

УДК 541.64+541.127

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

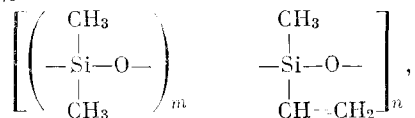
Э. Б. ЗЕЙНАЛОВ, В. Ф. ЦЕПАЛОВ, Г. И. ГЛАДЫШЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 19 II 1975)

В последние годы в связи с новыми техническими задачами усилился интерес к термостойким эластомерам. Особое место среди исследований в этой области занимают работы по синтезу и стабилизации кремнеорганических полимеров (¹⁻⁴), которые до сих пор остаются незаменимыми в ряде областей техники. Наиболее широкое распространение получили резины на основе полидиметил- и полифенилсилоксанов. Хотя механизм разрушения этих эластомеров в основном известен, многие детали его не ясны, что не позволяет обычными приемами стабилизации существенно продлевать срок жизни силоксановых резин. Представлялось интересным на примере полидиметилсилоксанового каучука изучить кинетику и механизм окислительной деструкции, используя метод инициированного окисления, нашедший широкое применение при изучении старения полимеров (⁵⁻⁷). Этот метод позволяет вычислять отношения констант элементарных реакций $k_2/k_6^{1/2}$ и некоторые кинетические параметры (⁸).

Объектом исследования служил полидиметилсилоксановый каучук СКТВ-1. Промышленный полимер очищали путем двукратного переосаждения из бензола в метанол и далее сушили в вакууме до постоянного веса при 80–100°С. Очищенный каучук имел молекулярный вес, равный $5 \cdot 10^5$, и $d_{20}=0,98$ г/см³. Содержание —CH₃-групп в полимере составляло 99,5% и —CH=CH₂-групп 0,5%:



где $m=200$.

Инициатор — перекись кумила — дважды перекристаллизовывали из этанола $t_{пл}^0=39^\circ$. Окисление проводили в полимерных пленках, наносимых на стеклянный цилиндр; толщина пленок составляла $1,5 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ см. Для изготовления пленок готовили раствор полимера в бензоле с определенным количеством инициатора. Стеклянный цилиндр погружали в раствор полимера, затем «вытягивали» из раствора в течение 0,5 часа. Толщину пленки, которую регулировали путем изменения концентрации раствора полимера, изменяли от 7 до 160 мк, что соответствовало навеске полимера от 0,5 до 11 г.

Окисление проводили в атмосфере воздуха. Скорость процесса окисления определяли по количеству поглощенного кислорода, измеряемого с помощью газометрической установки (⁹). Стеклянный реакционный сосуд, содержащий цилиндр с пленкой полимера, перед опытом погружали в термостат с заданной температурой. Между реакционным сосудом и газометрической установкой помещали ловушку для конденсирования продуктов реакции. Температуру ловушки поддерживали постоянной (–170°) с помощью дьюара с жидким азотом. Измерение количества поглощенного кислорода начинали через 20–30 мин. (время прогрева) после погружения

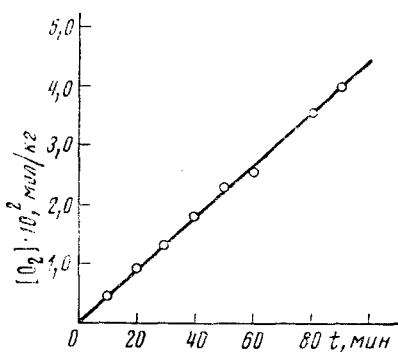


Рис. 1

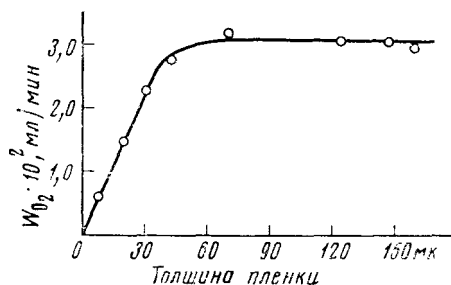


Рис. 2

Рис. 1. Кинетическая кривая поглощения кислорода в реакции инициированного окисления полидиметилвинилсилоксанового каучука. Концентрация инициатора перекиси кумила $[PK] = 1,03 \cdot 10^{-2}$ мол/кг, 130° (здесь и на рис. 2)

Рис. 2. Зависимость скорости поглощения кислорода пленкой полидиметилвинилсилоксанового каучука от толщины пленки. Поверхность пленки 7 дм^2

реакционного сосуда в термостат. Для конденсирования продуктов реакции перед каждым измерением количества поглощенного кислорода проводили прокачивание газа из реакционного сосуда через ловушку путем перемещения жидкости в измерительной бюретке. Измерение количества поглощенного кислорода проводили через 7–8 мин. после прокачивания.

