

УДК 541.64:547.1'128

**ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА
В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

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

Исследован процесс окисления олигомерного полидиметилсилоксана — жидкости ПМС-300 при 285–315° в присутствии ингибиторов окисления: основной соли капроната железа и органосилоксиванадатов. Показано, что основные кинетические особенности ингибиционного окисления ПМС-300 могут быть объяснены, исходя из моделей цепного разветвленного процесса окисления. Обнаружено, что ингибирующая способность капроната железа исчерпывается в процессе окисления и что большие времена ингибиции окисления в его присутствии обусловлены низкими критическими концентрациями этого ингибитора и невысокими скоростями реакции инициирования в процессе окисления полидиметилсилоксана.

Известно, что соединения переходных металлов могут оказывать сильное ингибирующее действие на окисление полидиметилсилоксана (ПДМС), например [1–5]. Предполагают, что ингибирующее действие этих соединений обусловлено гибелю на атомах металла радикалов, участвующих в развитии кинетических цепей в цепном процессе окисления ПДМС, однако подробная картина механизма ингибиции пока не ясна. Для выяснения основных деталей механизма ингибиции и, соответственно, нахождения наиболее эффективных путей стабилизации ПДМС представляется полезным проведение подобных кинетических исследований ингибиционного процесса окисления ПДМС в присутствии соединений переходных металлов. В настоящей работе изложены результаты исследования окисления олигомерного ПДМС (жидкости ПМС-300) в присутствии одного из эффективных ингибиторов — основной соли капроната железа $(C_6H_5O_2)_2FeOH$ [3], а также *тристифенилсилокси-* и *трис-триэтилсилоксиванадата* — интересных представителей ингибиторов из класса металлооргансилоксанов.

О процессе окисления ПМС-300 судили по кинетике образования формальдегида при барботаже окисляющей смеси (80% N_2 и 20% O_2) через образцы жидкости весом 0,5 г по методике [6]. Скорость барботажа составляла 15 мл/мин. Образцы ПМС-300, содержащие различное количество Fe(III), готовили добавлением к ПМС-300 предварительно полученного раствора капроната железа (с содержанием Fe 0,41%). Синтез $[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$ и $[(C_2H_5)_3SiO]_3VO$ осуществляли по методике [7]. Очистку $[(C_2H_5)_3SiO]_3VO$ проводили перегонкой в вакууме (т. кип. 192–194° при 6–7 tor), а $[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$ — перекристаллизацией из бензола (т. пл. 226–228°). Ванадаты растворяли в ПМС-300 при нагревании.

На рис. 1 приведены кривые образования формальдегида при окислении ПМС-300, содержащей различные количества указанных ингибиторов. Для процесса окисления ПМС-300 в присутствии соединения Fe(III) характерно наличие четко выраженных периодов торможения (времен ингибиции $\tau_{инг}$), практически одинаковая кинетика образования CH_2O после $\tau_{инг}$ и существование критических концентраций ингибитора,

