

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. ДОГАДКИН, З. ТАРАСОВА и А. ПАСЫНСКИЙ

**ДЕСТРУКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ВУЛКАНИЗОВАННОГО
КАУЧУКА**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 15 XI 1946)

Сандомирским и Догадкиным⁽¹⁾ было показано, что нерастворимая гель-фракция бутадиенового и бутадиен-стирольного каучука способна при нагревании растворяться в углеводородах, если последние содержат молекулярный кислород. Можно было предполагать, что подобный процесс будет происходить и с вулканизованным каучуком, поскольку структура вулканизата сходна со структурой гель-фракции каучука. Установление такой возможности перевода вулканизата в раствор и изучение этого явления представляют несомненный интерес с точки зрения выяснения природы процессов регенерации и вулканизации каучука.

Процедура опытов сводилась к следующему: из смеси состава: смокед-шитс — 100, сера — 2,0, тетраметилтиурамдисульфид — 0,2, окись цинка — 1,0, стеариновая кислота — 1,0 в. ч., готовился бензольный раствор. Путем макания на поверхность ампулы из этого раствора наносилась пленка необходимой толщины. После удаления растворителя пленка вулканизовалась в атмосфере углекислого газа (во избежание окисления) при температуре 141°С. Вулканизат обладал нормальными показателями: сопротивление разрыву ~ 200 кг/см², относительное удлинение ~ 900%, содержание связанной серы 1,65%, хлороформенный экстракт ~ 8%, ацетоновый экстракт ~ 3,8%.

Ампула с пленкой вулканизата подвешивалась в специально сконструированном приборе в среду растворителя, через который пропусклся насыщенный растворителем газ — кислород или азот, или смесь этих веществ определенного состава. Путем отбора проб растворителя и определения в нем сухого остатка находилась скорость растворения.

Многokrатно проведенные опыты показали, что если в системе газовой средой является тщательно освобожденный от кислорода азот, то при нагревании до 140° перехода вулканизата в среду растворителя практически не наблюдается. Точно так же растворения не происходит ни под действием поверхностно-активных веществ (олеат натрия, вводимый в растворитель в количестве 2%), ни под действием пептизаторов, указанных в работе Виллиамса (пиперидин, продукт конденсации бутилалового альдегида с анилином, вводимые до 5% на вулканизат). Этот факт служит доказательством того, что, вопреки мнению Виллиамса⁽²⁾ и ряда других авторов, в вулканизованном каучуке молекулярные цепи связаны силами главных валентностей, а не соединены межмолекулярными связями в ассоциаты. Пространственная структура вулканизата не способна подвергаться термическому распаду при температурах до 145°.

Переход вулканизованного каучука в среду растворителя происходит в том случае, если через систему пропускать кислород. При

сохранении величины поверхности пленки вулканизата и величины парциального давления кислорода растворение происходит с постоянной скоростью (прямолинейный участок на рис. 1). Возрастание скорости в последней стадии процесса связано с тем обстоятельством, что в это время утончившаяся пленка сползает со стенок ампулы, в результате чего происходит открытие новых, ранее обращенных к стенке ампулы участков поверхности. Абсолютная скорость растворения не зависит от толщины последней. При $t=100^\circ$ и 760 мм парциального давления кислорода она составляет $\cong 5,7 \cdot 10^{-7}$ г см $^{-2}$ сек $^{-1}$. Зависимость относительной скорости (в процентах от

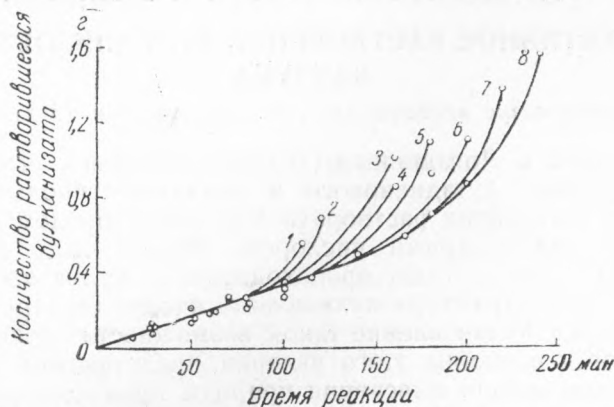


Рис. 1. Кинетика деструктивного растворения вулканизата, выраженная в абсолютных величинах. Толщина пленок: 1—0,08 мм; 2—0,109; 3—0,135; 4—0,142; 5—0,173; 6—0,183; 7—0,205; 8—0,252 мм

общего веса пленки) от толщины пленки имеет гиперболический характер. Эти данные свидетельствуют о том, что процесс растворения происходит в поверхностном слое вулканизата, толщина которого определяет линейную скорость растворения, составляющую при указанных выше значениях температуры и давления $5,9 \cdot 10^{-7}$ см сек $^{-1}$.

