

ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, И. А. ШОХИН и Р. М. БЕЛИЦКАЯ

О ПРИРОДЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ БУТАДИЕНОВЫХ
КАУЧУКОВ, ВЫЗЫВАЕМЫХ ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР
(100—200°)

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 200 VII 1950)

В развитых нами представлениях о механизме окисления каучуков (1-4) был обойден вопрос, касающийся непосредственного термического воздействия на их структуру.

Для некоторых каучуков, однако, структурные изменения, вызываемые действием высоких температур, играют весьма существенную роль в общем комплексе структурных превращений, претерпеваемых каучуками при переработке и резинами при эксплоатации.

Работами (5-7) и работами других советских исследователей было показано, что при нагревании бутадиеновых каучуков в температурном интервале 100—200° имеют место структурные изменения, характеризующиеся увеличением прочности и модулей, уменьшением относительного удлинения, падением ненасыщенности и т. д.

Вопрос о причинах, приводящих к столь значительным изменениям каучуков, является предметом дискуссии.

Акад. П. А. Ребиндер обратил внимание на необоснованность доводов, выдвигаемых различными исследователями для трактовки этих процессов, и на необходимость постановки прямых опытов, ведущих к выяснению их природы.

Постановка вопроса сводится к тому, являются ли структурные изменения следствием развития термически активированного окислительного процесса или непосредственного воздействия высоких температур на структуру каучуков.

Сложность вопроса обусловлена отсутствием методов обнаружения и устранения малых количеств кислорода, неизбежно присутствующих в каучуках даже после эвакуации их в высоком вакууме и при обработке в атмосфере очищенного азота.

Разработанный нами метод позволил изучить термические превращения каучуков при полном отсутствии свободного кислорода.

Как видно из рис. 1, нагревание бутадиеновых каучуков в высоком вакууме при 200° приводит к значительному уменьшению ненасыщенности в боковых цепях их молекул.

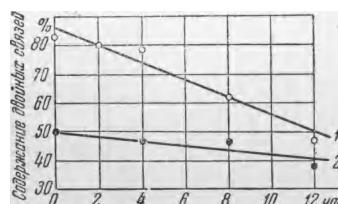


Рис. 1. Изменение содержания двойных связей в боковых цепях бутадиеновых каучуков при нагревании в высоком вакууме (200°).
1 — каучук, содержащий в боковых цепях 83% двойных связей;
2 — каучук, содержащий в боковых цепях 50% двойных связей

Скорость расхода двойных связей тем больше, чем выше их содержание в исходном каучуке. Изменение ненасыщенности в главных цепях имеет место только в начале термической обработки.

В отдельной серии опытов была изучена кинетика расхода ингибитора* при нагревании каучука в атмосфере азота.

Результаты измерений приведены на рис. 2.

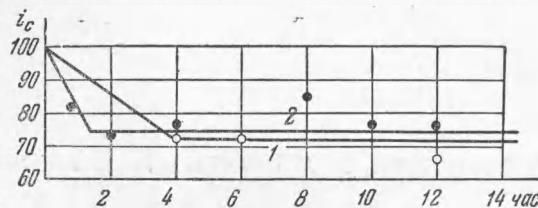


Рис. 2. Кинетика расхода ингибитора в бутадиено-вом каучуке при нагревании в атмосфере азота. Содержание двойных связей в боковых цепях каучука 83%. 1 — температура 120°, 2 — температура 200°

Расход ингибитора имеет место только в начальной стадии процесса, при дальнейшем же нагревании ингибитор в реакцию не вступает.