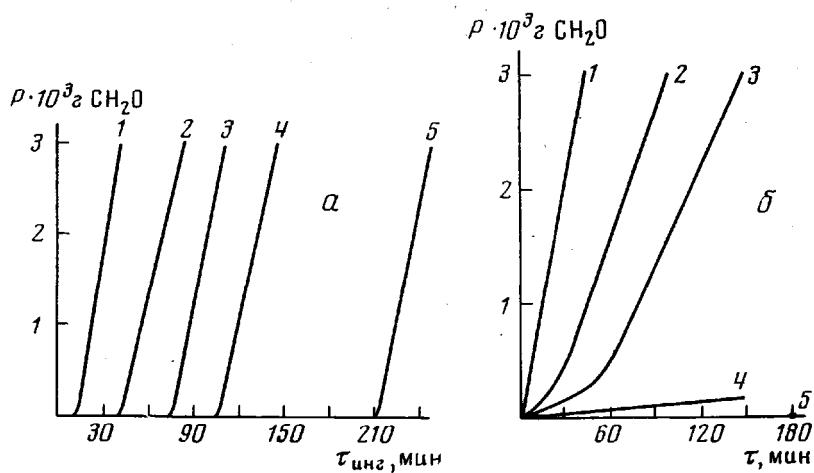


Рис. 1а, б

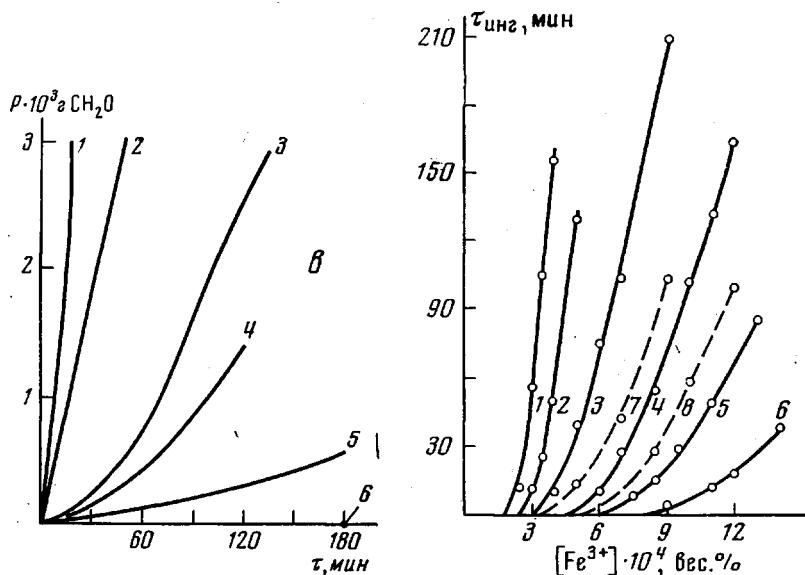


Рис. 1в

Рис. 1. Кинетика образования формальдегида при окислении ПМС-300 в присутствии различной концентрации капроната железа (а) и $[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$ (б, в) при 298 (а), 290 (б) и 305° (в) в расчете на вес.% металла:

а: 1 — $4 \cdot 10^{-4}$; 2 — $5 \cdot 10^{-4}$; 3 — $6 \cdot 10^{-4}$; 4 — $7 \cdot 10^{-4}$; 5 — $9 \cdot 10^{-4}$ %; б: 1 — 0; 2 — 0,005; 3 — 0,01; 4 — 0,02; 5 — 0,04%; в: 1 — 0; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,03; 5 — 0,05 и 6 — 0,15%

Рис. 2. Зависимость времени ингибиования от концентрации капроната железа в расчете на вес.% Fe(III) при температурах 285 (1), 290 (2), 298 (3), 305 (4), 310 (5), 315 (6), 298 (7) и 305° (8); содержание O_2 в окисляющей смеси 20 (1-6) и 100% (7, 8). Кривые построены при помощи уравнения (6)

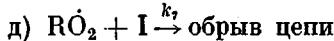
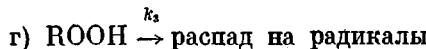
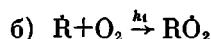
ниже которых не наблюдается ингибирования. Зависимость $\tau_{инг}$ от весового содержания Fe при различных температурах в жидкости приведена на рис. 2. Отличительными чертами окисления ПМС-300 в присутствии $[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$ ($[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$ оказывает аналогичное действие) является автоускоренный его характер при концентрации ингибитора ниже некоторой критической, более резкое ускорение окисления при меньших концентрациях, небольшие постоянные и резко уменьшающиеся при увеличении концентрации ингибитора скорости окисления выше критической

концентрации ингибитора. Переход от одного режима окисления к другому при изменении концентрации ингибитора напоминает, в принципе, критические явления при ингибировании цепных разветвленных процессов окисления углеводородов [8]. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Исследования ряда авторов, действительно, показали, что процесс окисления ПДМС является разветвленным цепным процессом [2, 6, 9]. Высказывалось предположение, что вырожденное разветвление цепей при окислении каучука ПДМС происходит вследствие окисления CH_2O [9]. Однако было показано при исследовании окисления ПМС, что причина разветвления может быть и иной [6]. Было предположено, в частности, что разветвление может происходить вследствие распада на радикалы образующейся в качестве промежуточного продукта гидроперекиси

$\text{—Si—CH}_2\text{OOH}$, хотя в качестве стабильного продукта ее никогда не обнаруживали в продуктах окисления ПДМС. Это предположение основывается на следующем соображении: гидроперекись является нестабильной и распадается с высокой скоростью на молекулярные продукты —Si—OH и CH_2O , однако это не исключает возможности присутствия ее в незначительной концентрации в системе при окислении. Дальнейший анализ особенностей окисления ПМС-300 в присутствии ингибитора I основан на соответствующей этому предположению схеме окисления:

а) инициирование цепей $\dot{\text{R}}$ происходит со скоростью w_0



Согласно [10], при такой схеме окисления и постоянной концентрации возможны два режима окисления — стационарный, когда скорость реакции постоянна, и автоускоренный. Подробно вопрос о критических явлениях при ингибированном окислении углеводородов рассмотрен в [11] (в приближении квазистационарной концентрации RO_2 в каждый момент времени), где показано, что переход от стационарного режима к автоускоренному наблюдается при критической концентрации ингибитора

$$[\text{I}]_{\text{кр}} = \frac{n k_2 k_3 [\text{RH}]}{k k_7} \quad (1)$$

где $k = k_3 + k_4$, а n — число радикалов, образующихся при распаде гидроперекиси. Более точное выражение для $[\text{RO}_2]$ в автоускоренном режиме, чем в [11], можно получить, решая систему уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = w_0 + k_3 [\text{ROOH}] - k_1 [\text{RO}_2] [\text{I}] \\ \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = k_2 [\text{RH}] [\text{RO}_2] - k_3 [\text{ROOH}] \end{array} \right.$$

Решение для $[\text{RO}_2]$ имеет вид (при $[\text{RH}] = \text{const}$ и $[\text{I}] = \text{const}$)

$$[\text{RO}_2] = C_1 e^{\varphi_1 t} + C_2 e^{\varphi_2 t} + A,$$

где

$$\varphi_{1,2} = -\frac{k+k_7[I]}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{k+k_7[I]}{2}\right)^2 - (kk_7[I] - k_3k_2[RH])}$$

Автоускоренному режиму отвечает $\varphi_1 > 0$. Значения C_1 и C_2 определяются из условия, что при $t=0$ $[R\dot{O}_2]=0$ и $\frac{d[R\dot{O}_2]}{dt} = w_0$. При φ_1 , близком к 0

$$\left(\frac{4(kk_7[I] - k_3k_2[RH])}{(k+k_7[I])^2} \ll 1 \right)$$

$$\varphi \cong \frac{k_3k_2[RH] - kk_7[I]}{k+k_7[I]} \quad (2)$$

$$[R\dot{O}_2] \cong \frac{kw_0}{k_3k_2[RH] - kk_7[I]} (e^{\varphi t} - 1) = \frac{w_0}{k_7([I]_{kp} - [I])} (e^{\varphi t} - 1) \quad (3)$$

Уравнение (3) описывает изменение $[R\dot{O}_2]$ в системе на начальных этапах развития окислительного процесса, когда радикалы преимущественно гибнут на молекулах ингибитора. В соответствии с этим уравнением увеличение $[I]$ должно приводить к более замедленному развитию автоускоренного процесса окисления. В дальнейшем $[R\dot{O}_2]$ в системе и, соответственно, скорость окисления ($w = k_2[RH][R\dot{O}_2]$) должны приближаться к значениям, наблюдаемым при окислении системы в отсутствие ингибитора при тех же самых экспериментальных условиях. При концентрации ингибитора выше $[I]_{kp}$ окисление происходит с постоянной скоростью, определяемой стационарной концентрацией $[R\dot{O}_2]$ в системе. Поскольку скорость образования радикалов при распаде гидроперекиси, концентрация которой при установившемся режиме окисления постоянна, равна $\alpha k_2[RH][R\dot{O}_2]$, где $\alpha = nk_3/k$, выражение для $[R\dot{O}_2]$ можно записать так [6]

$$[R\dot{O}_2] = \frac{w_0}{k_7[I] - \alpha k_2[RH]} = \frac{w_0}{k_7[I](1 - [I]_{kp}/[I])} \quad (4)$$

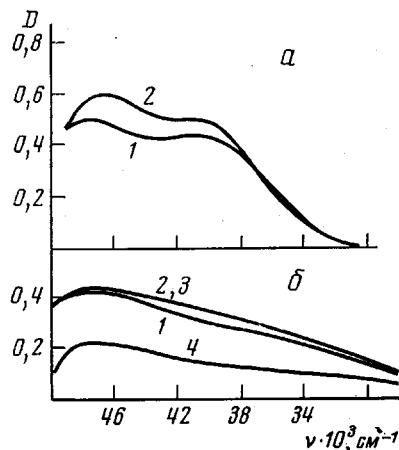
Согласно уравнению (4), скорость окисления системы при $[I] > [I]_{kp}$ должна сначала резко уменьшаться при увеличении $[I]$, а затем при $[I] \gg [I]_{kp}$ уменьшаться пропорционально $[I]$.

