

УДК 541.64:547.1'128:542.942

НЕИНГИБИРОВАННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНА.

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

Исследован процесс термического окисления олигомерных полидиэтилсилоксанов в области 200–240°. Показано, что термическое окисление ПДЭС – цепной вырожденно-разветвленный процесс с эффективной энергией активации ~62 кДж/моль. Установлено, что в указанном температурном интервале окисление полимера происходит в кинетической области, но при недостатке кислорода. На основании данных сопряженного окисления смеси полидиэтилсилоксановой и полидиметилсилоксновой жидкостей сопоставлены скорости реакции продолжения кинетических цепей окисления метильной и этильной групп у атома кремния.

Хотя этильная группа у атома кремния менее устойчива к термическому окислению, чем метильная, многие полиорганосилоксаны с боковыми этильными группами успешно используют на практике при достаточно высоких температурах [1, 2]. Этим обусловлен определенный интерес к изучению закономерностей термического окисления этильной группы у атома кремния и ингибиования этого процесса. Однако данные, имеющиеся в литературе по этим вопросам, малочисленны и отрывочны [3, 4]. В связи с этим мы провели подробное исследование особенностей термического окисления полидиэтилсилоксанных олигомеров (ПДЭС) и ингибиования этого процесса рядом антиоксидантов. В настоящей статье представлены результаты исследования неингибированного термического окисления олигомерных ПДЭС в интервале температур 200–240°. Эти результаты явились основой для анализа возможностей ингибиования термического окисления этильной группы у атома кремния, который изложен нами отдельно [5].

Исследовали полидиэтилсилоксанные жидкости ПЭС-4 и ПЭС-5 с достаточно низкой вязкостью для сведения к минимуму диффузионных эффектов и с относительно невысокой летучестью. Эти жидкости – олигомеры с $M=640-660$ и $1600-1750$ соответственно с концевыми триэтилсилоксингруппами. ПЭС-5 перегонкой в вакууме при 135 Па и при максимальной температуре в кубе ~360° была разделена на несколько фракций. Скорости окисления ПЭС-5, ПЭС-4 и фракций ПЭС-5 при одних и тех же температурах оказались различны. Наиболее стабильной к окислению была последняя третья летучая фракция с т. кип. 265–270° (ПЭС-5(III)) – основной объект исследования.

Для изучения кинетики термического окисления ПДЭС использовали методику с регистрацией продуктов окисления методом ГЖХ. Подобная методика была использована нами ранее при исследовании термического окисления олигомерных ПДМС [6]. Окисляющую газовую смесь, содержащую кислород и азот в различных соотношениях, барботировали через образец со скоростью 15 мл/мин. Навеска образца составляла 0,5 г. Унос жидкости ПЭС-5(III) в процессе окисления при 240° не превышал 5 вес.%/ч. Окисляющая ячейка находилась в печи, температуру которой поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Продукты окисления конденсировались в ловушках с ацетоном при температуре жидкого азота. Ацетоновый раствор из ловушек через определенные интервалы времени (5–15 мин) анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель – гелий, стационарная фаза – ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты, твердый носитель – полихром-I). Калибровку по ацетальдегиду и формальдегиду проводили при помощи их водных и ацетоновых растворов.

Было установлено, что основные продукты окисления ПДЭС в указанных условиях – ацетальдегид и формальдегид в мольном соотношении (20–50):1. Относительное содержание CH_2O практически не изменялось в процессе окисления, однако увеличивалось при повышении температу-

