

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Н. Н. ЛЕЖНЕВ

**К ВОПРОСУ ОБ ОКИСЛЕНИИ НАТРИЙ-БУТАДИЕНОVOГО
ПОЛИМЕРА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА ***

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 8 X 1949)

Окисление высокополимерных углеводов изучалось обычно в стадиях энергичного присоединения кислорода. В нашей лаборатории А. С. Кузьминским и М. Г. Майзельс показано, что процессы, приводящие к потере многих важных в техническом отношении свойств каучуков и резин, протекают уже в зоне индукционного периода. Введение ингибиторов окисления, среди которых наиболее распространен фенил- β -нафтиламин, значительно удлиняет этот период.

Е. П. Херасковой, а также F. W. Vanes и L. Eby⁽¹⁾ было установлено, что при окислении каучуков имеет место расход ингибиторов.

А. С. Кузьминским и А. П. Гамаюновой показано, что введение фенил- β -нафтиламина в период интенсивного присоединения кислорода при 120° останавливало окисление и вызывало возникновение нового индукционного периода. Наоборот, извлечение ингибитора посредством экстракции метиловым спиртом приводило к тому, что оставшийся полимер обладал уже очень малым индукционным периодом, за которым наступало энергичное присоединение кислорода. Отсюда следует, что: 1) фенил- β -нафтиламин связывает перекиси и обрывает окислительную цепь; 2) удаление ингибитора вновь дает возможность развиваться окислительным цепям; 3) при окислении полимера в присутствии фенил- β -нафтиламина индукционный период может закончиться только тогда, когда свободного ингибитора в системе не остается.

В своей работе мы стали на путь исследования кинетики расхода фенил- β -нафтиламина, количественно заканчивающегося в индукционном периоде. Нами применялись фотоэлектро-колориметрия и абсорбционный спектрохимический анализ в ультрафиолете. Пользуясь реакцией сочетания фенил- β -нафтиламина с диазотированным *n*-нитроанилином, мы имели возможность определять до 0,005 мг этого амина; параллельные определения не отличались друг от друга более чем на 5—12%.

На рис. 1 наглядно представлена степень совпадения результатов исследования кинетики расхода фенил- β -нафтиламина этими двумя принципиально различными методами.

Количество связанного полимером фенил- β -нафтиламина вычислялось по общему азоту, содержащемуся в полимере после экстракции свободного амина. Азот определялся фотоколориметрически по Несслеру после сжигания по микрокьюльдалю. Полимер применялся в виде

* Работа на окислительной установке производилась А. П. Гамаюновой.

пленок, толщиной 30—40 μ . Окисление производилось на установке, описанной одним из нас (2). Через определенные промежутки времени пленки извлекались из реакционного сосуда и экстрагировались метанолом. В экстракте определялся свободный фенил- β -нафтиламин, в остатке — связанный азот.

В одной серии опытов (рис. 2) окислению при температуре 120° подвергался полимер, содержащий разное количество ингибитора: 50, 25 и 12,5 ммол на 1 л полимера.

В другой серии опытов (рис. 3), при концентрации ингибитора 12,5 ммол на 1 л полимера, исследование производилось при температурах: 100, 110, 120 и 130°.

Если сопоставить прямые, выражающие расход фенил- β -нафтиламина при разных температурах, и кинетические кривые поглощения кислорода, то получится картина, изображенная на рис. 4.

Следовательно, скорость расхода фенил- β -нафтиламина не зависит от исходной концентрации его в полимере и зависит от температуры. Энер-

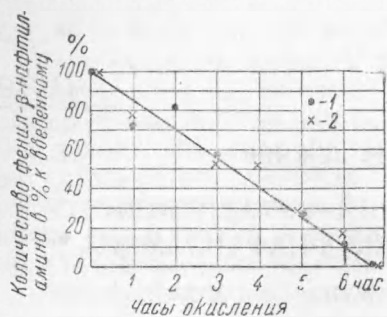
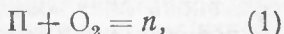


Рис. 1. Содержание свободного фенил- β -нафтиламина, определенное колориметрически (1) и спектрографически (2)

гичное окисление наступает после полного исчезновения свободного ингибитора (рис. 4).