Кинетика окисления ПДМС-300 в присутствии органосилоксированадотов, как видно из рис. 1, б и в, формально полностью соответствует кинетическим закономерностям рассмотренной выше схемы окисления. Переход от автоускоренного режима окисления к стационарному наблюдается во всем исследованном нами интервале температур от 280 до 305°, при этом область концентраций $[(C_6H_5)_3SiO]_3VO$, при которых происходит переход к стационарному режиму, довольно резко уменьшается при понижении температуры. При концентрации ингибитора, достаточно превышающей $[I]_{kp}$ (в частности более 0,04% по V при 290° и 0,15% при 305°), образование CH_2O (с точностью эксперимента) и образование геля не происходило в течение экспериментов, максимальные времена которых достигали 6–8 час. На основе проведенного выше анализа можно сделать следующие наиболее важные выводы: окисление ПДМС действительно является разветвленным цепным процессом; концентрация ингибитора остается постоянной в процессе окисления. Последний вывод находится в согласии с существующими представлениями о механизме ингибирования ПДМС, в частности с [2], согласно которому гибель радикала на атоме металла сопровождается изменением валентности последнего, которая затем восстанавливается в результате последующих окислительно-восстановительных реакций, и таким образом сохраняется постоянство активной формы металла в системе. Для выяснения вопроса о том, в какой валентной фор-

ме атом V проявляет ингибирующие свойства, нами были сопоставлены электронные спектры и спектры ЭПР образцов ПМС-300 с добавкой $[(C_2H_5)_3SiO]_3VO$ до и после окисления (в стационарном режиме). Оказалось, что электронные спектры окисленных и неокисленных образцов практически одинаковы (рис. 3), а спектры ЭПР в обоих случаях свидетельствовали об отсутствии в системе ПМЦ, как это должно быть при диамагнитной пятивалентной форме V в ванадатах. Из этих фактов можно, по-видимому, сделать вывод, что ванадий проявляет ингибирующие свойства в валентной форме (V). Ниже, после анализа ингибирующего действия капроната железа, мы еще раз остановимся на рассмотрении

Рис. 3. Электронные спектры растворов $[(C_2H_5)_3SiO]_3VO$ (a) и капроната железа (б) в ПМС-300 (относительно ПМС-300):

a: 1 — до окисления; 2 — после окисления при 290° ; концентрация $2 \cdot 10^{-4}$ моль/кг; б: 1 — до окисления; 2 — после 15 мин. окисления при 298° ; 3 — после 30 мин. окисления при 298° (концентрация 0,005 вес.% Fe(III)); 4 — раствор в спирте относительно спирта



возможных механизмов ингибирования атомами переходных металлов.

Характерной особенностью окисления ПМС-300 в присутствии капроната железа, как указывалось выше, является наличие отчетливо выраженных периодов торможения. Для выяснения причин различного действия капроната железа и ванадатов нами был рассмотрен ряд модельных схем окисления. Здесь следует заметить, что наличие периодов индукции при жидкофазном окислении углеводородов в присутствии солей переходных металлов является хорошо известным фактом [8]. В частности, подробно это явление было изучено при окислении *n*-декана в присутствии стеарата меди [12]. Согласно кинетическому анализу, появление периодов индукции в этом случае связано с замедленным накоплением RO_2 в системе в автоускоренном режиме окисления при концентрации ингибитора, близкой (но меньшей) к критической. Мы проанализировали, является ли подобным механизмом появления периодов торможения при окислении ПМС-300 в присутствии капроната железа, хотя такой механизм и представлялся маловероятным, так как в присутствии ванадатов отчетливо выраженные периоды торможения отсутствовали. С этой целью были рассмотрены две модельные схемы ингибированного окисления: первая схема, аналогичная [12], и вторая — подобная первой, но с вырожденным разветвлением вследствие мономолекулярного термического распада гидроперекиси. В [12] была исследована модель, в которой при $[I] = \text{const}$ гибель RO_2 происходит на молекуле соли металла, а вырожденное разветвление — при взаимодействии гидроперекиси с солью металла, и было показано, что при такой схеме окисления должна наблюдаться линейная зависимость между обратной величиной времени индукции и концентрацией ингибитора. Анализ экспериментальных данных показал, что зависимость $1/\tau_{\text{инр}}$ от концентрации капроната железа не является линейной и что, соответственно, эта модель не подходит для нашего случая. Однако при мономолекулярном распаде гидроперекиси зависимость между $1/\tau_{\text{инр}}$ и $[I]$ может быть не линейной. Кинетика накопления RO_2 в системе в этом

