

ХИМИЯ

Б. ДОГАДКИН и З. ТАРАСОВА

ДЕСТРУКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 22 V 1950)

Ранее нами (1-3) был описан процесс деструктивного растворения вулканизированного натурального каучука. Было показано, что в условиях строгой изоляции от кислорода вулканизат не способен растворяться в углеводородных средах при нагревании до 140°. Лишь в присутствии молекулярного кислорода нагревание вызывает переход

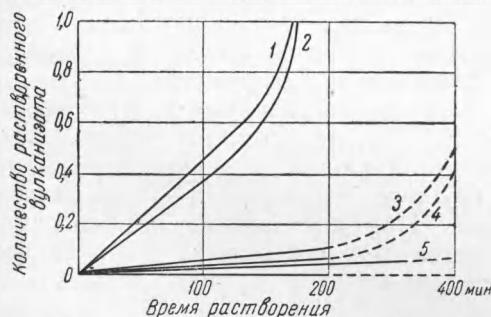


Рис. 1. Кинетические кривые деструктивного растворения вулканизированных каучуков. Температура 110°, давление кислорода 760 мм рт. ст. 1 — натуральный каучук, 2 — хлоропреновый каучук, 3 — бутадиен-стирольный каучук, 4 — натрий-бутадиеновый каучук, 5 — бутил-каучук



Рис. 2. Зависимость скорости деструктивного растворения вулканизированных бутадиеновых каучуков от содержания структуры типа 1-4. Температура 120°, давление кислорода 760 мм рт. ст.

вулканизированного каучука в среду растворителя, причем процесс протекает по схеме: присоединение кислорода по месту двойных связей → распад молекулярных цепей в местах присоединения кислорода → растворение. При сохранении величины поверхности вулканизата процесс протекает с постоянной скоростью, зависящей от температуры и парциального давления кислорода над растворителем.

Ниже описываются результаты опытов, из которых следует, что явление деструктивного растворения имеет место и в случае вулканизатов из синтетических каучуков.

Методика опытов соответствовала ранее описанной (2). Вулканизаты готовились по типичным для соответствующих каучуков рецептам. Как и следовало ожидать, скорость деструктивного растворения зависит от молекулярной структуры каучуков (см. рис. 1). По возрастанию скорости растворения своих вулканизатов каучуки могут быть расположены в следующий ряд: бутил-каучук < натрий-бутадиеновый < бутадиен-стирольный < хлоропреновый < натуральный. Для каучу-

ков, не содержащих в своей молекуле электрофильных групп, этот ряд соответствует концентрации двойных связей в главных цепях полимера. Наличие электрофильных групп замедляет процесс окислительной деструкции. Так, хлоропреновый вулканизат растворяется медленнее вулканизата из натурального каучука, хотя содержание двойных связей в молекулярных цепях обоих каучуков одинаково.

Существенным является тот факт, что двойные связи, находящиеся в боковых винильных группах молекулярных цепей полимера, не имеют положительного значения для деструктивного растворения вулканизата. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, боковые группы не входят в состав характерной для вулканизата пространственной структуры, распад которой приводит к явлению растворения. Во-вторых, взаимодействие кислорода с боковыми винильными группами, как было показано одним из нас (4), вызывает пространственное структурирование полимера, т. е. направляет процесс в обратную сторону.

Значение различного положения двойных связей в молекулярных цепях каучука при деструктивном растворении отчетливо проявляется на примере бутадиеновых полимеров, содержащих различное количество структуры  $1\cap 4$  (двойные связи в главных цепях) и структуры  $1\cap 2$  (двойные связи в боковых винильных группах). Были приготовлены каучуки, которые, по данным кинетики взаимодействия с пербензойной кислотой (реакция Прилежаева), содержали 59, 54 и 43% структуры  $1\cap 4$ . Вулканизаты изготавливались по одному рецепту с вулканизатором из натурального каучука, в котором содержание структуры  $1\cap 4$  принималось за 100%. Из рис. 2 видно, что скорость деструктивного растворения этих вулканизатов является линейной функцией содержания двойных связей в главных цепях (структуре  $1\cap 4$ ). Тот факт, что прямая, определяющая скорость растворения в зависимости от числа двойных связей структуры  $1\cap 4$ , не проходит через начало координат, свидетельствует о том, что имеющиеся в полимере двойные связи в боковых винильных группах структуры  $1\cap 2$  вызывают обратный процесс структурирования. При постоянстве концентрации кислорода в системе (опыт проводится при постоянном парциальном давлении кислорода над растворителем) кинетика процесса может быть представлена следующим образом: скорость распада молекулярных цепей  $v_1$  пропорциональна концентрации с двойных связей структуры  $1\cap 4$ :

