

УДК 541.64:547.1'128

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

*В. С. Папков, А. Ф. Булкин, А. А. Жданов,  
Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов*

В области температур 225—330° исследована кинетика образования формальдегида при барботаже через полидиметилсилоксановые жидкости ПМС-300 и ПМС-400 окисляющей газовой смеси, содержащей O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в различном соотношении. Анализ температурной зависимости скорости образования формальдегида показал, что процесс окисления полидиметилсилоксана является разветвленным цепным процессом. Изучена температурная зависимость времен ингибирования окисления в присутствии мелкодисперсного гетерогенного ингибитора — металлоциклюксана. На основании этих данных вычислена энергия активации *E* и зарождения цепей при окислении полидиметилсилоксана, оказавшаяся равной 67±2 ккал/моль.

Окисление полидиметилсилоксана (ПДМС) происходит по цепному механизму и сопровождается образованием формальдегида, муравьиной кислоты, воды, силанольных групп у атома кремния, а также поперечных силоксановых связей между молекулами ПДМС [1—3]. По аналогии с механизмом окисления углеводородов предложен ряд цепных механизмов окисления метильных групп [2—5]. Однако подробного изучения кинетических закономерностей процесса окисления ПДМС в широком интервале температур до настоящего времени не проведено, хотя именно такие исследования должны привести к выявлению наиболее оптимальных путей стабилизации ПДМС. Первые шаги в этом направлении сделаны в недавних работах [6, 7], но, к сожалению, авторами выбрана область температур (120—140°), не представляющих практического интереса.

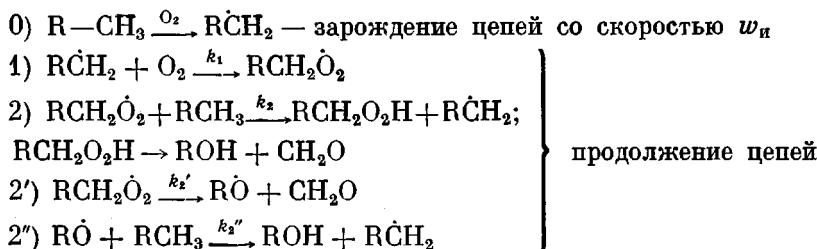
Цель настоящей работы — подробное изучение кинетики процесса окисления ПДМС при 220—330°.

Объектами исследования были полидиметилсилоксановые жидкости ПМС-300 и ПМС-400 и ПДМС (СКТВ-1) с молекулярной массой 300 000; все полимеры имели trimethylsiloxane groups на концах цепи. Олигомерные ПДМС были выбраны нами в качестве модельных объектов исследования по той причине, что они имеют достаточно низкую вязкость при температурах выше 200° (менее 20 сст), и поэтому влияние диффузионных факторов на кинетику их окисления должно быть незначительным. Окисление проводили в стеклянной ячейке, в которую помешали образец в кварцевом стаканчике диаметром 8 и высотой 25 мм. Навеска образца составляла 0,25—1,0 г. Окисляющую газовую смесь, содержащую 10—100 об.% O<sub>2</sub> и азот, подавали из газгольдера и после осушки (конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и ангидрон) при помощи стеклянной трубы диаметром 5 мм, опущенной на дно кварцевого стаканчика, барботировали через образец. В опытах по окислению с поверхности каучук помещали в тот же кварцевый стаканчик и обдували из трубы, поднятой над поверхностью образца на 5 мм. Было обнаружено, что оптимальной скоростью подачи окисляющей смеси является 15 мл/мин. Окисляющая ячейка находилась в печи, температура которой поддерживалась с точностью ±1°. Для предотвращения последующего окисления продуктов реакции в ячейке над стаканчиком их отдували током азота. Продукты окисления конденсировали в ловушках с ацетоном при температуре жидкого азота. Было установлено, что полимеризация формальдегида в этих условиях не происходит. Ацетоновый раствор из ловушек через определенные интервалы времени (5—15 мин.) ана-

лизировали на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель — гелий, стационарная фаза — ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты, нанесенный на тefлон, детектор — катарометр). Контрольные опыты показали, что при использовании указанной стационарной фазы удается количественно анализировать содержание в ацетоновых растворах ожидаемых продуктов окисления: формальдегида, муравьиной кислоты и силоксановых циклов. Калибровку по формальдегиду проводили при помощи его водных и водно-ацетоновых растворов. Среднеквадратичная ошибка опыта при калибровке составляла  $\pm 3\%$ . При барботаже азота или окисляющей смеси через жидкость наблюдали образование «дымка», не конденсирующегося в ловушках. ИК-спектры «дымка», улавливаемого при помощи специальных аэрозольных фильтров, были подобны ИК-спектрам исходной жидкости (имелся дублет в области частот антисимметричных колебаний связей Si—O при  $1025$  и  $1095 \text{ cm}^{-1}$ ). Унос массы жидкости с «дымком» не превышал  $1,5\%/\text{час}$ .

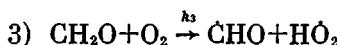
Анализ конденсирующихся продуктов окисления и газовой смеси после ловушек (на CO и CO<sub>2</sub>) показал, что до  $300^\circ$  в указанных условиях окисления формальдегид является практически единственным углеродсодержащим продуктом окисления. Это означает, что наблюдаемое в ряде работ образование муравьиной кислоты и CO<sub>2</sub> было следствием окисления формальдегида, и что, по крайней мере, до  $330^\circ$  акт окисления метильной группы не приводит к одновременному развитию процесса деполимеризации силоксановой цепи. Образование при окислении ПДМС только одного углеродсодержащего продукта и отсутствие стабильных промежуточных продуктов окисления [3] упрощает исследование кинетики этого процесса, так как позволяет судить об общей скорости окисления по скорости образования CH<sub>2</sub>O.