случае описывается уравнениями (2) и (3). Если считать, что $\tau_{\text{инг}}$ пропорционально $1/\phi_1$, то

$$1/\tau_{\text{инг}} \sim \frac{k_3 k_2 [\text{RH}] - k k_1 [\text{I}]}{k + k_1 [\text{I}]} \quad (5)$$

и лишь при $k \gg k_1 [\text{I}]$ между $1/\tau_{\text{инг}}$ и $[\text{I}]$ существует линейная связь. Хотя характер изменения обратной величины наблюдаемых $\tau_{\text{инг}}$ при увеличении концентрации капроната железа формально близок к ожидаемому из уравнения (5) (при сопоставимых значениях k и $k_1 [\text{I}]$), можно экспериментально показать, что и вторая модель не подходит для описания ингибиционного окисления ПМС-300. Дело в том, что согласно рассмотренным выше двум моделям, после прекращения окисления системы, по крайней мере в период торможения, и последующего его возобновления через определенное время (достаточное для распада образовавшейся гидроперекиси) вновь должны наблюдаться такие же периоды индукции, как при беспрерывном окислении (так как только через это время в процессе автоускоренного окисления будет вновь достигнута концентрация RO_2 , при которой экспериментально регистрируется начало окисления). Опыты, однако, показали, что после прекращения окисления ПМС-300 в присутствии капроната железа и возобновления его после 15–30 мин. барботирования азота (времени вполне достаточно для распада нестабильного промежуточного продукта окисления) наблюдаются $\tau_{\text{инг}}$, приблизительно равные разности между $\tau_{\text{инг}}$ однократного беспрерывного окисления и временем до прекращения окисления.

Этот экспериментальный факт можно, в принципе, объяснить, исходя из схемы ингибиционного окисления, в которой предполагается исчерпывание ингибитора в результате его взаимодействия с радикалами. Подобная упрощенная модельная схема окисления ПМДС проанализирована нами ранее [6]. Согласно этой схеме разветвленного цепного процесса окисления, появление периодов торможения наблюдается только при концентрации ингибитора выше критической. При уменьшении концентрации ингибитора до критической происходит его дальнейшее практически мгновенное исчерпание вследствие развития быстрого автоускоренного процесса ($\tau_{\text{инг}}=0$); в каждый момент времени при $[\text{I}]>[\text{I}]_{\text{кр}}$ концентрация промежуточного продукта, приводящего к разветвлению, благодаря большой скорости его распада на молекулярные продукты является квазивесной и, соответственно, концентрация $[\text{RO}_2]$ в системе описывается уравнением (4). При соблюдении этих предположений между $\tau_{\text{инг}}$ и используемой концентрацией ингибитора $[\text{I}]=a$ существует следующая связь [6]:

$$w_0 \tau_{\text{инг}} = a - \beta - \beta \ln \frac{a}{\beta}, \quad (6)$$

где $\beta=[\text{I}]_{\text{кр}}$ (при гибели радикалов только на молекулах ингибитора величина β определяется уравнением (1)). Оказалось, что в координатах $\tau_{\text{инг}}$ – концентрация капроната железа в исследованной области температур (285–315°) экспериментальные точки очень хорошо ложатся на теоретические кривые, построенные при помощи уравнения (6). Для построения теоретических кривых необходимо было знать значения w_0 и β для каждой температуры. Эти величины определяли совместным решением системы уравнений (6), записанных для всех экспериментальных значений $\tau_{\text{инг}}=\tau_i$ и a_i , с использованием метода наименьших квадратов. Способ решения заключался в следующем. Сначала находили приближенное значение β_0 , которое связано с истинным соотношением $\beta=\beta_0+\gamma$. Значения β_0 либо выбирали произвольно, основываясь на анализе экспериментальных данных, либо вычисляли как среднюю величину из значений β , полученных при графическом решении систем из двух уравнений (6), записанных для всех возможных пар экспериментальных точек. Значение β_0

считали правильным, если после определения γ соблюдалось соотношение $\gamma/\beta_0 \ll 1$. В этом случае уравнение (6) при использовании приближения $\ln \frac{\beta}{a} \cong \ln \frac{\beta_0}{a} + \frac{\gamma}{\beta_0}$ можно записать следующим образом:

$$\tau_{\text{инг}} = \left[a - \beta_0 \left(1 + \ln \frac{a}{\beta_0} \right) \right] q - s \ln \frac{a}{\beta_0},$$

