

УДК 541.64:547.1'128:546.655

**ИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА,
СОДЕРЖАЩЕГО ЦЕРИЙ**

*Булкин А.Ф., Папков В.С., Климов А.К.,
Либшиц Н.Л., Жданов А.А., Слонимский Г.Л.*

Исследована кинетика окисления олигомерного полидиметилсилоксана в присутствии церийсодержащего кремнийорганического антиоксиданта при 285–310°. Показано, что особенностью цепного окисления полидиметилсилоксана является высокое значение энергии активации инициирования (порядка 272 кДж/моль). Установлено, что церийсодержащий антиоксидант, как и железосодержащий на основе капроната железа, относится к «исчерпывающимся» ингибиторам, т. е. утрачивает свою ингибирующую способность при окислении.

Увеличение термоокислительной стабильности полидиметилсилоксана (ПДМС) и материалов на его основе по-прежнему остается актуальной задачей. Как известно, наиболее эффективными ингибиторами термического окисления ПДМС являются соединения переходных металлов. Предполагают, что ингибирующее действие этих соединений обусловлено гибелю радикалов на атомах металлов. Однако механизм их ингибирующего действия пока полностью не изучен. Детализация его — необходимая предпосылка для нахождения оптимальных антиоксидантов ПДМС. В связи с этим особый интерес представляет проведение подробных кинетических исследований ингибиированного окисления ПДМС в присутствии различных соединений переходных металлов. Ранее нами были опубликованы данные по кинетике ингибиированного окисления олигомерных ПДМС в присутствии марганецоргансилоксана, основной соли капроната железа, органосилоксанадатов и окислов технеция [1–3]. На основании этих данных был развит ряд представлений об особенностях акта инициирования и о разном характере ингибиравания окисления ПДМС соединениями переходных металлов. С целью уточнения и дальнейшего развития этих представлений нами было проведено исследование закономерностей ингибиированного окисления олигомерного ПДМС (жидкости ПМС-300) в присутствии одного из церийсодержащих антиоксидантов, успешно применяемых на практике для стабилизации метильных и метилфенильных кремнийорганических жидкостей [4–7]. Результаты проведенного исследования изложены в настоящей работе.

В качестве церийсодержащего антиоксиданта применяли церийсодержащую кремнийорганическую присадку, которую получали взаимодействием ацетилацетата церия с олигометилгидридсилоксаном $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}]_{2n}\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в жидкости ПМС-100 в условиях термического окисления последней. Концентрация церия в используемой присадке составляла 0,4 вес.%. При получении присадки использовали основные методические принципы, примененные для получения железосодержащей кремнийорганической присадки на основе капроната железа [4].

О процессе окисления ПМС-300 при 285–310° судили по кинетике образования формальдегида при барботаже через 0,5 г жидкости окисляющей смеси, содержащей кислород и азот в различных соотношениях. Количество образовавшегося формальдегида определяли методом ГЖХ. Более подробно методика исследования описана в работе [1]. Скорость барботажа окисляющей смеси составляла 15 мл/мин. Образцы, содержащие различное количество церия, готовили добавлением к ПМС-300 соответствующего количества церийсодержащей присадки.

На рис. 1 представлены характерные кинетические кривые образования формальдегида при окислении образцов ПМС-300 с разным количе-

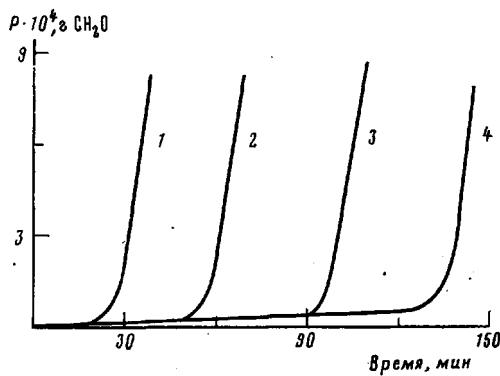


Рис. 1. Образование формальдегида в процессе окисления ПМС-300 при 285° в присутствии церийсодержащего антиоксиданта. [Ce] · 10⁴, вес. %:
1 – 2,0; 2 – 2,5; 3 – 3,0; 4 – 3,5

ством ингибитора. Подобные кинетические кривые наблюдаются при любом содержании кислорода в окисляющей смеси при окислении ПДМС-жидкостей с различными ММ. Из рис. 1 видно, что для окисления ПМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта свойственно наличие четко выраженных периодов индукции τ и практически одинаковая кинетика образования CH₂O после τ . Таким образом, характер развития окисления ПМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта формально аналогичен характеру ингибионного окисления ПДМС-жидкостей в присутствии основной соли капроната железа [2].