$$v_1 = k_1 c, \quad (1)$$

а скорость  $v_2$  процессов структурирования пропорциональна концентрации  $c_2 = (1 - c)$  двойных связей структуры  $1\cap 2$ :

$$v_2 = k_2 (1 - c). \quad (2)$$

Тогда общая скорость деструктивного растворения определится как алгебраическая сумма скоростей обоих процессов:

$$V = v_1 - v_2 = -k_2 + (k_1 + k_2) c. \quad (3)$$

Как было показано ранее (1), процесс растворения протекает в поверхностном слое со стационарной скоростью, зависящей от начальной концентрации двойных связей. Поэтому уравнение (3) справедливо для всего процесса, если поверхность деструктируемого вулканизата постоянна. Константы уравнения (3) зависят от температуры, парциального давления и коэффициента абсорбции кислорода в растворителе. Для случая растворения в ксилоле вулканизатов, содержащих в качестве ускорителя тетраметилтиурамдисульфид, при  $p = 760$  мм,  $t = 120^\circ$  уравнению (3) может быть придан вид:

$$V = -4 \cdot 10^{-6} + 1,2 \cdot 10^{-7} c, \quad (4)$$

где  $V$  выражено в  $\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$ . и  $c$  — в процентах двойных связей структуры 1-4 от общего количества двойных связей полимера.

Установленная зависимость позволяет экспериментально определять по скорости деструктивного растворения содержание структуры 1-4 и 1-2 в молекулах бутадиеновых полимеров. Влияние структуры полимера сказывается также на величинах кажущейся энергии активации процесса деструктивного растворения. Для определения этой величины необходимо было установить температурное изменение коэффициента абсорбции кислорода в растворителе. С помощью метода, описанного нами в другом месте (5), было найдено, что растворимость кислорода в ксилоле с повышением температуры в интервале от 23 до  $100^\circ$  растет по линейному уравнению вида

$$t_A^T = 150,5 + 0,395 t. \quad (5)$$

Кинетика растворения вулканизата следует уравнению:

$$dKa/d\tau = k [O] S, \quad (6)$$

где  $[O]$  — концентрация кислорода в растворителе и  $S$  — поверхность вулканизата. Если в это уравнение подставить вычисленные по (5) значения  $[O]$ , то полученные для различных температур кинетические константы подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 3). Кажущаяся энергия активации деструктивного растворения для вулканизата натурального каучука в интервале температур  $87-107^\circ$  составляет 19 ккал/моль \*, для вулканизата из натрий-бутадиенового каучука в интервале температур  $108-132^\circ$  составляет 31,3 ккал/моль и для бутадиен-стирольного каучука 27,2 ккал/моль.

Значительное повышение энергии активации при переходе от натурального каучука к бутадиеновым полимерам объясняется именно наличием в них двойных связей боковых винильных групп, направляющих процесс в сторону пространственного структурирования.

В результате процесса деструктивного растворения вулканизированного натрий-бутадиенового каучука образуется опалесцирующий раствор, окрашенный в слабо желтый цвет. Метиловый спирт из растворов с концентрацией не менее 5% осаждает около 70% вещества в виде липкой массы, которая после высушивания в вакууме при  $20^\circ$  способна полностью растворяться во всех обычных растворителях каучука.

Химический анализ деструктированного вулканизата указывает на содержание в нем свободных карбоксильных групп (5,4 мг карбоксильного кислорода на 1 г вулканизата), эфирных групп (12 мг кислорода на 1 г вулканизата) и перекисных групп (1,2% активного кислорода). Общее содержание кислорода в продукте деструктированного вулканизата после осаждения метиловым спиртом  $\sim 4,0\%$ .

