

УДК 541.64+541.127

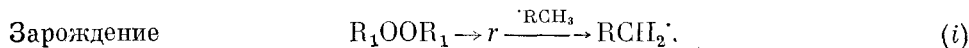
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ

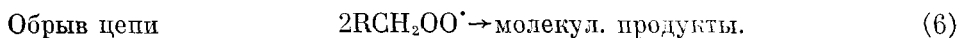
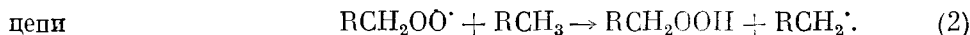
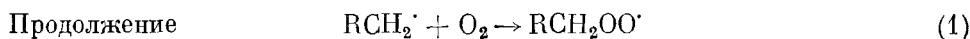
(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 30 V 1975)

Для нахождения путей эффективной стабилизации термостойких сил-оксидных каучуков большое значение имеет изучение их окислительной деструкции (¹⁻⁴). Ранее в работе (⁵) были изучены кинетические закономерности инициированного окисления полидиметилвинилсилоксанового каучука (ПДМВС). Показано, что окисление ПДМВС в интервале температур 130–140° С протекает по общепринятой схеме окисления с квадратичным обрывом цепей:



цепи

(скорость w_i)



Для длинных цепей скорость реакции

$$w = w_i \frac{1}{2} \frac{k_2}{\sqrt{k_6}} [\text{RH}], \quad (I)$$

где RH — полимер, w_i — скорость инициирования.

В данной работе изучается механизм инициированного окисления ПДМВС. Характеристика полимера и инициатора — перекиси кумила (ПК) и способы их очистки описаны в работе (⁵).

Ингибитор — N-фенил — β-нафтиламин (пеозон-Д) очищали двукратной возгонкой при 115–120°; $t_{\text{пл}} = 108^\circ$. Рассчитанное количество инициатора и ингибитора вводили в раствор полимера в бензоле. Окисление проводили в пленках полимера, толщиной 15–30 мк. Методика приготовления пленки из полимера и методика проведения окисления описаны в (⁵).

С целью определения константы скорости распада инициатора ПК были проведены опыты в условиях, при которых инициатор существенно распадается за время опыта. Как видно из рис. 1, при 140° (кривая 2) через 100 мин. после начала эксперимента наблюдается существенное изменение скорости реакции, в то время как при 120° (кривая 1) скорость остается практически неизменной. Константы скорости распада инициатора определяли по спрямлению кинетических кривых окисления при 130 и 140° в соответствующих координатах (⁶) (рис. 2). Тангенс угла наклона прямых равен $k_p/4,6$, где k_p — константа скорости распада инициатора.

Найденные величины константы скорости распада и энергии активации приведены в табл. 1. Из этих данных находим

$$k_p = 1,5 \cdot 10^{13} \exp(-32\,000 \pm 3000)/RT.$$

Для определения энергии активации скорости инициированного окисления (I) были измерены скорости реакции при 5 температурах (100–140° С)

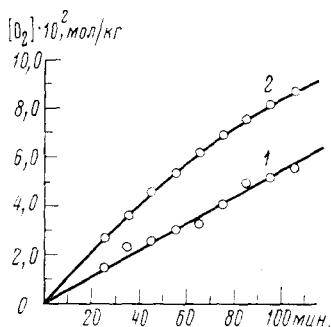


Рис. 1

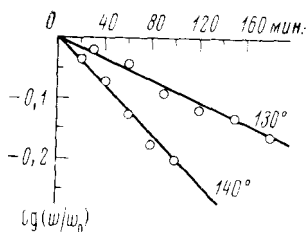


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода в реакции окисления ПДМВС, инициированной ПК. 1 – [ПК] = $4 \cdot 10^{-2}$ мол/кг, 120° С. 2 – [ПК] = $1,03 \cdot 10^{-2}$ мол/кг, 140° С

Рис. 2. Кинетические кривые окисления ПДМВС в координатах $\lg \frac{w}{w_0} - t$, где w – скорость реакции, w_0 – скорость реакции в начальный момент времени. [ПК] = $1,03 \cdot 10^{-2}$ мол/кг

с концентрацией инициатора [ПК] = $4 \cdot 10^{-2}$ мол/кг. Измеренные скорости реакции хорошо спрямляются в координатах $\lg w$ от $1/T$ (рис. 3).

Энергия активации скорости реакции

$$E = \frac{1}{2}E_1 + E_2 - \frac{1}{2}E_3 = (13 \pm 3,3) \text{ ккал/моль.}$$

Скорость инициирования и константу скорости инициирования, необходимые для определения величины $k_2/\sqrt{k_6}$ (которая характеризует способность

Таблица 1

Кинетические характеристики инициированного окисления полидиметилвинилсилоксана *. Инициатор – перекись кумила

Т-ра, °С	k_p константа скорости распада ПК, сек ⁻¹	E_p , ккал/ моль	k_i константа скорости инициирования ПК, сек ⁻¹	E_i , ккал/моль	e выход радикалов	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}}$ [РН]	$E_1 - E_2$, ккал/моль
120	—	—	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	—	—	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$-4,5 \pm 3,3$
130	$(6,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	32 ± 3	$(7,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$35 \pm 1,3$	$0,5 \pm 0,1$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	
140	$(1,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$		$(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$		$0,5 \pm 0,2$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	

* Величины даны со среднеквадратичной ошибкой.