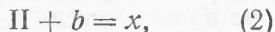
Протекающие в индукционном периоде окисления полимера процессы можно свести к двум: 1) образование начальных активных кислородсодержащих центров и 2) взаимодействие последних с фенил- β -нафтиламином, приводящее к обрыву окислительных цепей на первом звене. Это не исключает окисления как вторичного процесса.

Первый процесс можно изобразить так:



где П — полимер и n — начальный активный центр.

Второй процесс изобразится так:



где b — ингибитор, а x — продукты взаимодействия.

Скорость возникновения начальных активных центров постоянна, так как и полимер, и кислород присутствуют в избытке; следовательно,

$$dn / dt = K_1. \quad (3)$$

Взаимодействие начальных активных центров с фенил- β -нафтиламином протекает по бимолекулярному закону:

$$| -dn / dt | = | -db / dt | = K_3 C_n C_b, \quad (4)$$

где C — концентрации.

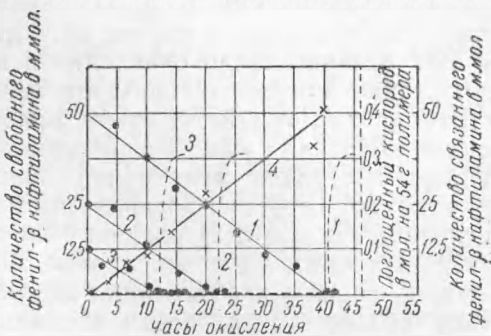


Рис. 2. Кинетические прямые расхода и связывания фенил- β -нафтиламина при различных начальных концентрациях его в полимере. Температура 120°. 1—3 — кривые расхода ингибитора и окисления каучуков, 4 — прямая нарастания связанного ингибитора

В силу постоянства скорости расхода ингибитора имеем стационарное состояние и можем считать, что все возникающие начальные активные центры взаимодействуют с фенол-β-нафтиламином. Значит, можно приравнять выражение (3) выражению (4). Тогда

$$K_1 = K_3 C_n C_b; \quad C_n = K_1 / K_3 C_b; \quad C_b = K_1 / K_3 C_n, \quad (5)$$

т. е. концентрация начальных активных центров в каждый данный момент обратно пропорциональна концентрации ингибитора.

С другой стороны, из отношений (3) и (4) следует, что

$$|-db/dt| = K_1, \quad (6)$$

т. е. скорость расхода фенол-β-нафтиламина является выражением для скорости иницирования окислительного процесса.

Рассматривая медленное окисление углеводородов, С. С. Медведев⁽³⁾ разлагает скорость цепного процесса на две составляющие:

$$W = W_1 + W_2, \quad (7)$$

где W — общая скорость окисления, W_1 — скорость процесса, возникающая вследствие активации исходного вещества, W_2 — скорость процесса, протекающего под влиянием перекисных соединений.

В нашем случае $W_1 = K_1 = -db/dt$, W определяется из опыта по поглощению кислорода. Значит, может быть вычислена W_2 .

С другой стороны, для стационарного участка кинетической кривой окисления

$$W_2 = K_2 [II] [P], \quad (8)$$

где $[II]$ — концентрация полимера в любой точке стационарного участка и $[P]$ — концентрация перекисного кислорода в той же точке. Обе эти величины определяются экспериментально.

