

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, Т. Г. ДЕГТЕВА, К. А. ЛАПТЕВА и Н. Н. ЛЕЖНЕВ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ СЕРЫ НА ОКИСЛЕНИЕ НАТРИЙ-БУТАДИЕНОвого КАУЧУКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 IX 1950)

В процессе вулканизации каучуков и при эксплуатации резин всегда присутствует кислород и свободная сера. Поэтому весьма важно знать влияние серы на окисление каучуков. Настоящая работа посвящена исследованию окисления натрий-бутадиенового полимера в присутствии серы*.

Б. А. Догадкиным с сотрудниками⁽¹⁻³⁾ было установлено, что кислород оказывает влияние на характер структурных изменений каучука при вулканизации.

Нами показано, что сера, химически связанная каучуком, не влияет заметным образом на кинетику его окисления, в то время как свободная, растворенная в каучуке сера подавляет автокаталитическое окисление. Тормозящее действие тем больше, чем выше концентрация серы (см. рис. 1). Введение серы в каучук в период развившегося автокатализа не прекращает последнего, как это наблюдается в случае введения вторичного ароматического амина⁽⁴⁾, но заметно тормозит процесс (см. рис. 2).

Указанное поведение серы можно объяснить ее способностью взаимодействовать с промежуточными продуктами окисления каучука, причем скорость связывания серы практически постоянна (см. рис. 3)**.

В виде летучих продуктов окисления каучука как в отсутствие, так и в присутствии серы образуется муравьиная кислота и формальдегид, однако во втором случае летучих образуется меньше, хотя отношение $\text{НСООН}/\text{НСОН}$ остается постоянным.

Равновесная концентрация перекисей в присутствии серы значительно ниже, чем в ее отсутствие, из чего следует, что равновесная концентрация свободных радикалов в присутствии серы также понижается.

Исследованный каучук в условиях глубокого вакуума при температурах, не превышающих 90° , практически не структурируется; введение серы приводит к тому, что этот каучук в атмосфере чистого азота структурируется, теряя 16% исходной ненасыщенности. При этом связывается небольшое количество серы. Аналогичный опыт при 143° дает также незначительную убыль свободной серы. Можно счи-

* Окислению подвергались тонкие пленки; работа производилась на установке описанной одним из нас⁽⁵⁾.

** Для анализа на содержание свободной серы в пленках последние экстрагировались бензолом, в который переходила золь-фракция каучука и свободная сера; последняя определялась методом абсорбционной спектроскопии в ультрафиолете.

тать, что этот расход серы связан с наличием в системе следов кислорода.

Все сказанное приводит к заключению, что взаимодействие каучука с кислородом и серой является сопряженным процессом. Кислород

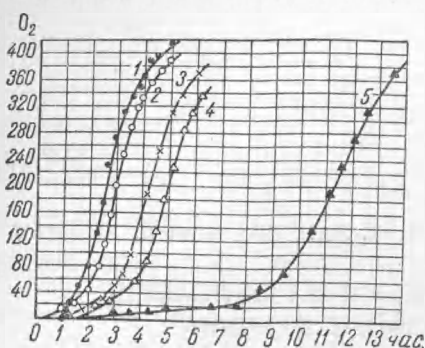


Рис. 1. Кинетические кривые окисления каучука, содержащего различные количества серы: 1 — каучук, не содержащий серы; 2 — содержащий 0,09% серы; 3 — содержащий 0,018%; 4 — содержащий 0,25%; 5 — содержащий 0,61%. O_2 — количество поглощенного кислорода в мм на моль каучука

Основное качественное различие между действием кислорода и серы заключается в том, что сера не обладает способностью образовывать подобные перекисям лабильные соединения; полисульфиды не инициируют цепных реакций.

Длина окислительных цепей ⁽⁸⁾ пропорциональна вероятности развития цепи, которая зависит от «концентрации» двойных связей в каучуке $[I]$ и обратно пропорциональна вероятности обрыва β ; мы будем иметь в виду только обрыв на подавителях, так как в пленках каучука вероятность рекомбинации ничтожна.

Вероятность обрыва на подавителе β_i пропорциональна концентрации последнего, т. е. $K_i = \sigma_i [i]$. Если эта концентрация равна 1 г-мол/л каучука, $K = \sigma_i$, т. е. равно молярной константе обрыва на данном подавителе. Роль таковых в нашем случае играют и кислород, и сера.

Константы обрывов на кислороде и на сере (σ_{O_2} и σ_S) выражаются отношениями:

$$\sigma_{O_2} = \frac{[I]}{\gamma_1 [O_2]}; \quad \sigma_S = \frac{[I] - \sigma_{O_2} [O_2] \gamma_2}{\gamma [S]}, \quad (1)$$

где γ_1 — длина окислительной цепи в отсутствие серы, а γ_2 — в присутствии последней.

инициирует цепной процесс, в результате которого образуются свободные радикалы, способные реагировать с кислородом, серой и исходным каучуком по месту двойных связей последнего или инактивироваться (вследствие рекомбинации или иным путем). Окисление ведет к разрывам молекулярных цепей, полимеризация обуславливает структурирование ⁽⁶⁾.

Энергия активации первичного акта присоединения кислорода к каучуку по месту двойных связей, расположенных в главной цепи, 22,5 ккал/моль * ⁽⁷⁾.

Для вулканизации энергия активации равна 27 ккал/моль ⁽⁸⁾. Этот факт также говорит о том, что скорость взаимодействия каучука с кислородом много больше, чем с серой.