При исследовании ингибионного действия соединения железа было установлено, что зависимость периодов индукции от концентрации атомов Fe³⁺ в системе достаточно хорошо соответствует модельной схеме ингибионного разветвленного окисления ПДМС, в которой предполагается исчерпание ингибитора в результате его взаимодействия с радикалами [2]. Согласно этой схеме, проанализированной нами подробно в работе [1], появление периодов индукции должно наблюдаться только при концентрации ингибитора [In] выше критической [In]_{kp}. При уменьшении концентрации ингибитора до критической происходит его практически мгновенное исчерпание вследствие развития быстрого автоускоренного окисления ($\tau=0$); при [In]>[In]_{kp} в каждый момент времени концентрация промежуточного соединения, приводящего к разветвлению, благодаря большой скорости распада его на молекулярные продукты является квазиравновесной. В этом случае зависимость между τ и используемой концентрацией ингибитора [In] описывается уравнением

$$w_0\tau = [In] - [In]_{kp} - [In]_{kp} \ln \frac{[In]}{[In]_{kp}}, \quad (1)$$

где w_0 – скорость инициирования цепного окисления.

Нами была проверена применимость уравнения (1) для описания экспериментальных концентрационных зависимостей периодов индукции при окислении ПМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта.

Здесь следует отметить, что, к сожалению, существует фактор, осложняющий проведение количественных кинетических исследований окисления ПДМС в присутствии использованной церийсодержащей присадки, как, впрочем, и других металлоодержащих полигоргоналоксановых присадок, в частности эффективной железосодержащей присадки, полученной на основе основной соли капроната железа. Этот фактор – некоторая неопределенность в структуре таких присадок. Хотя установлено [5–7], что они являются продуктами, содержащими связи Si–O-металл, но точно неизвестно, насколько уровень диспергирования в них металла отличен от атомарного и какова ингибионная способность всех введенных атомов металла (одинаковая или нет). Однако данные, полученные нами при исследовании ингибионного действия железосодержащей присадки на основе капроната железа [2], позволяют считать, что в ингибионии участвует каждый введенный атом металла. В своих дальнейших расчетах мы исходили из справедливости этого представления и в рассматриваемом случае.

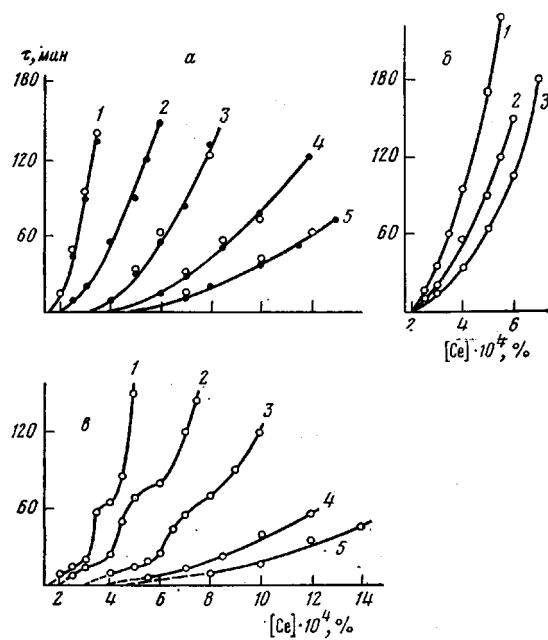


Рис. 2. Зависимость времени ингибиования от концентрации церийсодержащего антиоксиданта в расчете на Ce^{4+} . *a* – температура 285 (1), 290 (2), 298 (3), 305 (4) и 310° (5); содержание O_2 в окисляющей смеси 5 (светлые точки) и 20% (темные); кривые построены при помощи уравнения (1); *b* – содержание O_2 в окисляющей смеси 5 (1), 20 (2) и 50% (3); температура 290°; *c* – температура 285 (1), 290 (2), 298 (3), 305 (4) и 310° (5); концентрации O_2 в окисляющей смеси 100%