С учетом различных предложенных механизмов [2—4] отдельные стадии цепной реакции окисления можно представить следующим образом:

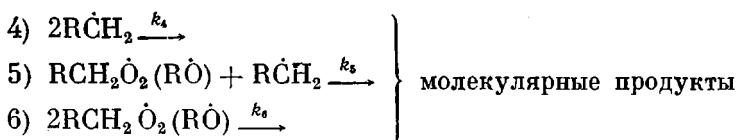


Здесь R означает фрагмент цепи молекулы ПДМС  $-\text{O}-\overset{|}{\text{Si}}(\text{CH}_3)-$ , а  $k_{1,2}$  — константу скорости соответствующей реакции.

Высказывалось предположение [3], что при высоких температурах может происходить вырожденное разветвление цепей при окислении молекул CH<sub>2</sub>O



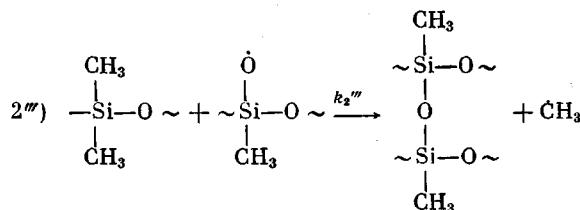
Квадратичный обрыв цепей в зависимости от условий окисления может происходить при взаимодействии радикалов RC>H<sub>2</sub>, RCH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и RO



Рассмотренная выше схема окисления была предложена по аналогии со строго доказанными цепными механизмами окисления углеводородов. Однако термохимический анализ показывает, что при окислении ПДМС возможен также иной путь развития кинетической цепи.

Действительно, поскольку энергия силоксановой связи Si—O  $Q_{\text{Si-O}}$  составляет  $107$ — $115$  ккал/моль [8], а  $Q_{\text{Si-C}} \sim 70$  ккал/моль (так, для

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$   $Q_{\text{Si}-\text{C}}=71,8$  ккал/моль [9]), тепловой эффект  $q$  реакции



должен составлять ~40 ккал/моль. Если в этом случае правомерно использование правила Поляни — Семенова для расчета энергии активации  $E = -11 - 0,25q$  [10], то  $E$  для этой реакции должно быть близко к нулю. Реакция (2'') термохимически оказывается менее выгодной, так как  $q$  этой реакции значительно ниже. Если принять значение энергии связи C—H в метильной группе равной ~95 ккал/моль (как для парафинов [9]), а связи O—H — 102 ккал/моль (как у спиртов [9]), то  $q$  этой реакции должна составлять ~10 ккал/моль, а  $E \sim 8$  ккал/моль. К подобным выводам приводит также термохимический анализ реакций радикала  $\text{RCH}_2\dot{\text{O}}_2$ .

В случае реакции (2'') в продолжении цепи окисления участвует радикал  $\text{CH}_3$ , который после присоединения кислорода при температурах окисления ПДМС может распадаться по мономолекулярному механизму [11]



Радикал OH может взаимодействовать с молекулами ПДМС по схемам, аналогичным реакции (2'') с образованием воды, и по схеме (2'') с образованием силанольной группы. Термохимически оба направления, по-видимому, равнозначны:  $q$  для реакции типа (2'') составляет ~22 ккал/моль ( $Q_{\text{no-n}} \approx 117$  ккал/моль), а для реакции типа (2'') ~20 ккал/моль, если принять значение энергии связи Si—OH равным 91 ккал/моль [11], или ~40 ккал/моль, если считать более вероятным значение энергии связи Si—OH, как и связи Si—O, около 100 ккал/моль. Рекомбинация радикалов  $\text{CH}_3$  и OH должна приводить к образованию молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Интересно заметить, что метиловый спирт был действительно обнаружен в продуктах окисления гексаметилдисилоксана [3].

Естественно, что упрощенный термохимический анализ еще не позволяет судить о соотношении различных рассмотренных реакций в процессе окисления ПДМС, так как для этого необходимо сопоставление предэкспоненциальных множителей в константах скоростей этих реакций и учет различия концентраций связей Si—C и C—H в системах. Кроме этого не ясно, каковы истинные значения констант в уравнении Поляни — Семенова для реакций замещения радикалов у атома кремния. Однако преимущества тепловых эффектов реакций предлагаемого механизма по сравнению с реакциями обычно рассматриваемого механизма окисления ПДМС столь значительны, что оставить их без внимания невозможно. В принципе, оба механизма приводят к образованию одних и тех же конечных продуктов окисления. Однако согласно предлагаемому механизму в продолжении цепей участвуют более подвижные радикалы, что существенно для анализа кинетики окисления высоковязких ПДМС и при рассмотрении характера обрыва цепей.

Учет всех конкурирующих реакций продолжения цепи должен был в значительной степени усложнить кинетический анализ экспериментальных данных, поэтому в основу анализа нами была положена упрощенная схема окисления, включающая реакции продолжения цепи (1) и (2).

Для определения оптимальных условий проведения окисления ПДМС в кинетической области нами было исследовано влияние на скорость образования формальдегида  $w$  величины навески образца и скорости барботажа. Было обнаружено, что  $w$  существенно зависит как от скорости барботажа, так и от навески образца. В области температур 220–280°  $w$  является постоянной в течение значительного времени (рис. 1). Отклонение в значениях  $w$  при повторных опытах не превышало 6%. Экспериментально наиболее удобными оказались навески от 0,25 до 0,5 г. В области температур 225–255° при навеске 0,5 г  $w$  перестает увеличиваться при скорости