Роль кислорода отчетливо выясняется в опытах изменения парциального давления, которые осуществлялись путем пропускания через систему смеси азота и кислорода различного состава. Как уже отмечалось, при $P=0$ растворение не имеет места. Зависимость между скоростью растворения и парциальным давлением кислорода имеет сложный характер, изображенный на рис. 2. При возрастании P от 0 до 400 мм скорость возрастает линейно; в области от 400 до 756 мм — по кривой; при давлении свыше 756 мм скорость растворения изменяется незначительно, приближаясь к постоянной величине. Эту зависимость можно представить уравнением вида:

$$\frac{dK_a}{d\tau} = k \frac{\gamma P}{\gamma P + 1},$$

где P — парциальное давление кислорода, γ и k — константы. Уравнение, правая часть которого имеет вид изотермы Лэнгмюра, выводится из предположения, что растворение является следствием распада молекулярных цепей по месту присоединения кислорода, а последний процесс протекает в поверхностном слое.

Температурная зависимость скорости процесса растворения при учете температурного изменения растворимости кислорода в ксилоле следует уравнению Аррениуса. Кажущаяся энергия активации этого процесса составляет 23 400 кал/моль.

Пиперидин, указанный Виллиамсом (2) в качестве пептизатора вулканизированного каучука, задерживает процесс растворения. Введение в растворитель нафтилмеркаптана в количестве 2,5% на каучук ускоряет процесс (скорость при 100° и $P=750$ мм возрастает с $5,7 \cdot 10^{-7}$ до $17,1 \cdot 10$ г см⁻² сек.⁻¹). Таким образом, влияние этих веществ аналогично установленному нами действию их на процесс поглощения кислорода каучуком.

В результате процесса растворения образуется опалесцирующий, окрашенный в желтый цвет раствор. Ацетон выделяет из него около 70% вещества в виде липкой массы, которая после высушивания в вакууме при 20° способна количественно растворяться во всех обычных растворителях каучука. Содержание связанной серы в осаж-

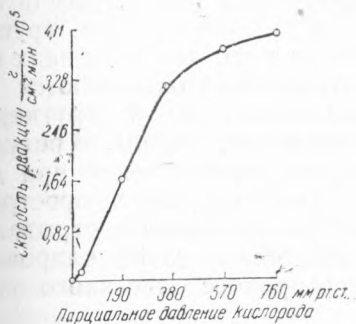


Рис. 2. Зависимость скорости деструктивного растворения от парциального давления кислорода

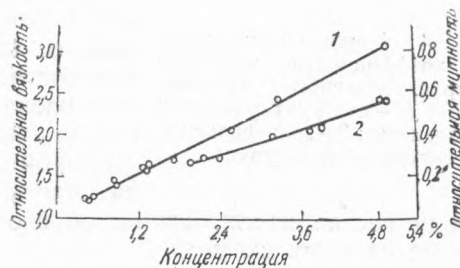


Рис. 3. Зависимость вязкости и светорассеяния растворов деструктированного вулканизата от концентрации: 1 — относительная вязкость; 2 — относительная мутность.

денном ацетоном продукте составляет 1,98%, точно соответствуя этой величине для исходного вулканизата. Это служит указанием на то, что связанная сера входит в состав молекулярной структуры вулканизированного каучука и распределена в нем равномерно. Содержание кислорода составляет около 50 мг на 1 г вещества; из этого количества 3,8 мг падает на кислород свободных карбоксильных групп и на каждую карбоксильную группу приходится углеводородный остаток эквивалентного веса 8000.

Вязкость и светорассеяние растворов деструктированного вулканизата в широких пределах концентрации следуют линейной зависимости (рис. 3). Из данных вязкости по уравнению Симха рассчитано отношение полуосей эллипсоида вращения, характеризующего размер частиц растворенного вулканизата. Это отношение равно 24.

