плохим растворителем, понижающим подвижность растущих цепей и скорость обрыва. Было также показано, что в более хороших растворителях порядок по мономеру составлял 0,9 в диэтиленгликоле и 1,2 в этаноле. Отклонение кинетического порядка по мономеру от единицы авторы работы [1] пытались объяснить различной активностью этих растворителей в реакции переноса цепи. С этим трудно согласиться, и более вероятным следует считать, по крайней мере в случае этанола и диэтиленгликоля, различие вязкости растворителя. Вероятно, что порядок реакции по мономеру при полимеризации в воде вообще величина переменная. При рассмотрении литературных данных по полимеризации в воде можно заметить, что аномальные зависимости являются обычным явлением [2–4]. Практически во всех случаях отмечается отчетливое повышение скорости полимеризации, молекулярной массы и изменения ряда других характеристик.

В настоящей работе делается попытка анализа причин аномальной кинетики полимеризации ММЭГ в водных растворах.

Кинетику полимеризации контролировали дилатометрически. Для этого раствор мономера помещали в ПЭ-ячейку, которую замораживали в жидким азоте и помещали в широкую пробирку с трехходовым краном. Чередуя вакуумирование, размораживание и замораживание, можно было измерять объемы, занятые мономером и полимером, и тем самым определять скорость полимеризации.