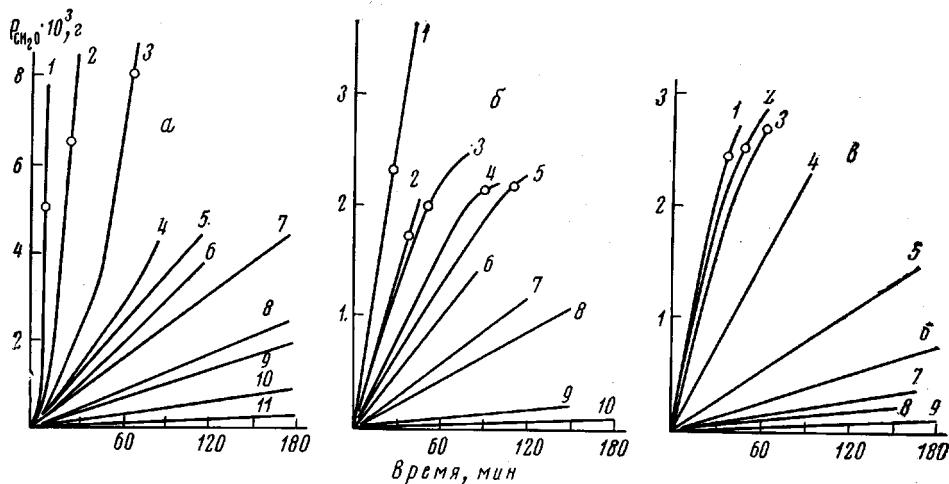


Рис. 1. Кинетика образования формальдегида при окислении 0,5 г ПМС-300 (а) и 0,25 г ПМС-400 (б, в) окисляющей смесью, содержащей 20 (а, б) и 50% О<sub>2</sub> (в): а: 1 — 330, 2 — 305, 3 — 290, 4 — 280, 5 — 270, 6 — 260, 7 — 250, 8 — 242, 9 — 240, 10 — 230, 11 — 226; б: 1 — 290, 2 — 280, 3 — 270, 4 — 260, 5 — 255, 6 — 254, 7 — 252, 8 — 250, 9 — 240, 10 — 230; в: 1 — 270, 2 — 265, 3 — 260, 4 — 255, 5 — 250, 6 — 245, 7 — 240, 8 — 235, 9 — 230. Р<sub>CH<sub>2</sub>O</sub> — количество CH<sub>2</sub>O; кружками обозначен момент гелеобразования жидкости

барботажа выше 15 мл/мин, а при навеске 0,25 г — при скорости барботажа выше 5 мл/мин. Поэтому скорость барботажа в опытах составляла 15 мл/мин. В этих условиях окисления большая часть образца находится в виде пены (особенно при навеске 0,25 г). Интересно отметить, что при 240–250°  $w$  в расчете на 1 г вещества при навеске 0,5 г больше в 2–2,5 раза, чем при навеске 0,25 г (рис. 1). Этот факт свидетельствует о влиянии на скорость окисления соотношения между объемом и поверхностью образца (поверхность можно считать равной при обеих навесках, так как высота пены была одинакова). Такое явление характерно для цепных реакций в газовой фазе при обрыве цепей на стенках сосуда (линейном обрыве [10]). При жидкофазном окислении обрыв цепей, как правило, происходит при взаимодействии двух радикалов (квадратичный обрыв), однако при сильно развитой поверхности раздела жидкость — сосуд возможен также линейный обрыв [12, 13]. По-видимому, при нашей методике проведения окисления осуществлялись условия, благоприятные для линейного обрыва цепей. К выводу о линейном характере обрыва цепей в наших условиях эксперимента приводит также анализ температурной зависимости  $w$  при 225–250°. При рассмотрении зависимости  $\lg w$  от  $1/T$  (рис. 2) следует прежде всего отметить, что эта зависимость не является линейной и что соответственно эффективная энергия активации процесса окисления  $E_{\text{eff}}$ , формально определяемая как  $d \ln w/d(1/T) = -E_{\text{eff}}/R$ , не является постоянной. Характерным является резкое уменьшение значений  $E_{\text{eff}}$  при 250–280°. В зависимости от навески образца и содержания О<sub>2</sub> в газовой смеси  $E_{\text{eff}}$  уменьшается до 5–14 ккал/моль. Такие низкие значения  $E_{\text{eff}}$  и повышение

температуру резкого уменьшения  $E_{\text{af}}$  при увеличении содержания  $O_2$  в окисляющей смеси свидетельствуют о том, что в этой области температур при используемых скоростях барботажа окисление происходит в диффузионном режиме. На это показывает также то, что вследствие лучшего массообмена при навесках 0,25 г скорость образования  $\text{CH}_2\text{O}$  в расчете на 1 г ПДМС при этих температурах становится выше, чем при навесках 0,5 г.

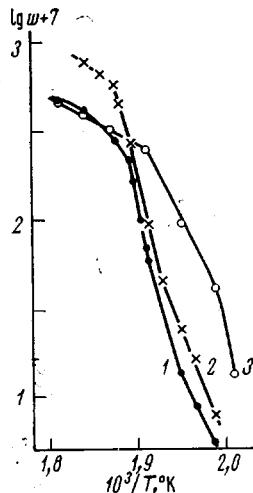


Рис. 2. Зависимость скорости образования формальдегида от температуры в координатах Аррениуса при различных условиях окисления ПДМС:

1 — ПМС-400 (рис. 1, б);  
2 — ПМС-400 (рис. 1, в);  
3 — ПМС-300 (рис. 1, а)

кинетических закономерностей процесса окисления (см., например, [12]) показывает, что ни характер температурной зависимости  $E_{\text{af}}$ , ни столь ее высокие значения не могут быть объяснены в рамках неразветвленного цепного механизма окисления.