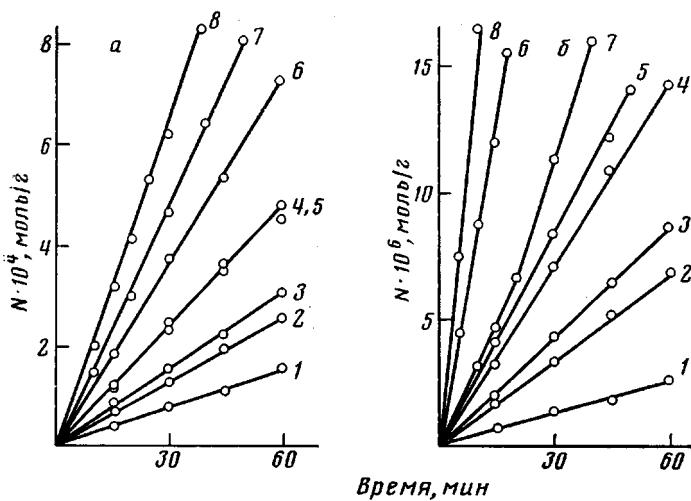
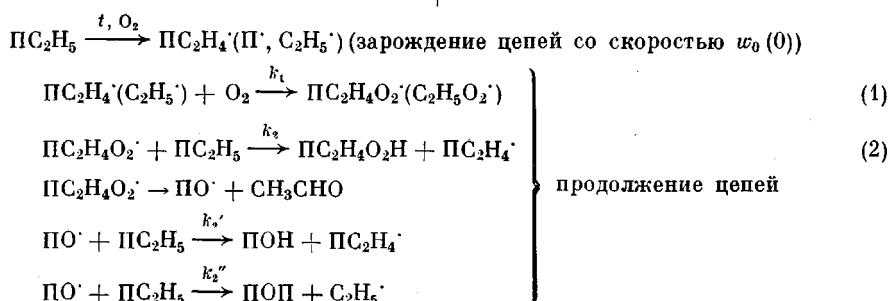


Рис. 1. Образование CH_3CHO (а) и CH_2O (б) при окислении в различных условиях: 1, 3–5, 7 – ПЭС-5(III); 2, 8 – ПЭС-4; 6 – ПЭС-5; $T=210$ (1, 2), 230 (3, 4, 7), 240 (5, 6, 8); содержание кислорода в окисляющей смеси 20 (1–3, 5, 6, 8), 50 (4) и 100% (7)

ры, зависело в некоторой степени от скорости барботажа и состава окисляющей газовой смеси и несколько отличалось у разных фракций ПЭС-5. Продукты более высоких степеней окисления в сопоставимых количествах не были обнаружены. Низкое содержание CH_2O в продуктах окисления позволило следить с достаточной точностью за кинетикой окисления ПДЭС по образованию CH_3CHO . Из рис. 1, где сопоставлена кинетика образования CH_3CHO и CH_2O при окислении ПЭС-4 и ПЭС-5(III), видно, что окисление жидкостей происходит практически с постоянной скоростью в течение достаточно длительного времени и без заметного индукционного периода. Такой характер окисления наблюдается при всех концентрациях O_2 в окисляющей смеси от 10 до 100%. Зависимость скорости окисления ПЭС-5(III) от содержания O_2 приведена на рис. 2, а температурные зависимости скоростей окисления ПЭС-5(III) и ПЭС-4 – на рис. 3. Ниже будет показано, что наблюдаемые зависимости отвечают схеме цепного вырожденно-разветвленного процесса окисления ПДЭС. Основные возможные стадии этого процесса кратко представлены ниже, поскольку они необходимы для дальнейшего обсуждения полученных данных. Для удобства фрагмент молекулы ПДЭС $-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-$ обозначен П.



Приведенные выше реакции зарождения и продолжения кинетической цепи записаны на основании известных представлений об окислении углеводородов [7] и некоторых соображений, высказанных при рассмотрении особенностей окисления метильной группы у атома кремния (в частности, относительно образования и дальнейших реакций силоксирадикала $-\text{Si}-\text{O}^\cdot$ [6]). К сожалению, конкретизировать роль каждой из приведенных реакций в настоящее время не представляется возможным, и по-

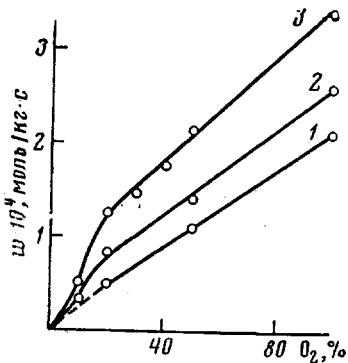


Рис. 2

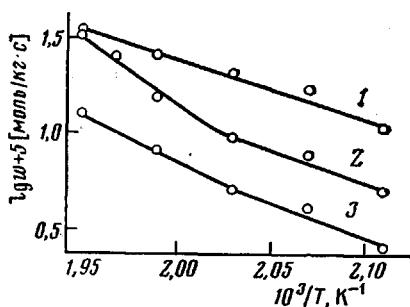


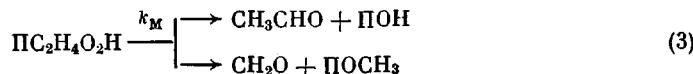
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость скорости образования CH_3CHO от концентрации O_2 в окисляющей смеси при окислении ПЭС-5(III): 1 – 220, 2 – 230, 3 – 240°