вещества к окислению), определяли по периоду индукции (τ) из опытов по окислению ПДМВС в присутствии ингибитора (InH) неозона-Д:

$$\tau = f[\text{InH}]/w_i \text{ или } \tau = f[\text{InH}]/k_i[\text{ПК}], \quad (\text{II})$$

где f – стехиометрический коэффициент ингибирования. При температурах 130 и 140°, когда инициатор за время периода индукции существенно

распадается, вместо τ в (II), использовали величину τ_0 :

$$\tau_0 = (I - e^{-k_p \tau}) / k_p, \quad (\text{III})$$

где k_p — константа скорости распада инициатора, τ — экспериментально наблюдаемый период индукции.

Соотношение (III) учитывает распад инициатора за время периода индукции.

Из (II) имеем

$$\frac{[\text{InH}]}{[\text{ПК}]} = \frac{k_i}{f} \tau \quad \text{или} \quad \frac{[\text{InH}]}{[\text{ПК}]} = \frac{2k_p e}{f} \tau, \quad (\text{IV})$$

где e — выход радикалов при распаде инициатора ПК. Согласно (IV), отношение $[\text{InH}]/[\text{ПК}]$ линейно связано с периодом индукции τ . Полученные периоды индукции удовлетворяют соотношению (IV) (рис. 4). Энергия активации величины $2k_p e/f$ равна $35 \pm 1,3$ ккал/моль (рис. 3). Если

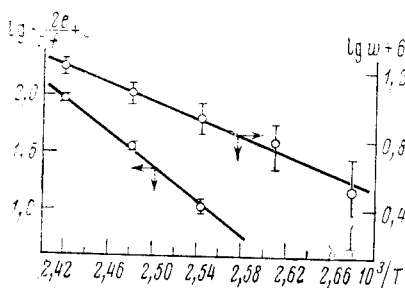


Рис. 3

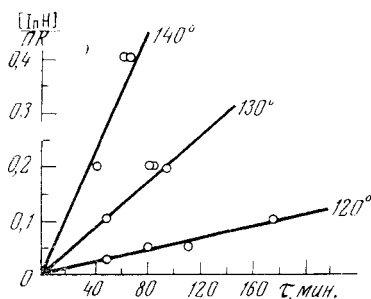


Рис. 4

Рис. 3. Аррениусовские зависимости скорости реакции w и величины $k_p 2e/f$

Рис. 4. Зависимость периода индукции от отношения концентраций ингибитора неозона-Д (InH) и инициатора (ПК) в реакции окисления ПДМВС

принять коэффициент f для неозона-Д равным 2 (⁷), то из (IV) находим значения k_i (табл. 1). Откуда $k_i = 10^{14,8 \pm 0,7} \exp(-35\,000 \pm 1300/RT)$. Ранее в работе (⁷) было показано, что константы скорости инициирования в твердом полиэтилене и полипропилене совпадают:

$$k_i = 8,5 \cdot 10^{15} \exp(-37\,500/RT).$$

Это значение константы скорости близко к величине k_i в ПДМВС (различия не превышают коэффициент 1,5). По найденным величинам константы скорости распада и константы скорости инициирования определен выход радикалов e для инициатора ПК в ПДМВС при двух температурах (табл. 1). Выход радикалов в ПДМВС совпадает с выходом, полученным ранее в n -декане при 110° (⁸).

В табл. 1 представлены величины $k_2/\sqrt{k_6}[\text{RH}]$, полученные из выражения для скорости реакции (I) по измеренной константе скорости инициирования k_i . Интересно отметить, что константа скорости рекомбинации перекисных радикалов ПДМВС имеет приблизительно в 2 раза большую энергию активации, чем константа скорости продолжения цепи. По найденному значению константы скорости инициирования можно определить длину цепи окисления полидиметилвинилсилоксана. В условиях, в которых проводилось настоящее исследование, длина цепи изменялась в пределах 2,5—55 звеньев.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль. Задачи фундаментальных исследований в области старения и стабилизации полимеров. 4-я полимерная школа. 1970.
- ² К. А. Андрианов. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул, М., Изд-во АН СССР, 1962.
- ³ Г. П. Гладышев, Пути стабилизации термостойких полимеров, препринт, М., 1972.
- ⁴ G. Scott, Europ. Polymer J., v. 5, № 4, Suppl., 189 (1969).
- ⁵ Э. Б. Зейналов, Г. П. Гладышев, В. Ф. Цепалов, ДАН, т. 222, № 3 (1975).
- ⁶ З. П. Кулишки, Л. М. Терман и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 253 (1963).
- ⁷ Ю. Б. Шилов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., т. А10, № 3, 662 (1974).
- ⁸ В. Л. Антоновский, Л. Д. Безбородова, ЖФХ, т. 44, 1224 (1970).