Рассмотрим возможные температурные зависимости и значения  $E_{\text{af}}$  в случае разветвленного цепного механизма. Отметим еще раз следующие особенности процесса окисления ПДМС: скорость окисления ПДМС равна скорости образования  $\text{CH}_2\text{O}$ ; последняя ( $w$ ) является постоянной практиче斯基 с начала окисления на протяжении длительного времени; концентрацию  $\text{RCH}_2-\text{H}$ , обозначенную далее как  $[\text{RH}]$ , при наблюдаемых степенях окисления можно считать постоянной. Рассмотрим упрощенную схему окисления, в которой в продолжении цепи участвуют перекисный радикал  $\text{RCH}_2\text{O}_2$ , обозначенный далее как  $\text{RO}_2$  (реакции (1) и (2)). Скорость окисления  $w$  определяется скоростью реакции (2) и равна

$$w = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2] \quad (\text{A})$$

Постоянство  $w$  означает, что окисление проходит при стационарной концентрации радикалов в системе и кинетически-равновесных концентрациях промежуточных (или конечных) продуктов, приводящих к разветвлению цепи. Вследствие этого скорость образования дополнительных радикалов в системе при разветвлении можно выразить через скорость окисления следующим образом:  $w_p = \alpha w = \alpha k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2]$ , где  $\alpha$  — коэффициент, являющийся функцией либо отношения констант скоростей реакций промежуточного продукта (например, гидроперекиси), приводящих к образо-

ванию радикалов и молекулярных конечных продуктов (формальдегида), либо отношения констант скоростей реакций радикала  $\text{RO}_2$  с  $\text{RH}$ , приводящих к образованию конечных продуктов и радикалов, либо (при разветвлении на молекуле конечного продукта) доли конечного продукта, вступающего в реакцию разветвления. Проанализируем схемы с квадратичным и линейным обрывом цепей с учетом реакций (4) и (5), обозначив  $\text{RCH}_2$  как  $\text{R}$ . В соответствии с методом стационарных концентраций радикалов [12] можно записать квадратичный обрыв:  $w_{\text{n}} + \alpha k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2] = k_4 [\text{R}]^2 + k_5 [\text{R}] [\text{RO}_2] + k_6 [\text{RO}_2]^2$ ; линейный обрыв:  $w_{\text{n}} + \alpha k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2] = k_4' [\text{R}] + k_6' [\text{RO}_2]$ , где  $k_4'$  и  $k_6'$  — константы скорости линейного обрыва радикалов  $\text{R}$  и  $\text{RO}_2$  соответственно.

Согласно этим уравнениям при длинных цепях, когда  $[\text{R}] = [\text{RO}_2] \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]}$

[12], стационарная концентрация радикалов  $\text{RO}_2$  в окисляющем ПДМС равна: при квадратичном обрыве цепей

$$[\text{RO}_2] = \frac{\alpha k_2 [\text{RH}]}{2\beta} + \sqrt{\left(\frac{\alpha k_2 [\text{RH}]}{2\beta}\right)^2 + \frac{w_{\text{n}}}{\beta}}, \quad (\text{Б})$$

где

$$\beta = k_6 + k_5 \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} + k_4 \left( \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} \right)^2;$$

при линейном обрыве цепей

$$[\text{RO}_2] = w_{\text{n}}/\delta, \quad (\text{В})$$

где

$$\delta = k_6' + k_4' \frac{k_2 [\text{RH}]}{k_1 [\text{O}_2]} - \alpha k_2 [\text{RH}]$$

Согласно уравнению (А) эффективная энергия активации процесса окисления равна:  $E_{\text{eff}} = E_2 + E_{[\text{RO}_2]}$ , где  $E_2$  — энергия активации реакции (2),  $E_{[\text{RO}_2]} = -R \frac{d \ln [\text{RO}_2]}{d(1/T)}$ . Основной вклад в значение  $E_{\text{eff}}$  вносит  $E_{[\text{RO}_2]}$ , так как  $E_2$  составляет приблизительно 10 ккал/моль [12]. Можно показать, что при квадратичном обрыве

$$E_{[\text{RO}_2]} = E_{\text{n}} + \frac{E_p - E_{\text{n}}}{U}, \quad (\text{Г})$$

где

$$E_{\text{n}} = -R \frac{d \ln \sqrt{\frac{w_{\text{n}}}{\beta}}}{d(1/T)}, \quad E_p = -R \frac{d \ln \frac{\alpha k_2 [\text{RH}]}{2\beta}}{d(1/T)}, \quad U = \sqrt{1 + \frac{4w_{\text{n}}\beta}{([RH]\alpha k_2)^2}}$$

т. е.  $E_{[\text{RO}_2]}$  изменяется в пределах от  $E_p$  до  $E_{\text{n}}$  при изменении соотношения  $4w_{\text{n}}\beta/([RH]\alpha k_2)^2$  от 0 до  $\infty$ , т. е. от состояния, когда радикалы возникают преимущественно вследствие реакции разветвления, до состояния, когда концентрация радикалов определяется только скоростью реакции инициирования цепи. Значение  $E_{\text{n}}$  не может превышать  $1/2E_{\text{n}}$  (энергии активации реакции инициирования) и должно уменьшаться с ростом температуры, поскольку  $k_2$  в выражении для  $\beta$  в уравнении (Б) увеличивается быстрее, чем  $k_1$  ( $E_2 > E_{\text{n}} \geq 0$ ). Значение  $E_{\text{n}}$  зависит от механизма акта инициирования цепей [12], но не должно превышать значения энергии разрыва самой слабой связи в окисляемой молекуле (~70 ккал/моль в случае ПДМС). Значение  $E_p$ , согласно уравнению (7), должно быть меньше суммы ( $E_2 + E_{\text{n}}$ ), где  $E_{\text{n}} = -R(d \ln \alpha / d(1/T))$ . Согласно определению  $\alpha$   $E_{\text{n}}$  должна быть близка к разности между энергиями активации реакций,

приводящих к разветвлению и конечному продукту, и, соответственно, не может, даже в худшем случае, превышать значения энергии активации распада гидроперекиси (30–40 ккал/моль). Из приведенного следует, что разветвление цепей при их квадратичном обрыве не может привести к наблюдаемым значениям  $E_{\text{af}}$ . Однако анализ уравнения (B) показывает, что обнаруженная температурная зависимость  $E_{\text{af}}$  может наблюдаться при разветвлении цепей и их линейном обрыве. Действительно, при значении  $\delta$  в уравнении (B), близком к нулю, даже небольшое изменение  $\alpha k_2 [\text{RH}]$  при увеличении температуры может привести к резкому увеличению  $E_{[\text{RO}_2]}$ . Уравнение (B) позволяет также объяснить, почему резкое увеличение  $E_{\text{af}}$  происходит при более низких температурах, при большем содержании  $\text{O}_2$  в окисляющей газовой смеси и при возрастании навески (понижение  $k'_s$  и  $k'_c$  вследствие уменьшения отношения поверхности к объему). О линейном обрыве цепей в используемых условиях окисления ПДМС свидетельствуют, как было показано выше, и другие экспериментальные факты. Причиной линейного обрыва цепей в наших условиях жидкофазного окисления мог быть обрыв цепей на стенках сосуда (поверхность была достаточно большой вследствие разбрызгивания жидкости на стенки стаканчика при распаде пены) или улетучивание низкомолекулярных радикалов при барботаже, если допустить возможность реакций (2'') и (2''').