Рис. 3. Зависимость логарифма скорости окисления ПДЭС (моль/кг·с) от обратной температуры: 1, 3 – ПЭС-5(III), 2 – ПЭС-4. Содержание кислорода в окисляющей смеси 100 (1) и 20 об.% (2, 3)

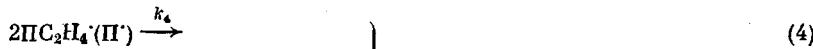
этому используемые ниже константы скоростей k_1 и k_2 следует рассматривать как эффективные величины, характеризующие суммарную скорость всех реакций на стадиях (1) и (2) соответственно.

Согласно приведенной схеме, источником конечных продуктов окисления является гидроперекись $\text{PC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$. Однако устойчивые соединения с гидроперекисной группой $-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$ у атома кремния неизвестны, и если гидроперекись $\text{PC}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$ действительно образуется в процессе окисления, то она, по-видимому, быстро распадается с образованием преимущественно молекулярных продуктов по схеме



Вырождённое разветвление с константой скорости k_3 можно представить себе как следствие радикального распада тех же неустойчивых гидроперекисных групп, образующихся в ПДЭС при окислении при низкой концентрации, как и при окислении ПДМС [5]. Однако не исключено образование дополнительных радикалов вследствие окисления образующегося ацетальдегида.

Квадратичный обрыв цепей должен осуществляться в общем случае в результате следующих реакций:



Теория вырожденного разветвленного цепного процесса жидкофазного окисления углеводородов и окисления полимеров развита достаточно подробно и обобщена в ряде монографий [7, 8]. Окисление ПДЭС, как и окисление ПДМС, представляет собой один из наиболее простых случаев вырожденного разветвленного процесса окисления, так как промежуточные перекисные продукты неустойчивы и не накапливаются в системе. Концентрацию окисляющих этильных групп на начальном этапе окисления (количество окисленных этильных групп не превышало 3%) можно считать постоянной, а наблюдаемое постоянство скорости окисления означает, что этот процесс происходит при стационарной концентрации радикалов в системе и кинетически равновесных концентрациях промежуточных продуктов, приводящих к разветвлению цепи. Такая схема окисления была подробно рассмотрена нами при анализе особенностей термического окисления ПДМС [6]. Если для простоты считать, что в реакции (2) уча-

ствуют только радикалы $\text{PC}_2\text{H}_4\text{O}_2^\cdot$ и обозначить их концентрацию традиционно как $[\text{RO}_2^\cdot]$, а концентрацию окисляющих связей $\text{PC}_2\text{H}_4-\text{H}$ как $[\text{RH}]$, то выражение для скорости окисления ПДЭС можно записать в обычном виде

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

Приведенные в работе [6] уравнения для концентрации $[\text{RO}_2^\cdot]$ в системе для различных условий обрыва цепей можно обобщенно представить в виде

$$[\text{RO}_2^\cdot] = \frac{\gamma}{2\beta} \pm \sqrt{\left(\frac{\gamma}{2\beta}\right)^2 + \frac{w_0}{\beta}}, \quad (\text{II})$$

где

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

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

k_4' и k_6' — константы скорости линейного обрыва цепей на радикалах R^\cdot и RO_2^\cdot соответственно, а $\alpha = k_3/(k_5 + k_6)$ — вероятность вырожденного разветвления цепей, приводящего к дополнительной скорости инициирования цепей αw .

В случае преимущественного линейного обрыва цепей (при $|\gamma| \gg \beta$ и $\gamma < 0$) уравнение (II) при обычных концентрациях $[\text{RO}_2^\cdot]$ сводится к $[\text{RO}_2^\cdot] = -w_0/\gamma$.