Особое внимание было удалено уточнению роли кислорода в инициировании цепей при окислении ПДМС. Это обусловлено тем, что при исследовании ингибиированного окисления ПМС-300 в присутствии марганецорганического [1] и капроната железа [2] были получены несколько различные результаты. В первом случае показано, что эффективная энергия активации E_0 акта инициирования равна ~ 280 кДж/моль (67 ккал/моль) и что период индукции не зависит от концентрации кислорода в окисляющей смеси. Во втором случае $E_0 \sim 218$ кДж/моль (52 ккал/моль). Было установлено, что при окислении чистым O_2 периоды индукции в 1,5–2 раза меньше, чем при окислении газовой смесью кислорода и азота в соотношении 1 : 4. Оказалось, что зависимость периодов индукции при окислении ПМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта имеет достаточно сложный характер. Экспериментальные зависимости периодов индукции от концентрации церия в стабилизированной жидкости при различных концентрациях кислорода в окисляющей газовой смеси приведены на рис. 2. Прежде всего интересно отметить, что существует определенная концентрация O_2 в окисляющей газовой смеси, ниже которой периоды индукции становятся постоянными при одной и той же температуре и концентрации ингибитора. Так, из рис. 2, *a* видно, что при концентрации кислорода в окисляющей смеси 5 и 20% периоды индукции в интервале температур 285–310°, за исключением узкого диапазона температур в окрестности 290° практически совпадают. В окрестности 290° они зависят от концентрации кислорода при содержании его до $\sim 5\%$ (рис. 2, *b*). При окислении чистым кислородом возрастание периодов индукции с увеличением концентрации антиокислителя в области 285–298° происходит неплавно (рис. 2, *c*). Однако несмотря на усложнение характера кривой концентрационной зависимости периодов индукции, критические концентрации церийсодержащего антиоксиданта остаются практически неизменными для всех исследованных температур. Постоянство критической концентрации ингибитора при любом содержании O_2 в окисляющей смеси наиболее четко видно из рис. 2, *b*, где приведены концентрационные зависимости периодов индукции при окислении ПМС-300 при 290°.

Рассматривая результаты исследования влияния содержания кислорода в окисляющей газовой смеси на период индукции, интересно отметить то обстоятельство, что при низком содержании кислорода (10%) период индукции зависит от условий нагревания образца до температуры опыта. При барботаже азота через образец в течение 15 мин предварительного нагревания его времена индукции были всегда меньше, чем при барботаже окисляющей смеси с самого начала опыта. При содержании O_2 в окисляющей смеси 20% и более такого различия не наблюдали. На рис. 2, а, б приведены максимальные периоды индукции. Обнаруженный факт можно, по-видимому, объяснить тем, что церий, так же как железо, ванадий и технеций [2–3], обладает максимальным ингибирующим действием в высшем валентном состоянии. Вероятно, что только при достаточно высоком содержании O_2 в окисляющей смеси переход церия в высшее валентное состояние из более низкого (в которое он перешел при нагревании образца в атмосфере азота) осуществляется быстрее, чем автоускоренное окисление.

Нами была проверена возможность применения уравнения (1) для описания наблюдаемых зависимостей периодов индукции от концентрации ингибитора при концентрации кислорода в окисляющей смеси $\leq 20\%$, т. е. в условиях окисления, когда τ не зависит от концентрации O_2 . Из рис. 2, а видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на теоретические кривые концентрационной зависимости τ . Для построения теоретических кривых были определены скорости инициирования w_0 и критические концентрации ингибитора $[In]_{kp}$ для каждой температуры. Эти величины определяли по методике [2], состоящей в совместном решении системы уравнений (1), записанных для всех экспериментальных значений τ с минимизацией ошибки по методу наименьших квадратов. Определенные значения w_0 в интервале температур 285–310° порядка 10^{-9} – 10^{-8} моль/кг·с оказались близкими к значениям w_0 , определенным нами ранее при исследовании ингибионного окисления ПМС-300 в присутствии основной соли капроната железа.