где $q = 1/w_0$ и $s = \gamma/w_0$. Значения q и s определяли решением системы двух уравнений, полученных из условия $\frac{\partial \sum \Delta^2_i}{\partial q} = 0$ и $\frac{\partial \sum \Delta^2_i}{\partial s} = 0$, где Δ_i – разность между теоретическим и экспериментальным значениями $\tau_{\text{инг}}$ при концентрации ингибитора a_i . Эти уравнения имеют вид

$$\begin{cases} A_1 q - B_1 s - C_1 = 0 \\ A_2 q - B_2 s - C_2 = 0, \end{cases} \quad (7)$$

где $A_1 = \sum L_i^2$, $A_2 = B_1 = \sum L_i D_i$, $B_2 = \sum D_i^2$, $C_1 = \sum L_i \tau_i$, $C_2 = \sum D_i \tau_i$

$$L_i = a_i - \beta_0 \left(1 + \ln \frac{a_i}{\beta_0} \right); \quad D_i = \ln \frac{a_i}{\beta_0}.$$

Анализ температурной зависимости w_0 и β показал, что между $\ln w_0$ и $1/T$ и между $\ln \beta$ и $1/T$ существует строгая линейная связь (рис. 4 и 5). Вычисленная на основании этих зависимостей эффективная энергия реакции инициирования E_0 оказалась равной ~ 52 ккал/моль, а температурный коэффициент изменения критической концентрации капроната железа $\epsilon = -R \frac{d \ln \beta}{d(1/T)}$ – равным ~ 30 ккал/моль. Согласно уравнению (1),

при $k_m \gg k_3$ (что, по-видимому, имеет место при окислении ПДМС) $\epsilon = E_3 + E_2 - E_m - E_7$. Поскольку E_2 можно принять равным 10–20 ккал/моль (по аналогии с углеводородами), E_m – близким к E_2 (очень высокая скорость распада гидроперекиси на молекулярные продукты), а E_7 – близким к 0, значение ϵ должно, в основном, определяться значением E_3 – энергией активации распада промежуточного продукта на радикалы. В связи с этим интересно отметить, что определенное нами значение ϵ близко к значениям энергии активации распада органических гидроперекисей [8]. Значение E_0 оказалось несколько меньше определенного нами ранее значения E_0 по температурной зависимости $\tau_{\text{инг}}$ при окислении ПМС-300 в присутствии марганецоргансилоксана [6]. В работе [6] на основании значения $E_0 \approx 67$ ккал/моль и постоянства $\tau_{\text{инг}}$ при различных концентрациях O_2 в окисляющей смеси было высказано предположение, что образование радикалов при реакции инициирования происходит вследствие диссоциации связи Si–C. Для выяснения правильности этого предположения и возможных причин расхождения в значениях E_0 было исследовано влияние концентрации O_2 в окисляющей смеси на $\tau_{\text{инг}}$ при окислении ПМС-300 в присутствии капроната железа. Оказалось, что в этом случае $\tau_{\text{инг}}$ уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации O_2 от 20 до 100% приводит к уменьшению $\tau_{\text{инг}}$ при 298° приблизительно в 2 раза, а при 305° – в 1,6 раза. Формальный расчет w_0 и $[I]_{\text{кр}}$ по уравнению (7) показывает, что при окислении ПМС-300 чистым кислородом уменьшение $\tau_{\text{инг}}$ связано, в основном, с увеличением w_0 (рис. 4) и лишь в незначительной степени с изменением $[I]_{\text{кр}}$. Возрастание w_0 при увеличении концентрации O_2 в окисляющей смеси означает, в принципе, что кислород участвует в инициировании цепей при окислении ПМС-300 в присутствии капроната железа. Однако рассмотрение соотношений значений w_0 (или $\tau_{\text{инг}}$) при концентрации O_2 20 и 100%

позволяет предположить (в случае соблюдения закона Генри для растворимости O_2 в ПДМС при указанных температурах), что вклад реакции инициирования с участием кислорода в общую скорость инициирования при концентрации кислорода в окисляющей смеси 20% составляет порядка 10–15%. Основной же вклад в общую скорость инициирования приходится на реакцию без участия кислорода. Если далее принять во внимание тот факт, что относительное изменение w_0 (или $\tau_{\text{ини}}$) при 305° меньше, чем при 298°, то можно сделать вывод, что вклад реакции инициирования