Можно было предположить, что начальный расход ингибитора вызван его взаимодействием с более реакционноспособными двойными-

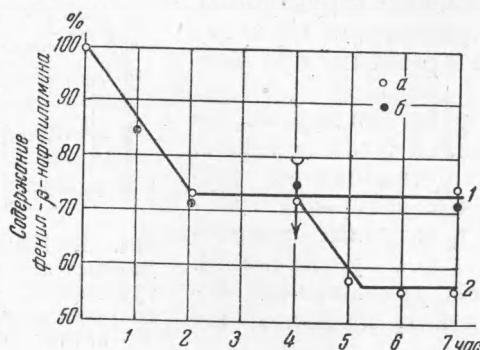


Рис. 3. Кинетика расхода ингибитора при нагревании бутадиеновых каучуков в атмосфере азота (200°). а — для каучука, содержащего 17% двойных связей в основных цепях; б — для каучука с 50% двойных связей в основных цепях. 1 — расход ингибитора в опытах без введения кислорода, 2 — дополнительный расход ингибитора после введения кислорода

связями главных цепей молекул каучука. В этом случае изменение соотношения между концентрациями двойных связей в главных и боковых цепях должно было бы изменить характер кривой расхода ингибитора.

Однако, как видно из рис. 3, расход ингибитора в двух каучуках, отличающихся положением двойных связей в молекуле, описывается одной и той же кривой.

Следовательно, расход ингибитора нельзя связывать с различной реакционной способностью отдельных элементов структуры каучуков.

* В качестве ингибитора использован фенил-β-нафтиламин.

Оставалось допустить, что его расход вызван наличием в каучуке следов кислорода.

Для того чтобы убедиться в справедливости такого допущения, был проведен следующий опыт: через некоторое время после прекращения начального расхода ингибитора в точке кривой, отмеченной стрелкой (рис. 3), в реакционный сосуд вводилось дозированное количество кислорода. При этом вновь наблюдался расход ингибитора до тех пор, пока весь кислород не прореагировал.

Описанная картина повторялась каждый раз, когда в реакционный сосуд вводились новые порции кислорода.

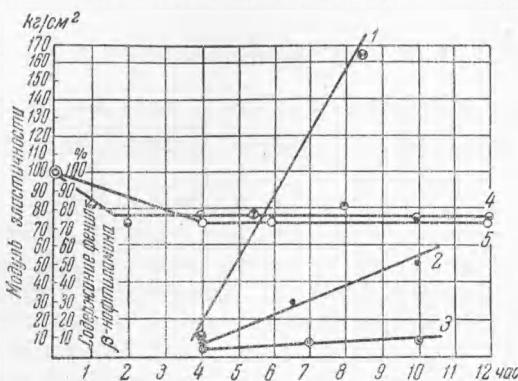


Рис. 4. Изменение модуля эластичности бутадиенового каучука при нагревании в полном отсутствии свободного кислорода. 1 — изменение модуля при 200°, 2 — изменение модуля при 170°, 3 — изменение модуля при 150°, 4 — кинетика расхода ингибитора при 200°, 5 — кинетика расхода ингибитора при 120°

Изученное явление имеет весьма важное значение для понимания механизма действия ингибиторов.

Не менее важное значение для исследования каучуков приобретает открытая возможность установления кинетических границ процесса, где полностью отсутствует свободный кислород. Мы изучили изменение механических свойств каучуков в процессе их нагревания при разных температурах в этой кинетической зоне.

Как видно из рис. 4, при всех изученных температурах наблюдается непрерывный рост модулей каучуков.

Таким образом, термическое структурирование бутадиеновых каучуков, распространяющееся на двойные связи боковых цепей, протекает без участия кислорода.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности
Министерства химической промышленности СССР

Поступило
28 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева и К. А. Лаптева, ЖПХ, **22**, № 4, 423 (1949). ² А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ДАН, **69**, № 4 (1949). ³ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ДАН, **70**, № 6 (1950). ⁴ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ЖФХ, **24**, в. 5, 539 (1950). ⁵ Б. А. Догадкин, ЖХХ, **15**, в. 3, 117 (1945). ⁶ А. Д. Зайончковский, А. Н. Зайончковская, А. П. Писаренко и В. А. Астафьев, Каучук и резина, № 4—5, 26 (1940). ⁷ А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Т. Г. Дегтева и К. А. Лаптева, Коллоиды. журн., **10**, № 1, 26 (1948).