При используемой методике окисления значительная часть образца находится в виде пены, а в этом случае, как показали результаты исследования окисления ПДМС-олигомеров [5], линейный обрыв кинетических цепей может играть существенную роль вследствие сильно развитой поверхности образца. Возможность преимущественного линейного обрыва в пенообразной части образца с развитой поверхностью наряду с квадратичным обрывом в объеме образца способна осложнить кинетический анализ окисления ПДЭС. Дело в том, что, согласно уравнению (II), при определенных температурах и концентрации O_2 в окисляющей смеси, когда в части образца с преимущественно линейным обрывом цепей γ становится равным нулю, а затем и больше нуля, концентрация $[\text{RO}_2^\cdot]$ в этой пенообразной части образца и соответственно скорость ее окисления резко возрастают, так как определяются уже условиями квадратичного обрыва. Это должно приводить к достаточно резкому увеличению суммарной скорости окисления образца в целом в определенных интервалах температур и концентраций O_2 , которые и могут представлять сложности для анализа.

Среди обнаруженных нами закономерностей существуют по крайней мере две, которые можно объяснить рассмотренным выше изменением характера обрыва цепей при изменении условий окисления. Это, во-первых, приведенная на рис. 3 нелинейная зависимость $\lg w$ от $1/T$ при концентрации O_2 20 об. % (увеличение эффективной энергии активации окисления при увеличении температуры особенно отчетливо проявляется в случае ПЭС-4), во-вторых, непропорциональное увеличение скорости окисления при изменении концентрации O_2 в 2 раза от 10 до 20 об. % и ее большее увеличение при меньшей температуре, чем при более высокой (в 3 раза при 230° и в 2,5 раза при 240° (рис. 2)).

Естественно, что для однозначного кинетического анализа необходимо найти условия окисления с одинаковым характером обрыва кинетических цепей окисления во всем образце. Из рис. 3 видно, что при окислении чистым O_2 температурная зависимость w в координатах Аррениуса линейна, и можно полагать, что в этом случае уже во всем образце ПДЭС обрыв цепей происходит преимущественно по квадратичному механизму. Рассчитанная из указанной зависимости эффективная энергия активации $E_{\text{эфф}}$ окисления ПДЭС оказалась равной ~ 62 кДж/моль. Напомним, что при

используемой (15 мл/мин) и более высоких скоростях барботажа окисляющей смеси скорость окисления до 240° не зависела от скорости барботажа. Это означает, что окисление проводили в кинетической области, но при недостатке O_2 , поскольку скорость окисления, как видно из рис. 2, зависит от концентрации O_2 . Вслед за начальным достаточно резким увеличением скорости окисления с ростом концентрации O_2 наблюдается ее линейное увеличение. Анализ начального участка затруднен вследствие приведенных выше соображений о возможном изменении характера обрыва цепи окисления. Рассмотрим поэтому только линейный участок зависимости, полагая, что он отвечает условиям преимущественного квадратичного обрыва цепей во всем образце. Если считать, что в ПЭС-5(III) первичные радикалы возникают в основном вследствие реакции вырожденного разветвления, то из уравнений (I) и (II) формально следует, что линейная или близкая к линейной зависимость между скоростью окисления и концентрацией O_2 должна наблюдаваться, когда основной вклад в значение β вносит член $k_5 \frac{k_2[RH]}{k_1[O_2]}$, т. е. когда обрыв цепей осуществляется в основном по реакции (5). Но поскольку указанный линейный участок зависимости не экстраполируется в ноль, истинная картина обрыва цепей должна быть более сложной.

Невысокое значение $E_{\phi} \sim 62$ кДж/моль соответствует предположению о том, что вклад w_0 в инициирование кинетических цепей при окислении ПЭС-5(III) незначителен, а дальнейший формальный анализ уравнений (I) и (II) приводит к выводу о том, что при таком значении E_{ϕ} вероятность вырожденного разветвления α также не должна значительно изменяться с температурой, хотя значения α могут быть, по-видимому, различными для разных образцов ПДЭС. Однако наиболее важный вывод, который следует из приведенного выше анализа, заключается в том, что окисление ПДЭС даже чистым O_2 , как и окисление ПДМС [6], происходит при недостатке O_2 . Это может быть обусловлено как недостаточно высокой растворимостью O_2 в ПДЭС и ПДМС при повышенных температурах, так и тем, что взаимодействие перекисных или силоксильных радикалов по реакции (6) в основном не приводит к образованию устойчивых молекулярных продуктов. Последнее соображение высказывали также в работе [9] при анализе гипотетически возможных реакций перекисных радикалов при окислении ПДМС.