Анализ температурной зависимости w_0 показал, что между $\lg w_0$ и $1/T$ существует строгая линейная связь (рис. 3). Определенная на основании этой зависимости эффективная энергия активации инициирования E_0 оказалась равной ~ 272 кДж/моль (~ 65 ккал/моль), т. е. близкой к значению, определенному нами ранее по температурной зависимости τ при окислении ПМС-300 в присутствии марганецоргансилоксана в работе [1]. В этой работе на основании значения E_0 и постоянства τ при различных концентрациях O_2 в окисляющей смеси было высказано предположение, что образование радикалов в реакции инициирования происходит вследствие диссоциации связи Si–C. Результаты, полученные в настоящей работе, в значительной степени подтверждают это предположение. По крайней мере из них следует, что при окислении на воздухе энергия активации инициирования близка к энергии связи Si–C и что участие кислорода в реакции инициирования сведено к минимуму, так как периоды индукции при содержании O_2 в окисляющей смеси, соответствующем составу воздуха и более низком, практически совпадают.

Следует также отметить, что вычисленное из данных рис. 3 значение предэкспоненциального множителя с использованием концентрации связей Si–C в системе оказалось равным $\sim 10^{14}$ с⁻¹, т. е. также соответствующим предлагаемому механизму акта инициирования. Однако при более высоком содержании O_2 в окисляющей смеси, по-видимому, протекают дополнительные реакции инициирования с его участием. Вклад их особенно заметен в области 290°. Это отчетливо видно из рис. 3, на котором точка, соответствующая скорости инициирования при содержании кислорода в окисляющей смеси $\leq 20\%$, заметно выпадает из линейной температурной зависимости скорости инициирования, в котором, по нашему предположению, кислород не участвует.

Наиболее ощутим вклад реакции инициирования с участием O_2 при окислении ПМС-300 чистым кислородом. Из сравнения рис. 2, а и в видно, что периоды индукции при окислении чистым O_2 в 2–2,5 раза меньше пе-

риодов индукции, наблюдаемых при содержании O_2 в окисляющей смеси 20%. Характер реакций инициирования с участием кислорода недостаточно ясен. Различное влияние содержания O_2 в окисляющей смеси на периоды индукции при окислении ПМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта, основной соли капроната железа и марганецоргансилоксана позволяет сделать предположение об участии в этих реакциях и атомов металлов. Однако истинная роль такого участия пока неясна. По крайней мере простые модельные схемы ингибионного окисления, в которых атомы металла также участвуют в акте инициирования при взаимодействии с кислородом и молекулами ПДМС и при этом теряют или сохраняют свою ингибирующую способность, не могут объяснить сложного вида кривых концентрационной зависимости периодов индукции при

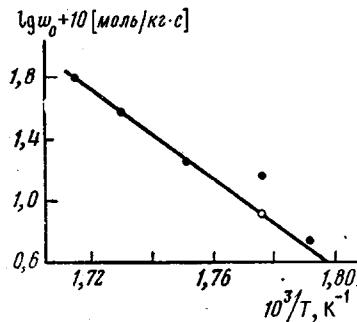


Рис. 3. Зависимость $\lg w_0$ от обратной температуры. Содержание кислорода в окисляющей смеси 20% (темные точки) и 5% (светлые)

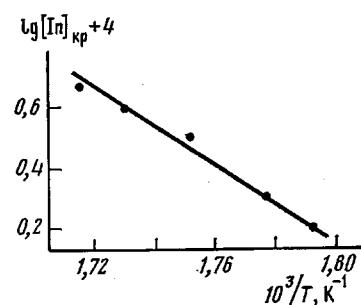


Рис. 4. Зависимость логарифма критической концентрации церийсодержащего антиоксиданта $\lg [In]_{kp}$ (в расчете на вес.% Ce) от обратной температуры

окислении чистым кислородом (рис. 2, в). В настоящее время трудно также объяснить существование предельных концентраций O_2 в окисляющей смеси, ниже которых периоды индукции становятся практически постоянными.

При рассмотрении возможных источников дополнительного инициирования следует, по-видимому, в случае окисления в условиях энергичного барботажа учитывать окисление в газовой фазе выделяющихся летучих продуктов реакции и летучих фракций ПМС-300. Все эти вопросы требуют дополнительного анализа для уточнения механизма акта инициирования при окислении олигомерных ПДМС в присутствии соединений переходных металлов.

Анализ определенных значений $[In]_{kp}$ показал, что они близки к значениям $[In]_{kp}$ для железа [2], если концентрации выражены в вес.% металла [2]. Однако в расчете на грамм-атом металла критические концентрации Ce^{4+} в системе в 3 раза меньше, чем критические концентрации Fe^{3+} . При количественном сопоставлении ингибирующей способности двух этих металлов следует, конечно, учитывать упомянутую выше некоторую неопределенность в структуре церий- и железосодержащих антиоксидантов.