Таким образом, кинетический анализ экспериментальных данных на основе упрощенной схемы (реакции (1) и (2)) приводит к выводу о том, что окисление ПДМС является цепным разветвленным процессом. Естественно, что упрощенность модели позволяет использовать уравнение (B) только для качественного рассмотрения. Учет всех возможных реакций продолжения цепи усложняет выражение для эффективной константы продолжения цепи  $k_2$  и  $\alpha$ , но не приводит к качественно иным выводам.

Рассмотрим далее вопрос о разветвлении цепей. Прежде всего заметим, что в области 250° окисление  $\text{CH}_2\text{O}$  не является причиной разветвления цепей. Об этом свидетельствует отсутствие увеличения скорости образование  $\text{CH}_2\text{O}$  при барботаже через ПДМС при этих температурах окисляющей смеси, содержащей формальдегид в концентрации, превышающей в 5 раз концентрацию формальдегида в обычной окисляющей смеси после окисления ПДМС. В связи с этим остается предположить, что разветвление цепей происходит или вследствие распада нестабильного промежуточного продукта (по-видимому, гидроперекиси) или какой-то реакции радикала  $\text{RO}_2$  (или  $\text{RO}$ ) с молекулами ПДМС.

Для более полного понимания особенностей процесса окисления ПДМС необходимо знать кинетические параметры отдельных стадий. В настоящей работе предпринята попытка определить энергию активации акта зарождения цепей. В ходе исследования нами было обнаружено, что органометаллосилоксан  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})(\text{O})_{0,5}\text{O}]_2\text{Mn}$ , полученный обменной реакцией разложения  $\text{MnCl}_2$  и мононаатриевой солью этилтрисиланола [14], является удовлетворительным ингибитором окисления ПДМС. Добавление этого ингибитора в мелкодисперсном виде (диаметр частиц 1–5 мкм) приводит к появлению значительных и четко выраженных периодов торможения (опыты проводили при навеске жидкости 0,5 г и скорости барботажа 15 мл/мин). При этом, несмотря на гетерогенный характер ингибитора, различие во времени ингибирования  $\tau_{\text{инг}}$  в параллельных опытах не превышало 5%.

Полагая, что ингибирующий эффект обусловлен линейным обрывом радикала на атоме металла переменной валентности (с константой скорости  $k_r$ ), как это имеет место при ингибировании окисления углеводородов [12], мы попытались определить  $E_a$  по температурной зависимости  $\tau_{\text{инг}}$ . Обычно определение скоростей зарождения цепей при использовании гомогенных ингибиторов и, соответственно,  $E_a$  по  $\tau_{\text{инг}}$  основано на предположении постоянной скорости гибели радикалов во времени [12]. Только в этом случае  $w_a/n = w_{\text{инг}} = [\text{In}]_0/\tau_{\text{инг}}$  и  $d \ln (1/\tau_{\text{инг}})/d(1/T) = -E_a/R$ , где

$w_{инг}$  — скорость расходования ингибитора,  $[In]_0$  — исходная концентрация ингибитора,  $n$  — число радикалов, гибнущих на одной молекуле ингибитора. При соблюдении указанной предпосылки  $\tau_{инг}$  должно быть пропорционально  $[In]_0$ . Подобные зависимости наблюдаются при гомогенном характере ингибитора в неразветвленных процессах окисления [12].

Однако было обнаружено (рис. 3), что при окислении ПМС-300 в присутствии указанного ингибитора  $\tau_{инг}$  не является линейной функцией его

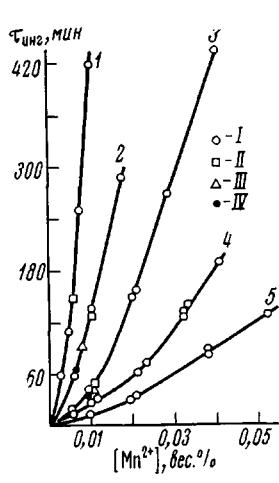


Рис. 3

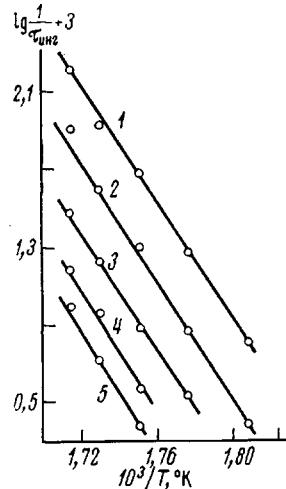


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость времени ингибирования  $\tau_{инг}$  от концентрации  $[C_2H_5Si(OH)(O)_{0,5}O]_2Mn$  в расчете на  $[Mn^{2+}]$ :

1 — 280, 2 — 290, 3 — 298, 4 — 305, 5 — 310°. Содержание  $O_2$  в окисляющей смеси, %: I — 20, II — 50, III — 75, IV — 100

Рис. 4. Зависимость  $lg 1/\tau_{инг}$  от  $1/T$  при различных концентрациях  $[Mn^{2+}]$ :