Наконец, представляет интерес сравнить устойчивость к окислению этильной и метильной групп у атома кремния. Термическое окисление олигомерных ПДМС описано нами ранее [6]. Согласно приведенным данным, скорость выделения формальдегида при окислении ПДМС олигомеров в области $220-260^\circ$ меньше скорости окисления ПДЭС-олигомеров в 10–20 раз. Однако простое сопоставление скоростей окисления позволяет только грубо оценить относительную устойчивость метильной и этильной групп, поскольку даже небольшие отклонения в условиях барботажа окисляющей смеси через образец могут оказывать, как следует из приведенных выше соображений, существенное влияние на характер обрыва кинетических цепей окисления и соответственно на скорость окисления. Более точную информацию в этом отношении можно получить, исследуя сопряженное окисление ПДМС- и ПДЭС-жидкостей.

На рис. 4 показан характер выделения ацетальдегида и формальдегида во времени при сопряженном окислении ПЭС-5 и ПДМС (жидкости ПМС-400), а на рис. 5 приведена зависимость скорости образования CH_3CHO и CH_2O от состава окисляемой смеси. Из рис. 4 видно, что образование формальдегида происходит с небольшим аутоускорением на начальном этапе окисления, а из рис. 5 следует, что удельная скорость окисления ПЭС-5 в смеси с ПМС-400 выше, чем чистой ПЭС-5, и при этом чем меньше концентрация ПЭС-5, тем большее скорость. Рис. 5 также приводит к выводу о том, что в присутствии ПЭС-5 происходит увеличение скорости окисления метильных групп, если считать, что отщепление ацетальдегида и формальдегида, образующихся при окислении этильных

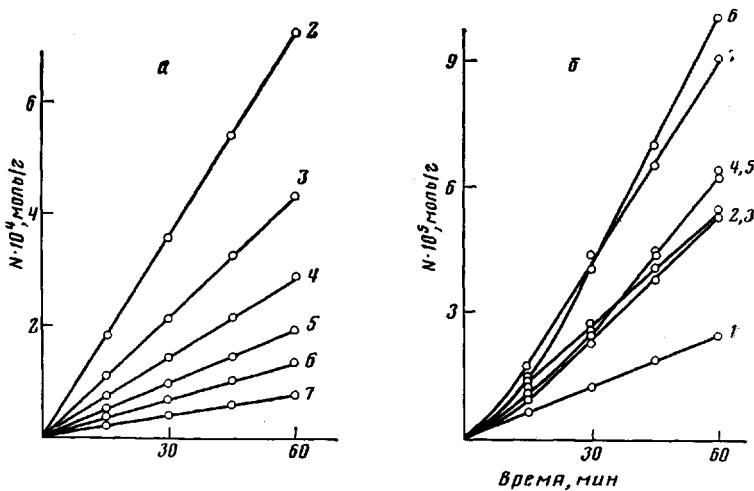


Рис. 4

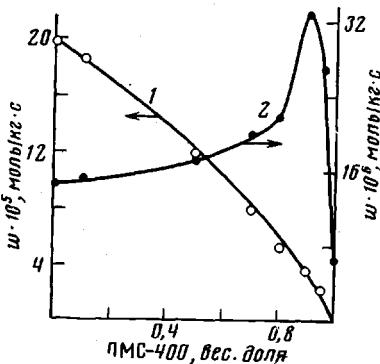


Рис. 5

групп, остается постоянным при добавлении ПМС-400 к ПЭС-5. Приведенные данные позволяют оценить в первом приближении отношение констант k_2 взаимодействия перекисных радикалов с метильной и этильной группами на стадии продолжения кинетических цепей окисления. Такая оценка была проведена нами в предположении одинаковой активности перекисных радикалов $-\text{Si}-\text{CH}_2\text{O}_2^\cdot$ и $-\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^\cdot$, а также радикалов $-\overset{\cdot}{\text{Si}}-\text{CH}_2$ и $-\overset{\cdot}{\text{Si}}-\text{C}_2\text{H}_4$ при условии постоянства отношения ацетальдегида и формальдегида, образующихся при окислении этильных групп. В этом случае при постоянной скорости окисления в соответствии с уравнением (I) отношение константы взаимодействия RO_2^\cdot с этильной группой k_{21} и метильной группой k_{22} равно