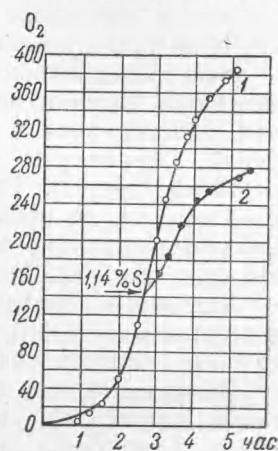


Рис. 2. Влияние серы на скорость автокаталитического окисления каучука в случае введения серы в период интенсивного развития окисления. 1 — окисление каучука, не содержащего серы; 2 — окисление каучука, в который через 2,7 часа после начала окисления введено 1,14% серы. O_2 — количество поглощенного кислорода в мм на моль каучука

* За моль каучука принимается мол. вес структурной единицы, содержащей одну алифатическую двойную связь.

Длины цепей могут быть определены в стационарном периоде окисления (в участке максимальных скоростей). В этой стадии окисления скорости образования и распада перекисей равны, и поскольку скорость расхода кислорода на цепную реакцию больше скорости распада перекисей, отношение этих величин дает длину цепи.

При окислении натрий-бутадиенового каучука при 90° $\gamma_1 = 3,1$, при введении в каучук серы в количестве 0,3% $\gamma_2(90^\circ) = 1,8$. Из расчета следует, что $\sigma_{O_2} \cong 1000$ и $\sigma_S \cong 62$, т. е. вероятность обрыва на сере в 16 раз меньше вероятности обрыва на кислороде при условии равенства концентраций обоих веществ. Если же учесть, что при введении 0,3% серы начальная концентрация последней в 23 раза больше концентрации растворенного в каучуке кислорода, то вероятность обрыва на обоих веществах в начальных стадиях реакции приблизительно одинакова*.

Нами показано, что скорость автокаталитического окисления каучука (w_{O_2}) удовлетворительно выражается формулой (4):

$$w_{O_2} = K_2 [II] [P], \quad (2)$$

где $[P]$ — концентрация перекисей. K_2 включает константу скорости взаимодействия радикалов с кислородом (K_{O_2}), коэффициент отноше-

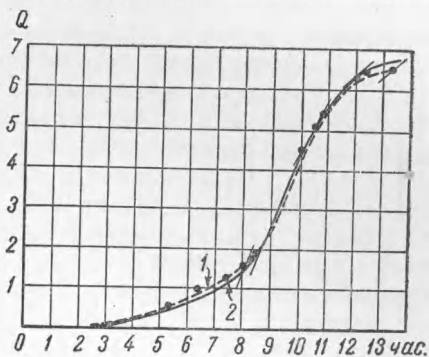


Рис. 4. Кривые окисления каучука в присутствии серы: 1 — экспериментальная, 2 — теоретическая. Q — количество поглощенного кислорода в молях на литр каучука

Для окисления натрий-бутадиенового каучука при 90° кинетика поглощения кислорода выражается формулой (в присутствии серы)

$$w_{O_2} = \frac{8,68 \cdot 10^{-5} \cdot [II] [P] [O_2]}{(4,3 + 16[S])(1 - 0,2[Q]^{-1/4})}. \quad (3)$$

* Ориентировочный расчет показывает, что σ_i для истинного подавителя окисления имеет очень большое значение; для фенил- β -нафтиламина $\sigma \cong 1 - 2 \cdot 10^6$, т. е. в 15—30 тысяч раз больше, чем σ_S .

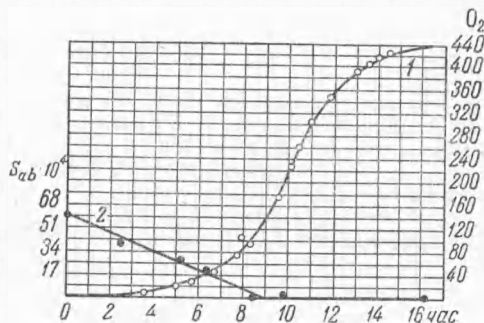


Рис. 3. Кинетика расхода серы при окислении каучука. В начальный момент окисления концентрация серы составляет 0,3% (0,084 мол/л); O_2 — количество поглощенного кислорода в мм на моль каучука

ния равновесных концентраций перекисей и радикалов k и константу обрыва на кислороде σ_{O_2} в знаменателе. В присутствии серы в знаменателе находится сумма вероятностей обрыва на кислороде и сере.

Так как общая скорость поглощения кислорода w_{O_2} включает скорость вторичных реакций, необходимо ввести поправочный фактор в формулу (2). Этот фактор эмпирически найден и равен $\frac{1}{1 - n[Q]^{-1/4}}$, где n — постоянная, зависящая от температуры, а $[Q]$ — концентрация связанного каучуком кислорода.

На рис. 4 представлена экспериментальная кривая поглощения кислорода при окислении каучука, содержащего серу, и соответствующая кривая, построенная по формуле (3).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
28 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин и Гольдберг, ЖОХ, 7, 1070 (1947).
² Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин и И. И. Гольдберг, Коллоидн. журн., 9, 225 (1947).
³ Б. А. Догадкин и Б. К. Кармин, Коллоидн. журн., 9, 343 (1947).
⁴ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 14, в. 5, 539 (1950).
⁵ А. С. Кузьминский, ДАН, 74, № 4 (1950).
⁶ А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева и К. А. Лаптева, ЖПХ, № 4 (1949).
⁷ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ДАН, 70, № 6 (1950).
⁸ Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, М.— Л., 1947, стр. 309.