1 — 0,006, 2 — 0,010, 3 — 0,019, 4 — 0,029, 5 — 0,040%

концентрации, выраженной в весовых процентах от содержания металла  $[Mn^{2+}]$ , а достаточно хорошо подчиняется эмпирическому уравнению

$$\tau_{инг} = k[Mn^{2+}]^{1,5} \quad (Д)$$

В то же время оказалось, что зависимость  $lg(1/\tau_{инг})$  от  $1/T$  при  $[Mn^{2+}] = \text{const}$  в интервале исследованных концентраций  $[Mn^{2+}]$  от 0,006 до 0,050% является линейной (рис. 4), а значение  $-R[d \ln(1/\tau_{инг})]/d(1/T) = E_{инг}$  — постоянным при всех значениях  $[Mn^{2+}]$  и равным  $67 \pm 2$  ккал/моль. Линейность зависимости от  $1/T$  и постоянство значения  $E_{инг}$  заставило нас предположить, что этот параметр является не формальной величиной, а имеет определенный физический смысл. Для выяснения физического смысла  $E_{инг}$  необходимо было проанализировать причины, способные приводить к нарушению линейной зависимости между  $\tau_{инг}$  и  $[In]_0$ . При использовании гомогенного ингибитора такими причинами могут быть дополнительное ингибирующее действие продукта реакции ингибитора с радикалами, термическое или термоокислительное разрушение ингибитора и разветвление цепей. Поскольку в нашем случае ингибитор был нерастворим в ПМС-300 (об этом свидетельствует, в частности, отсутствие  $\tau_{инг}$  при окислении жидкости, декантированной при соответствующей температуре с большого количества ингибитора) и был использован в виде мелкой дисперсии, необходимо учесть кроме указанных выше факторов влияние на скорость ингибирования микрогетерогенности системы.

Однаковый начальный характер окисления ПМС-300 при временах, превышающих  $\tau_{\text{инг}}$ , независимо от  $[\text{In}]_0 = [\text{Mn}^{2+}]$ , указывает на то, что наблюдаемая концентрационная зависимость не связана с дополнительным ингибирующим действием прореагировавшего ингибитора (рис. 5).

Можно показать, что при термическом или термоокислительном разрушении ингибитора, протекающем одновременно с ингибированием ( $d[\text{In}]/dt = -w_{\text{инг}} - k_p[\text{In}]$ , где  $k_p$  — эффективная константа скорости разрушения), должна наблюдаться принципиально другая функциональная зависимость между  $\tau_{\text{инг}}$  и  $[\text{In}]_0$ , а именно:  $\tau_{\text{инг}} = 1/k_p \ln ([\text{In}]_0 k_p / w_{\text{инг}} + 1)$ . Кроме этого, отсутствие влияния на  $\tau_{\text{инг}}$  концентрации кислорода в окис-

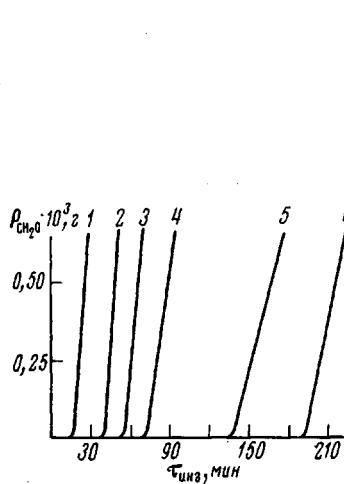


Рис. 5. Кинетика образования формальдегида при окислении ПМС-300 при 305°. Концентрация ингибитора  $[\text{Mn}^{2+}]$ , вес. %: 1 — 0,006, 2 — 0,010, 3 — 0,017, 4 — 0,0230, 5 — 0,032, 6 — 0,040

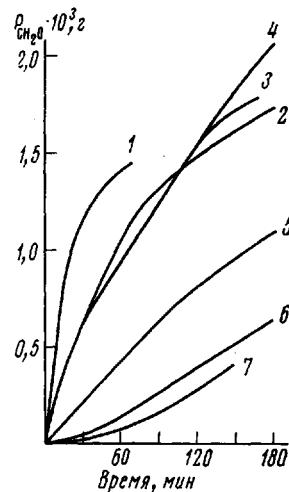


Рис. 6. Кинетика образования формальдегида при окислении СКТВ-1 с поверхностью окисляющей смесью, содержащей 20%  $\text{O}_2$ : 1 — 330, 2 — 305, 3 — 290, 4 — 280, 5 — 270, 6 — 260, 7 — 250°

ляющей смеси от 20 до 100% (рис. 3) и времени предварительной термической обработки (при барботаже  $\text{N}_2$ ) непосредственно указывают на то, что наблюдаемая концентрационная зависимость  $\tau_{\text{инг}}$  не связана с деструкцией ингибитора. Рассмотрим далее возможное влияние на  $\tau_{\text{инг}}$  гибели радикалов на поверхности микрочастиц и разветвления цепей при окислении. Естественно, что обрыв цепей на поверхности частиц ингибитора должен происходить в соответствии с кинетическими закономерностями химических реакций в микрогетерогенных, а не гомогенных системах. Известно [15], что скорость таких реакций определяется не только истинной скоростью химической реакции на поверхности частиц, но и коэффициентом массоотдачи к этой поверхности. Вследствие этого эффективная константа скорости реакции является в общем случае симбатной функцией концентрации дисперсных частиц в системе. Вид функции определяется многими условиями проведения реакции и установить его удается, как правило, только опытным путем. Положим поэтому, что при одинаковых условиях проведения опыта выражение для скорости гибели радикалов и соответственно скорости расходования ингибитора можно записать в виде:

$$w_{\text{инг}} = k_7' f([\text{In}]) \quad (\text{E})$$

где  $k_7' = k_7 \varphi([\text{In}]_0)$  — эффективная константа скорости обрыва,  $\varphi([\text{In}]_0)$  передает зависимость  $k_7'$  от числа частиц в системе, а  $f([\text{In}])$  — при расходовании ингибитора по реакции первого порядка и отсутствии тормозящего действия продукта взаимодействия радикалов и атома металла равна

[In]. Естественно, что в этом случае  $[In]_0$  соответствует числу активных атомов металла на поверхности частиц и является пропорциональной общему числу атомов металла, вносимых с ингибитором.