Частичный вес деструктированного вулканизата определялся методом криоскопии в бензольных растворах концентрации не менее 2%. Он лежит в пределе от 3600 до 2400, причем обнаруживается тенденция увеличения частичного веса с уменьшением концентрации

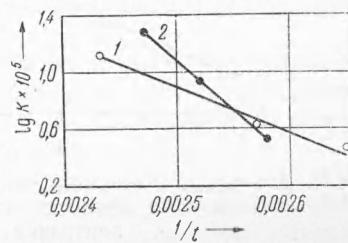


Рис. 3. Температурная зависимость кинетических констант процесса деструктивного растворения вулканизатов. 1 — натрий-бутадиеновый каучук, 2 — бутадиен-стирольный каучук

\* Ранее (1) для натурального каучука нами приводилось значение 23,4 ккал/моль, которое было получено при принятии отрицательного температурного коэффициента растворимости кислорода в каучуке (по данным Виллиамса и Ниля).

раствора. Осмотический частичный вес, экстраполированный к нулевой концентрации,  $\sim 16000$ . Несомненно, что он характеризует высокомолекулярную фракцию продукта вследствие проницаемости мембраны для низкомолекулярной фракции.

Вязкость ксиолльного раствора деструктированного вулканизата натрий-бутадиенового каучука в широких пределах концентраций следует линейной зависимости в соответствии с уравнением:

$$\eta_{sp} = 24,0 \nu c, \quad (7)$$

где  $\nu$  — удельный объем вулканизата и  $c$  — концентрация в г/л. Численный коэффициент этого уравнения позволяет рассчитать по таблицам Симха (6) соотношение осей эллипсоида вращения, соответствующего размерам частиц деструктированного вулканизата. Это соотношение равно 15. Для молекул сырого натрий-бутадиенового каучука это соотношение составляет 65 (7).

Размерам частиц деструктированного вулканизата. Это соотношение равно 15. Для молекул сырого натрий-бутадиенового каучука это соотношение составляет 65 (7).

Коэффициент уравнения (7) приблизительно в 10 раз больше численного коэффициента уравнения Эйнштейна, что служит указанием на то, что



Рис. 4. Зависимость вязкости деструктированного натрий-бутадиенового вулканизированного каучука от концентрации

эффективный объем частиц деструктированного в растворе в 10 раз больше их объема в твердом состоянии. Было установлено, что объем исходного вулканизата в ксиоле увеличивается в отношении 8,5 : 1. Из сопоставления этих величин следует, что в растворе деструктированного вулканизата содержатся массивные, набухшие в растворителе частицы, представляющие как бы обломки исходной пространственной структуры вулканизата. Самый распад этой пространственной структуры вулканизата есть следствие окислительных процессов, приводящих к разрыву молекулярных цепей каучука главным образом в местах возникновения перекисных группировок. Такой механизм распада подтверждается нахождением в продуктах растворения значительного количества карбоксильных групп. Наряду с деструктивными процессами у каучуков, содержащих часть двойных связей в виде боковых винильных групп, в значительной степени выражены процессы пространственного структурирования за счет вторичных реакций между функциональными кислородсодержащими группами (реакции этерификации, подтвержденные непосредственными аналитическими данными) и за счет полимеризационных процессов, инициируемых возникающими при окислении перекисями. В результате последних реакций наблюдается замедление процесса растворения вулканизатов указанных каучуков по сравнению с вулканизатами из натурального каучука.

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

Поступило  
21 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Б. Догадкин, З. Тарасова и А. Пасынский, ДАН, 56, 711 (1947).
- 2 Б. Догадкин и З. Тарасова, ЖХ, 17, 1402 (1947). <sup>3</sup> Б. Догадкин, З. Тарасова и А. Пасынский, ЖХ, 17, 2222 (1947). <sup>4</sup> Б. Догадкин, ЖХ, 15, 177 (1945). <sup>5</sup> М. Резниковский, З. Тарасова и Б. Догадкин, ЖХ, 20, 63 (1950). <sup>6</sup> I. Mehl, K. Opseleу and R. Simha, Science, 92, 132 (1940). <sup>7</sup> Т. Гатовская и А. Пасынский, ЖФХ, 20, 715 (1946).