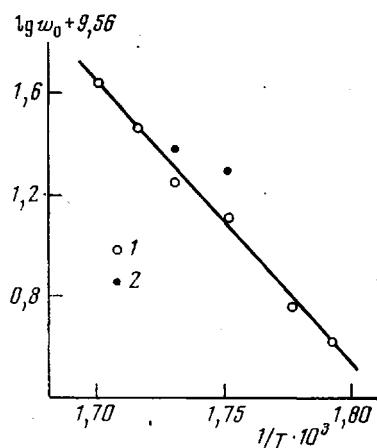


Рис. 4. Зависимость $\lg w_0$ (моль/кг) от обратной температуры. Содержание кислорода в окисляющей смеси 20% (1) и 100% (2)

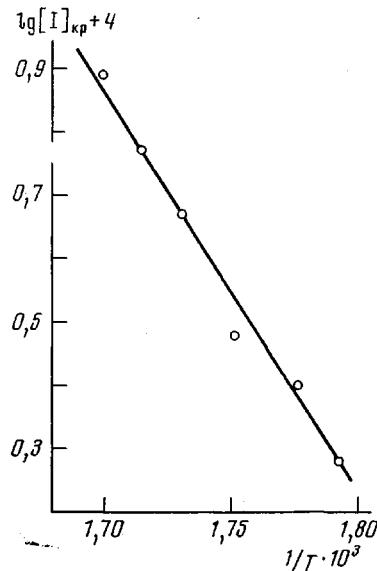


Рис. 5. Зависимость логарифма критической концентрации капроната железа $\lg [I]_{\text{кр}}$ (в расчете на вес.% Fe) от обратной температуры

без участия кислорода в общую скорость инициирования увеличивается с возрастанием температуры и что, соответственно, энергия активации этой реакции больше, чем энергия активации реакции с участием кислорода. Дополнительная реакция инициирования с участием кислорода связана, вероятно, с присутствием в ПМС-300 капроната железа, так как в присутствии марганецоргансилоксана $\tau_{\text{ини}}$ не зависит от концентрации O_2 в окисляющей смеси [6]. В таком случае w_0 должна зависеть от концентрации капроната железа, и, строго говоря, применение уравнения (6) не является правомерным. Тот факт, что при помощи этого уравнения удалось удовлетворительно описать наблюдаемые экспериментальные зависимости $\tau_{\text{ини}}$ от $[I]$ можно объяснить небольшим вкладом реакции инициирования с участием кислорода в общий процесс инициирования и незначительным диапазоном изменения концентрации капроната железа при каждой температуре. Однако вследствие этого определенные значения w_0 являются не истинными, а «усредненными», а определенная эффективная энергия активации инициирования E_0 должна быть меньше энергии активации реакции инициирования без участия кислорода. Именно в этом, по-видимому, и заключается причина расхождения в значениях E_0 , определенных в настоящей работе и ранее [6]. В то же время анализ даже «усредненных» значений w_0 , которые изменяются от $1,27 \cdot 10^{-9}$ до $1,31 \cdot 10^{-8}$ моль/кг·сек в интервале температур 285–315°, показывает, что с учетом сказанного выше, подобные значения скоростей находятся в удовлетворительном соотношении с предложенными нами в [6] меха-

ниэзом инициирования. Действительно, расчет показывает, что наблюдаемые значения w_0 могут быть достигнуты при мономолекулярном разрыве связи с энергией диссоциации 62–65 ккал/моль, близкой к энергии связи Si—C, предэкспоненциальному множителе 10^{13} – 10^{14} сек $^{-1}$ и концентрации связей порядка 30 моль/кг (соответствующей концентрации связей Si—C в ПДМС).