Для расчета молекулярного (частичного) веса растворенного вулканизата с помощью уравнения Польсона (4) определялся коэффициент диффузии по методу Ламма на установке, подробно описанной в другом месте (5). Из полученных экспериментальных данных для 0,135% раствора в четыреххлористом углероде $D_1=8,84 \cdot 10^{-7}$ см² сек.⁻¹, что соответствует среднему молекулярному весу $M=3600$.

На рис. 4 приведена кривая распределения коэффициентов диффузии, имеющая, согласно Гралейну (6), логарифмический вид. Она имеет 7—8-кратное рассеяние, являясь более плоской, чем это наблюдается в случае невулканизированного каучука.

Для определения механических свойств растворенного вулканизата из растворов его на водной поверхности готовились пленки толщиной 0,15—0,20 мм. Сопротивление разрыву, $\sim 7,5$ кг/см² при относительном удлинении 250%.

Описанные наблюдения позволяют нарисовать следующую картину растворения вулканизированного каучука. Тот факт, что процесс идет

лишь в присутствии молекулярного кислорода, указывает на непрерывное участие последнего. Кислород, присоединяясь по месту двойных связей непосредственно или в результате перераспределения по Фармеру (7), вызывает распад молекулярных цепей, подобно тому

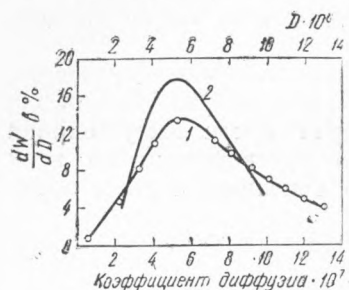


Рис. 4. Функция распределения коэффициентов диффузии деструктурированного вулканизата: 1 — деструктурированный вулканизат; 2 — золь-фракция натурального каучука

как это имеет место при распаде озонидов каучука. Механизм этого распада неизвестен; наличие в продуктах растворения карбоксильных групп делает вероятным предположение, что распад идет через образование перекисных группировок. Несовпадение среднего молекулярного веса, определенного по коэффициенту диффузии (3600), с эквивалентным весом, рассчитанным на каждую карбоксильную группу (8000), указывает на то, что на концах цепей в результате распада оказываются не только карбоксильные, но и другие, в частности карбонильные, группы. В результате распада молекулярных цепей при достаточной частоте мест разрыва от пространственной структуры вулканизата отрываются частицы, способные диффундировать

в среду растворителя. Таким образом, весь процесс описанного нами явления следует схеме:

окисление → деструкция → растворение.

В соответствии с этой схемой мы предлагаем называть этот процесс деструктивным растворением, отмечая его химическую природу, не свойственную явлениям обычного растворения.

Исследованные нами свойства продукта деструктивного растворения вулканизата находятся в хорошем согласии с приведенной схемой. Вязкость и светорассеяние указывают на то, что частицы деструктурированного вулканизата оказываются массивными, в том смысле, что они состоят из углеводородных цепей, объемно связанных локальными химическими связями. Эти частицы и по происхождению, и по строению являются как бы обломками той пространственной структуры, которая характерна для вулканизированного каучука. Сопоставляя средний молекулярный вес частиц деструктурированного вулканизата (3600) с отношением их полуосей (1:24), можно, в первом приближении, считать, что они состоят из 4—5 связанных между собой (с помощью атомов серы) цепей по 10—12 изопентеновых групп каждая.

Описанный процесс деструктивного растворения вулканизированного каучука, несомненно, является доминирующим в технических процессах регенерации каучука по „методу растворения“.

В свете наших наблюдений, как нам кажется, вулканизацию следует рассматривать как процесс, в котором доминирующим является образование пространственной структуры из молекулярных цепей, связываемых при действии вулканизующего агента силами главных валентностей.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 XI 1946

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Сандомирский и Б. Догадкин, Коллоидн. журн., 6, 215 (1940).
² J. Williams, Proc. Rub. Techn. Conf. London, p. 304. 1938. ³ T. Mehl, T. On-
cley, R. Simha, Science, 92, 132 (1940). ⁴ A. Polson, Kolloid. Z., 88, 51 (1939).
⁵ Т. Гатовская, А. Пасынский, ЖФХ, 20, 707 (1946). ⁶ N. Galen, Kol-
loid. Z., 95, 188 (1941). ⁷ G. H. Farmer, Rub. Chem. Techn., 16, 45 (1943).