Поскольку при окислении ПДМС не образуется устойчивых промежуточных продуктов, приводящих к разветвлению, и соответственно не происходит накопления их во времени, скорость образования дополнительных радикалов в присутствии ингибитора, как и без него, должна быть равна:  $w = \alpha k_2 [RH][RO_2]$ . С учетом линейного обрыва цепей в условиях нашего эксперимента можно записать

$$w_i + \alpha k_2 [RH][RO_2] = k_7' [In][RO_2] + k_6' [RO_2]$$

$$[RO_2] = \frac{w_i}{k_7' [In] + k_6' - \alpha k_2 [RH]} \quad (Ж)$$

$$w_{\text{изгр}} = - \frac{d[In]}{dt} = \frac{w_i}{1 + \gamma/[In]} \quad (3)$$

$$\frac{1}{\tau_{\text{изгр}}} = \frac{w_i}{[In]_0 - [In]_{\text{пр}} + \gamma \ln [In]_0 / [In]_{\text{пр}}} \quad (И)$$

где  $\gamma = (k_6' - \alpha k_2 [RH]) / k_7'$ ,  $[In]_{\text{пр}}$  — предельная концентрация ингибитора, выше которой концентрация  $[RO_2]$  и соответственно скорость окисления становятся достаточно большими (для экспериментального наблюдения после четко выраженного периода торможения), т. е. значение  $k_7' [In]$  становится сопоставимым с  $(k_6' - \alpha k_2 [RH])$  в уравнении (И). При  $\gamma \geq 0$  и  $k_7' \gg k_6'$  (достаточно большие и четко выраженные времена ингибирования)  $w_{\text{изгр}} = w_i$  в течение всего или практически всего времени ингибирования. Зависимость  $\tau_{\text{изгр}}$  от  $[In]_0$  определяется в этом случае значением  $[In]_{\text{пр}}$ , которое, согласно уравнениям (Е) и (Ж), может зависеть от  $[In]_0$ . Действительно, из условия  $[RO_2]_{\text{пр}} = \text{const}$  при  $k_7' = k_7$  следует ожидать линейной зависимости  $\tau_{\text{изгр}}$  от  $[In]_0$ , а при  $k_7' = k_7 f([In]_0)$  и  $\varphi([In]_0)$ , симбатно изменяющейся с  $[In]_0$ , — отклонения от линейной зависимости в сторону увеличения  $\tau_{\text{изгр}}$ . Из уравнения (И) следует, что, если энергия активации обрыва цепей на атоме металла близка к нулю и соответственно  $[In]_{\text{пр}}$  не зависит от температуры, то, несмотря на отсутствие линейной зависимости  $\tau_{\text{изгр}}$  от  $[In]_0$ ,  $[d \ln (1/\tau_{\text{изгр}})/d(1/T)]_{[In]_0=\text{const}} = -E_{\text{изгр}}/R = -E_a/R$ .

При  $\gamma < 0$ , согласно уравнению (3), должна в принципе существовать критическая концентрация ингибитора  $[In]_{\text{кр}} = -\gamma$ , ниже которой должно происходить цепное воспламенение [10] и, соответственно, ингибитор должен расходоваться очень быстро ( $\tau_{\text{изгр}} \approx 0$ ), поэтому  $[In]_{\text{пр}} \geq [In]_{\text{кр}}$ . Когда  $[In]_{\text{пр}} = [In]_{\text{кр}} = -\gamma$ ,

$$\frac{1}{\tau_{\text{изгр}}} = \frac{w_i}{\gamma[(x-1)-\ln x]}, \quad (К)$$

где  $x = -[In]_0/\gamma > 1$ , так как при  $x \leq 1 \tau_{\text{изгр}} = 0$ .

Из уравнения (К) видно, что при больших значениях  $x$  время ингибирования должно практически линейно изменяться с изменением  $[In]_0$ . Существенное отклонение от линейной зависимости между  $\tau_{\text{изгр}}$  и  $[In]_0$  может наблюдаться в области малых значений  $x$  вблизи  $[In]_0 = [In]_{\text{кр}}$ , т. е. разветвление цепей может приводить к нарушению линейной концентрационной зависимости  $\tau_{\text{изгр}}$  только при использовании концентраций ингибитора, близких к критическим. В этом случае  $[d \ln (1/\tau_{\text{изгр}})/d(1/T)]_{[In]_0=\text{const}} \neq 0$ , и даже при возможной аппроксимации зависимости  $\ln (1/\tau_{\text{изгр}}) - 1/T$  линейной функцией ее производная должна зависеть от  $[In]_0$ . При использовании больших концентраций ингибитора ( $[In]_0 \gg [In]_{\text{кр}}$ ) отклонение от линейной зависимости между  $\tau_{\text{изгр}}$  и  $[In]_0$ , как и при  $\gamma \geq 0$ , может быть обусловлено только зависимостью значения  $[In]_{\text{пр}}$  от  $[In]_0$ .

При этом в силу отмеченного выше  $d \ln (1/\tau_{\text{ин}})/d(1/T)$  также равно  $-E_a/R$ . Из рис. 3 видно, что в нашем случае критические концентрации  $[\text{In}]_{\text{кр}} = [\text{Mn}^{2+}]_{\text{кр}}$  если и существуют, то они очень малы, так как кривые зависимости  $\tau_{\text{ин}}$  от  $[\text{Mn}^{2+}]$  выходят практически из нулевой точки. Это означает, что значения  $x$  велики, и поэтому наблюдаемая зависимость  $\tau_{\text{ин}}$  от  $[\text{Mn}^{2+}]$  не может быть обусловлена разветвлением цепей.

Однако эту зависимость можно легко объяснить существованием зависимости эффективной константы скорости гибели радикалов от числа частиц ингибитора в системе, т. е. от  $[\text{In}]_0$ . В соответствии с выражением (Д) эффективная константа  $k'$  должна быть пропорциональна  $B/([\text{In}]_0 - [\text{In}]_0^{1.5})$ , где  $B$  – константа, а согласно уравнению (И)  $E_{\text{ин}} = E_a$ .