Из уравнения (8) следует:

$$K_2 = \frac{W_2}{[II] [P]}. \quad (9)$$

Так как длина реакционной цепи γ равна $\frac{W}{dn/dt}$ и $K_1 = \frac{dn}{dt}$, то можно написать:

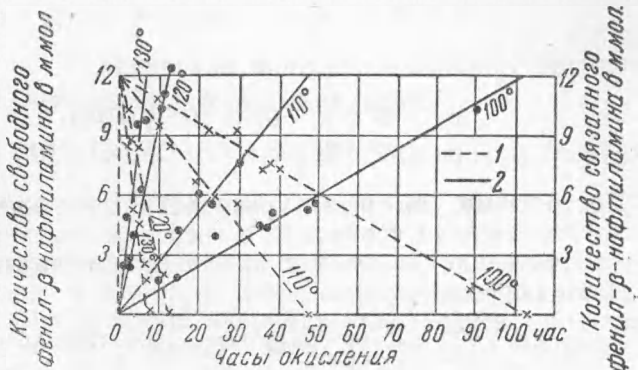


Рис. 3. Кинетические прямые расхода (1) и связывания (2) фенол-β-нафтиламина при заданной концентрации (12,5 ммол на 1 л полимера) в условиях разных температур

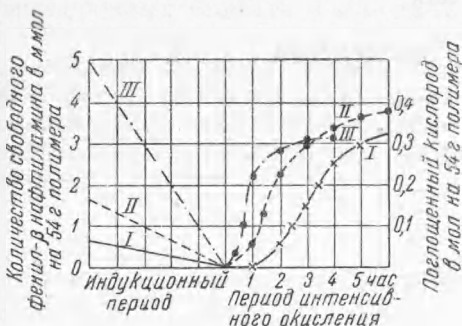


Рис. 4. Расход фенол-β-нафтиламина в индукционном периоде и поглощение кислорода после окончания этого периода при разных температурах. I — при 100°, II — 110°, III — 130°. Наклон прямых характеризует скорость расхода фенол-β-нафтиламина. Концы индукционных периодов условно сведены в одну точку

$$\gamma_1 = W_1 / K_1 = 1, \quad (10)$$

т. е. длина окислительной цепи в индукционном периоде равна единице.

Нами вычислены значения указанных выше величин для случая окисления натрий-бутадиенового полимера при 90 и 100°. Значения скоростей даны в молях на литр полимера в секунду:

t в °	W	W_1	W_2	K_1	K_2	γ_1
90	$0,90 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-7}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	$0,13 \cdot 10^{-7}$	$0,043 \cdot 10^{-3}$	1
100	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-7}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$0,30 \cdot 10^{-7}$	$0,119 \cdot 10^{-3}$	1

Общее уравнение кинетики окисления:

$$\begin{aligned} \text{при } 90^\circ: W &= 0,13 \cdot 10^{-7} + 0,043 \cdot 10^{-3} [П] [P]; \\ \text{при } 100^\circ: W &= 0,30 \cdot 10^{-7} + 0,119 \cdot 10^{-3} [П] [P]. \end{aligned} \quad (11)$$

Построенные по этим уравнениям кинетические кривые вполне удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Скорости инициирования натрий-бутадиенового полимера в индукционном периоде равны:

для 90°	$0,13 \cdot 10^{-7}$ мол/л·сек.	для 120°	$2,64 \cdot 10^{-7}$ мол/л·сек.
» 100°	$0,30 \cdot 10^{-7}$ »	» 130°	$4,70 \cdot 10^{-7}$ »
» 110°	$0,64 \cdot 10^{-7}$ »		

Подсчет энергии активации для интервала 90—130° дает величину 22,5 ккал.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность чл.-корр. АН СССР С. С. Медведеву и А. Д. Абкину за проявленный ими интерес к настоящей работе и ценные указания при обсуждении полученных результатов.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Министерства химической промышленности

Поступило
20 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. W. Banes and L. Eby, Eng. and Ind. Chem. Anal. Ed., 18, № 9, 535 (1946). ² А. С. Кузьминский, ЖОХ, 18 (30), в. 6, 1054 (1948). ³ С. С. Медведев, ЖФХ, 13, в. 6, 719 (1939).