$$\frac{k_{21}}{k_{22}} = \frac{w_1[\text{CH}_3]}{w_2[\text{C}_2\text{H}_5]},$$

где w_1 и w_2 — скорости окисления этильной и метильной групп, а $[\text{C}_2\text{H}_5]$ и $[\text{CH}_3]$ — концентрации этих групп в окисляемой смеси. Согласно расчету, при 240° значение k_{21}/k_{22} составляет ~ 20 для всех составов смесей. Большее значение константы k_{21} , вполне понятно, поскольку в этильной группе у вторичного атома углерода имеются два более подвижных атома водорода, чем атомы водорода в метильной группе у атома кремния.

Однако более высокие скорости окисления ПДЭС-олигомеров по сравнению с ПДМС-олигомерами, особенно в области 200° и ниже, обусловлены, по-видимому, не только большими значениями k_{21} , чем k_{22} , но и более

Рис. 4. Образование CH_3CHO (a) и CH_3O (b) при сопряженном окислении при 240° смеси ПЭС-5 и ПМС-400, взятых в различных соотношениях. Доля ПМС-400 в смеси с ПЭС-5: 1 — 1, 2 — 0, 3 — 0,5, 4 — 0,7, 5 — 0,8, 6 — 0,9, 7 — 0,95

Рис. 5. Зависимость скорости образования CH_3CHO (1) и CH_3O (2) от состава окисляемой смеси ПМС-400 и ПЭС-5 при 240°

пологой температурной зависимостью концентрации $[RO_2]$ при окислении ПДЭС-олигомеров. Это предположение вытекает из сопоставления значений эффективных энергий активации окисления этих двух типов жидкостей. Энергия активации окисления ПЭС-5(III) составляет ~ 62 кДж/моль, а энергия активации окисления ПМС-300 в области $220-240^\circ \sim 240$ кДж/моль [6]. Поскольку различия в значениях энергии активации реакции продолжения кинетических цепей E_2 при окислении различных углеводородов не превышает, как правило, ~ 40 кДж/моль [7], то наблюдаемое различие в значениях эффективной энергии активации окисления ПЭС-5(III) и ПМС-300 следует отнести к значительно большей температурной зависимости концентрации перекисных радикалов в последнем случае. Это обстоятельство приводит к тому, что ниже 200° окисление ПДМС-жидкостей в противоположность окислению ПДЭС-жидкостей протекает с очень низкими скоростями и эти жидкости обладают длительной работоспособностью без соответствующих ингибирующих добавок.

Таким образом, из приведенных данных следует, что стабилизация этильной группы у атома кремния к окислению должна быть связана с большими трудностями, чем стабилизация метильной группы. Однако окончательный вывод о возможности ингибиции окисления ПДЭС можно сделать лишь после анализа скорости акта зарождения кинетических цепей окисления в ПДЭС. Этот вопрос рассмотрен нами при исследовании ингибиированного окисления ПДЭС [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов К. А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
2. Соболевский М. В., Музовская О. А., Попелева Г. С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975, с. 46.
3. Горнеч Л. В., Лизгунова Т. З. В кн.: Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Л.: ЦВТИ, 1958, вып. 2, с. 28.
4. Lipovetz J., Borbely A. Periodica Polytech., 1958, № 2, p. 259.
5. Папков В. С., Булкин А. Ф., Жданов А. А., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1986, т. 28, № 3, с. 542.
6. Папков В. С., Булкин А. Ф., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Андрианов К. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 830.
7. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, с. 120.
8. Бучаченко А. Л., Эмануэль Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 150.
9. Nielsen J. M. Advances Chem. Ser., 1968, v. 85, p. 95.

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

Поступила в редакцию
3.VII.1984

NONINHIBITED OXIDATION OF POLYDIETHYLSILOXANE

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

Summary

Thermal oxidation of oligomer polydiethylsiloxanes in the $200-240^\circ$ temperature range has been studied. This process is shown to be a chain degenerate-branching one with the effective activation energy being equal to ~ 62 kJ/mol. In the temperature range under study oxidation proceeds in the kinetic region, but with lack of oxygen. Basing on the data of conjugated oxidation of the mixture of polydiethylsiloxane and polydimethylsiloxane liquids the rates of chain propagation for oxidation of the methyl and ethyl groups at the silicon atom are compared.