Таким образом, если считать правильным предполагаемый механизм ингибирования, то необходимо принять значение энергии активации акта зарождения радикала в системе равной  $\sim 67 \text{ ккал/моль}$ . Столь высокое значение  $E_a$ , близкое к значению энергии связи Si–C ( $\sim 70 \text{ ккал/моль}$  [9]), и отсутствие зависимости  $\tau_{\text{ин}}$  от концентрации  $\text{O}_2$  в окисляющей смеси позволяет далее предположить, что инициирование цепей при окислении ПДМС происходит не по бимолекулярной и не по тримолекулярной реакции молекулы кислорода с молекулами ПДМС, как в случае углеводородов [12], а вследствие диссоциации связи Si–C. Попробуем оценить, в какой степени такой механизм инициирования отвечает наблюдаемым временем инициирования и скоростям окисления. Допустим, что частицы ингибитора размером  $2 \text{ мкм}$  (согласно микроскопическому анализу) имеют форму шара и что в ингибировании принимают участие атомы металла, находящиеся только в поверхностном слое частиц. При толщинах этого слоя порядка  $5 \text{ \AA}$  (один слой атомов металла) в ингибировании будут участвовать  $1.5 \cdot 10^{-3}$  части от общего количества введенных в систему атомов металла. Предположим также, что при концентрации ингибитора  $[\text{Mn}^{2+}] = -0.04\%$  уже можно пренебречь числом атомов металла, не прореагировавших к концу периода ингибирования. Тогда значение предэкспоненциального множителя в выражении для константы скорости инициирования, вычисленное из величины отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат на рис. 4 и значения  $[\text{RH}] = 30 \text{ моль/л}$  (2 моля Si–C-связей в моле  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ ) оказывается равным  $\sim 10^{15} \text{ сек}^{-1}$ . В силу указанных приближений в расчете это значение можно считать хорошо совпадающим со значением  $10^{13} - 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ , характерным для реакций мономолекулярного распада. Расчет показывает, что при предэкспоненциальном множителе  $10^{14} \text{ сек}^{-1}$ ,  $E_a = 67 \text{ ккал/моль}$ , концентрации  $[\text{RH}] = 30 \text{ моль/л}$  и образовании при диссоциации связи Si–C двух активных радикалов скорость инициирования в области  $250^\circ$  составляет  $\sim 10^{-12} \text{ моль/л}\cdot\text{сек}$ , а наблюдавшиеся скорости образования формальдегида могут быть достигнуты при вполне разумных для этих температур значениях  $k_2$  ( $10^3 - 10^4 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$ ) и значении  $\delta = 0.01$  в уравнении (В).

Возвращаясь вновь к анализу кинетики неингибированного окисления ПДМС, необходимо отметить, что значение  $\delta \sim 0.01$  означает, что при температурах вблизи  $250^\circ$  ПДМС окисляется в условиях, близких к цепному воспламенению. Из этого следует, что при повышении температуры должно происходить резкое увеличение скоростей окисления. Однако при температурах выше  $255^\circ$ , как показывает эксперимент, окисление переходит из кинетической в диффузационную область, и его скорость определяется скоростью транспортировки  $\text{O}_2$  в ПДМС. При этих температурах окисление должно преимущественно происходить на границе раздела фаз газ – жидкость. В связи с этим следует рассмотреть характер окисления ПДМС с поверхности.

Из рис. 6, на котором показана кинетика образования  $\text{CH}_2\text{O}$  при окислении СКТВ-1 с поверхности, видно, что при  $250$  и  $260^\circ$  наблюдаются значительные периоды индукции окисления, а начиная с  $270^\circ$ , периоды индукции исчезают, и начальные скорости окисления становятся практи-

чески одинаковыми. Существование больших периодов индукции окисления следует, по-видимому, отнести к установлению стационарной концентрации радикалов в поверхностном слое, а их исчезновение и одинаковые высокие начальные скорости при более высоких температурах, как следует из теории цепных разветвленных процессов [10], — к цепному воспламенению на поверхности ПДМС. Наблюданное уменьшение со временем скорости окисления связано с образованием на поверхности каучука стеклообразного окисленного слоя.

Таким образом, исследование процесса окисления ПДМС при 220—330° показало, что основными особенностями этого процесса являются необычно низкая скорость зарождения цепей, обусловливающая, по-видимому, повышенную окислительную стабильность ПДМС по сравнению с карбополимерами, и разветвленный цепной механизм, приводящий к значительным скоростям окисления выше 250°.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР  
Научный совет по синтетическим материалам  
при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию  
4 X 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Atkins, C. M. Murphy, C. E. Saunders, Industr. and Engng Chem., 39, 1395, 1947.
2. L. C. Scala, W. M. Hickam, Industr. and Engng Chem., 39, 1585, 1947.
3. A. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, С. В. Дуденков, Л. Л. Суница, В. Ю. Орлов, Труды Международного симпозиума по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 362.
4. А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, Высокомолек. соед., 3, 1054, 1961.
5. К. А. Андрианов, Сб. Старение и стабилизация полимеров. «Наука», 1964, стр. 260.
6. Э. Б. Зейналов, В. Ф. Цепалов, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 224, 862, 1975.
7. Э. Б. Зейналов, В. Ф. Цепалов, Г. П. Гладышев, Докл. АН СССР, 222, 647, 1975.
8. К. Мортимер, Темпера реакций и прочность связей, «Мир», 1964.
9. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1974.
10. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
11. Г. Е. Заиков, Успехи химии, 44, 1805, 1976.
12. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
13. Н. М. Эмануэль, Ю. Н. Лясковская, Торможение процессов окисления пищевых жиров, «Пищепромиздат», 1961.
14. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, М. М. Левицкий, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 2652.
15. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередачи в химической кинетике, «Наука», 1967.