Из температурной зависимости $[In]_{kp}$ видно, что между $\lg [In]_{kp}$ и $1/T$ существует линейная связь (рис. 4) и что температурный коэффициент изменения критической концентрации церийсодержащего антиоксиданта $\varepsilon = -Rd \lg [In]_{kp}/d(1/T)$ равен ~ 125 кДж/моль (30 ккал/моль), т. е. совпадает с ε для основной соли капроната железа [2]. Величина ε должна приближаться к значению энергии активации распада промежуточного продукта, приводящего к вырожденному разветвлению цепей [2]. Определенный в настоящей работе температурный коэффициент ε близок к значению энергии активации распада органических гидроперекисей, что формально подтверждает высказанное в работе [2] предположение о вырожденном разветвлении вследствие распада неустойчивой группы

$\text{—Si—CH}_2\text{OOH}$, присутствующей при окислении в системе в незначительной квазистационарной концентрации.

Таким образом, исследование кинетики ингибиранного окисления ПДМС-300 в присутствии церийсодержащего антиоксиданта подтвердило, что окисление ПДМС характеризуется высоким значением энергии активации инициирования, равным ~ 272 кДж/моль и соответственно значительно более низкой скоростью этой реакции, чем при окислении предельных углеводородов. Установлено также, что церийсодержащий антиоксидант утрачивает свою ингибирующую способность при окислении, т. е. его можно отнести к исчерпывающимся ингибиторам, так же как марганецоргансилоксан [1] и основную соль капроната железа [2], в противоположность неисчерпывающимся ингибиторам — органосилоксиванадату [2] и окислам технеция [3], при использовании которых отсутствует четковыраженный период индукции, а наблюдается только переход от автускоренного окисления к стационарному, протекающему с низкими скоростями при концентрации ингибитора выше критической. Эти выводы важны и практически, поскольку они означают, что наличие дополнительных источников радикалов, какими могут быть легкоокисляемые присадки и летучие олигомерные ПДМС или механохимические реакции при работе смазок в узлах трения, должно существенно уменьшать продолжительность ингибирующего действия церийсодержащей присадки. Точно сформулировать причину потери ингибирующей активности присадки и механизма гибели радикалов на атомах церия пока невозможно. По-видимому, для них справедливы соображения, которые были высказаны нами при анализе ингибирующего действия капроната железа [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков В. С., Булкин А. Ф., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 2, с. 830.
2. Папков В. С., Булкин А. Ф., Слонимский Г. Л., Жданов А. А., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 5, с. 1051.
3. Папков В. С., Булкин А. Ф., Царенко А. Ф., Жданов А. А., Андрианов К. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 3, с. 647.
4. Зубкова Н. Д., Турский Ю. И., Динцес А. И., Иванов В. И., Цигуро Т. А., Савельева З. Д. Совершенствование технологии производства присадок. Киев: Наукова думка, 1976, с. 116.
5. Nielsen J. M. J. Amer. Chem. Soc. Advances. Chem. Ser., 1968, v. 85, p. 95.
6. Baker H. R., Singleterry C. R. J. Chem. End. Data, 1961, v. 6, № 1, p. 146.
7. Baker H. R., Kagarise R. E., O'Rear J. G., Sniegoski P. J. J. Chem. End. Data, 1966, v. 11, № 1, p. 110.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию
5.I.1983

THE KINETICS OF INHIBITED OXIDATION OF POLYDIMETHYLSILOXANE, CONTAINING CERIUM

Bulkin A.F., Papkov V.S., Klimov A.K.,
Lifshitz N.L., Zhdanov A.A., Slonimskii G.L.

Summary

The kinetics of oxidation of oligomeric polydimethylsiloxane in the presence of cerium-containing organosilicon antioxidant at 285-310° was investigated. High energy of activation for initiation process (around 272 kJ/mole) was established as a feature specific for chain oxidation of polydimethylsiloxane. It was found, that cerium-containing antioxidant, as well as the iron-containing one, based on iron capronate, is of the «depleting» inhibitors, i. e. it loses its inhibiting ability during oxidation.