Таким образом, проведенный формальный кинетический анализ позволяет заключить следующее. Окисление ПДМС является цепным разветвленным процессом с очень низкой скоростью инициирования по сравнению с углеводородами. В процессе окисления капронат железа утрачивает свою ингибирующую способность, однако вследствие очень малых значений $[I]_{kp}$ и низких скоростей инициирования большие времена ингибирования наблюдаются даже при незначительных его концентрациях. При рассмотрении причин потери ингибирующей способности атомами железа следует прежде всего заметить, что эта потеря не связана, по-видимому, с изменением их валентности, так как электронные спектры поглощения ПМС-300, содержащей капронат железа, остаются практически одинаковыми в период всего торможения (рис. 3). Можно предположить, что из вероятных причин «дезактивации» атомов железа является то, что при гибели радикала на атоме металла в результате побочных реакций с участием капронатных групп возникают стерические препятствия для последующего доступа к атому металла других радикалов. По-видимому, железо, как и ванадий, оказывает ингибирующее действие в высшем валентном состоянии. Относительно механизма гибели радикалов на атомах металла можно высказать следующие соображения. Согласно [6], в процессе окисления ПДМС участвуют радикалы $\equiv\text{Si}-\text{O}_-$, $\equiv\text{SiCH}_2\text{O}_2$, CH_3O_2 , OH , CH_3 , $\equiv\text{SiCH}_2$. Предположение о гибели радикалов со свободной валентностью на углероде, сопровождающейся восстановлением иона металла (например, $\text{Fe}^{3+} + \dot{\text{R}} \rightarrow \dot{\text{R}} + \text{Fe}^{2+}$ [2]), является маловероятным, так как скорость взаимодействия $\dot{\text{R}}$ с O_2 должна быть больше, чем с Fe^{3+} . Действительно, согласно нашим данным, значительные периоды торможения наблюдаются при концентрации капроната железа $1-2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, т. е. концентрации меньшей или, в крайнем случае, сопоставимой с концентрацией O_2 в ПМС-300, а константа скорости взаимодействия $\dot{\text{R}}$ с O_2 ($E_2 \approx 0$) несомненно является больше константы скорости взаимодействия $\dot{\text{R}}$ с ионом металла ($E_1 > 0$). По-видимому, на атоме металла, находящегося в высшей валентности, гибнет радикал со свободной валентностью на кислороде, и это происходит либо в результате каких-либо окисительно-восстановительных реакций (с последующим окислением восстановленного металла до высшей валентности), либо по механизму «прилипания», известного в ингибированном окислении углеводородов [8].

В заключение следует сказать, что из данных по окислению ПМС-300 в присутствии органосилоксанадатов следует принципиальная возможность синтеза активных ингибиторов, не исчерпывающихся в процессе окисления ПДМС и обеспечивающих длительное ингибирование этого процесса в области 300°. В связи с этим особую важность приобретает создание таких стабилизаторов окисления, которые бы не вызывали при этих температурах разрушения силоксановой цепи ПДМС вследствие побочных реакций ионного характера.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Научный совет
по синтетическим материалам
при Президиуме АН СССР

Поступила в редакцию
12 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. *I. R. Eliot*, Пат. США 2445567, 1948.
2. *I. M. Nielsen*, *J. Polymer Sci.*, C 40, 189, 1973.
3. *Н. Д. Зубкова, А. И. Динцес, Ю. И. Гурский, В. И. Генкина, Т. Г. Быстроева, Н. И. Волчинская*, Кремнийорганические соединения, вып. III, НИИТЭХим, 1967, стр. 23.
4. *Р. И. Кобзова, Н. К. Левина, А. С. Кудрявцева, И. А. Савич, Е. М. Опарина, Г. С. Трубянская*, Пласт. массы, 1965, № 9, 35.
5. *М. П. Гринблат, Н. И. Розова, И. А. Кац, С. А. Спирidonова*, Каучук и резина, 1975, № 11, 9.
6. *В. С. Папков, А. Ф. Булкин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов*, Высокомолек. соед., A19, 830, 1977.
7. *С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич*, Кремнийэлементоорганические соединения, «Химия», 1966.
8. *Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус*, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
9. *А. С. Кузьминский, Е. А. Голдовский, С. В. Дуденков, Л. Л. Супица, В. Ю. Орлов*, Труды Международного симпозиума по кремнийорганической химии, Прага, 1965, стр. 362.
10. *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958.
11. *А. Б. Гагарина*, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 444.
12. *Д. Г. Кнорре, Л. Г. Чучкина, Н. М. Эмануэль*, Ж. физ. химии, 33, 877, 1959.

INHIBITED OXIDATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL COMPOUNDS

*Papkov V. S., Bulkin A. F., Slonimskii G. L., Zhdanov A. A.,
Andrianov K. A.*

Summary

A study has been made of the oxidation process of oligomeric polydimethylsiloxane — «liquid PMS-300» at 285–315° in the presence of oxidation inhibitors: basic ferric caproate and organosiloxovanadates. The kinetics of inhibited oxidation of PMS-300 can be explained in terms of the branched chain oxidation process models. It has been found that the inhibiting capacity of ferric caproate is exhausted in the course of oxidation and that the large inhibition times observed in its presence are due to its low critical concentrations and low rates of the initiation reaction in the case of oxidation of polydimethylsiloxane.