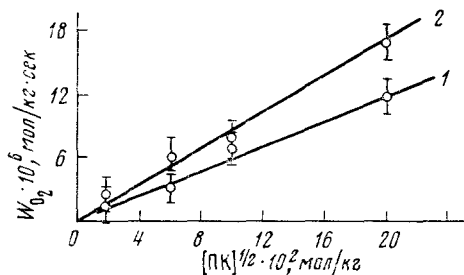
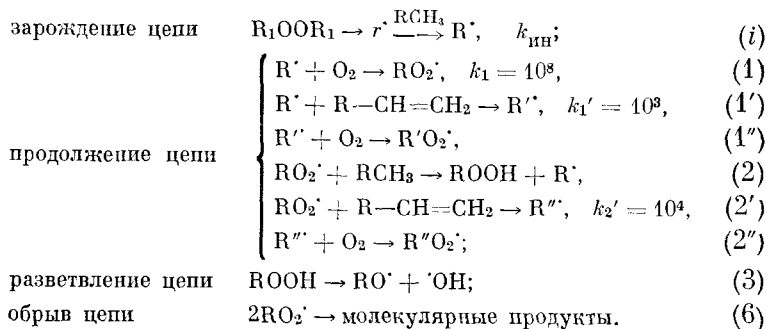


Рис. 3. Зависимость скорости окисления полидиметилвинилсилоксанового каучука от концентрации инициатора перекиси кумила $[PK]$. Толщина пленки полимера 20–30 мк. 1 – температура 130° , 2 – температура 140°

Опыты показали, что каучук, содержащий инициатор, окисляется с постоянной скоростью (рис. 1). Скорость реакции пропорциональна количеству взятого полимера (толщине пленки), если толщина образца не превышает 30 мк (рис. 2). Это говорит о том, что до толщины пленки 30 мк диффузия кислорода не лимитирует процесс окисления. Опыты с различными концентрациями инициатора при температурах 130 – 140° показали, что, как и при окислении жидких углеводородов ⁽¹⁰⁾, скорость реакции пропорциональна корню квадратному из концентрации инициатора, что сви-

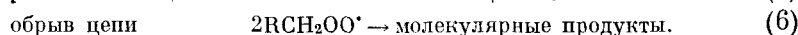
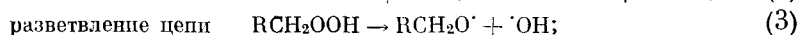
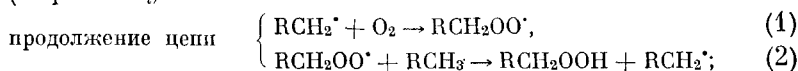
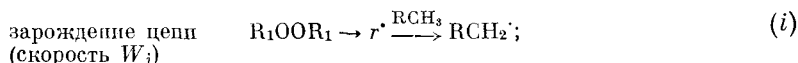
детельствует о квадратичном обрыве цепей (рис. 3).

На основании этих данных схема инициированного окисления полидиметилвинилсилоксанового каучука может быть представлена следующим образом:



Здесь R_1OOR_1 — перекись кумила, $R^{\cdot}$, $R'^{\cdot}$, $R''^{\cdot}$ — полимерные радикалы. Величины констант скорости даны в л/моль·сек. Поскольку концентрация винильных групп в каучуке сравнительно мала, а константы скоростей k_1' , k_2' в исследуемом интервале температур как предел имеют порядок 10^3 – 10^5 (¹¹) (для сравнения $k_1 \approx 10^8$ – 10^9 л/моль·сек), то элементарными процессами (1') и (2') а следовательно и (1'') и (2''), можно пренебречь.

Действительно, как показал эксперимент, сшивка на начальных степенях превращения не имеет места. Таким образом, схема инициированного окисления полидиметилвинилсилоксанового каучука может быть сведена к известной схеме окисления полисилоксановых полимеров (²):



Если цепи длинные, то скорость реакции в соответствии с этой схемой $W = W_i^{\frac{1}{2}} \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [RH]$, где RH — полимер, W_i — скорость инициирования, про-

порциональная концентрации инициатора. Хорошее спрямление величины скорости реакции от корня квадратного из концентрации инициатора (рис. 3) говорит о том, что цепи окисления достаточно длинные и что разветвление цепей (реакция (3)) несущественно по сравнению со скоростью инициирования.

Поскольку k_i в полимерах известно (¹²), легко провести оценку длины цепи окисления полидиметилсилоксана, используя выражение

$$v = \frac{W}{W_i} = \frac{k_2[RH]}{W_i^{\frac{1}{2}} k_6^{\frac{1}{2}}} = \frac{k_2[RH]}{\{k_i[R_1OOR_1]\}^{\frac{1}{2}} k_6^{\frac{1}{2}}},$$

где $k_i = 8,5 \cdot 10^{15} e^{-37500/RT}$ (¹²).

Расчет показывает, что в условиях проведения эксперимента длина цепи изменяется в пределах от 3,5 до 100.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ К. А. Андрианов, Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., Изд-во АН СССР, 1962. ² Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, М., «Химия», 1966. ³ Неорганические полимеры, под ред. Ф. Стоуна и В. Грехема, М., «Мир», 1965. ⁴ Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, Препринт, М., 1972. ⁵ А. Тобольский, Свойства и структура полимеров, М., «Химия», 1964. ⁶ А. V. Tobolsky, P. M. Norling, N. H. Frick, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 3925 (1964). ⁷ Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., т. А11, 1812 (1969). ⁸ Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., «Высшая школа», 1969. ⁹ G. Scott, Atmospheric Oxidation and Antioxidants, Elsevier, 1965, p. 116. ¹⁰ Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965, стр. 18. ¹¹ Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, М., «Наука», 1971. ¹² Н. М. Эмануэль, Г. П. Гладышев и др., Тестирование химических соединений, как стабилизаторов полимерных материалов, Препринт, Черноголовка, 1973.