

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, Л. Л. ШАНИН и Н. Н. ЛЕЖНЕВ

**ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА И ОКИСЛЕНИЕ КАУЧУКОВ
В ПРИСУТСТВИИ ФЕНИЛ-β-НАФТИЛАМИНА**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 V 1951)

В настоящее время можно считать установленным, что окисление каучуков происходит как в отсутствие, так и в присутствии применяемых в практике антиоксидантов. Однако механизм и скорости ингибированного и свободно развивающегося процессов весьма различны (1). В присутствии достаточного количества хорошего антиоксиданта* («истинно ингибированное окисление») кислород участвует практически только в акте непосредственного окисления исходного каучука, причем возникающие активные центры инактивируются, взаимодействуя с антиоксидантом (1). При свободном, автокаталитически ускоренном окислении кислород участвует в различных процессах: он инициирует цепной процесс и участвует в нем, а также обуславливает многие вторичные реакции, в том числе большинство реакций, ведущих к обрыву реакционных цепей.

В этом сообщении мы остановимся только на «истинно ингибированном окислении», являющемся практически особо важным случаем** (2).

Скорость такого процесса (W_j) дается выражением

$$W_j = K_i [II] [O_2] \gamma_j, \quad (1)$$

где K_i — константа скорости инициирования; $[II]$ — концентрация участков молекулярных цепей, содержащих по одной алифатической двойной связи; $[O_2]$ — концентрация растворенного в каучуке кислорода; γ_j — длина реакционной цепи (не разветвляющейся)***.

Нами было показано, что при окислении тонких пленок каучука (30—40 μ) в условиях постоянного парциального давления кислорода W_j — величина постоянная (см. рис. 1). С изменением парциального давления кислорода эта величина меняется не линейно, а согласно степенной зависимости (см. рис. 2), приближенно выражаемой формулой

$$W_j = K_i [II]^x [O_2]^y = K_1 [O_2]^{1/2}. \quad (2)$$

Эта формула показывает, что с уменьшением концентрации растворенного кислорода возрастает число актов полимеризации, т. е. длина

* Хорошим антиоксидантом-ингибитором мы называем такое вещество, которое в весьма малых количествах не допускает развития разветвленных цепей.

** Используемые в технике каучуки и резины всегда содержат антиоксиданты.

*** При давлениях кислорода, близких к атмосферному, γ_j весьма близка к единице.

цепи. Явление это, очевидно, связано с различной активностью кислородных и углеводородных радикалов по отношению к ингибитору.

Поскольку каучук реагирует с диффундирующим в него кислородом, скорости окисления и диффузии связаны уравнением Фика (для одномерной задачи):

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + W_j, \quad (3)$$

где D — коэффициент диффузии; C — концентрация кислорода в каучуке (т. е. $C = [O_2]$); x — расстояние от середины слоя; при этом $W_j = f(C)$.

Для общего случая необходимо знать величину коэффициента диффузии в исходном и окисленном каучуке и зависимость W_j от C . Для случая ингибированного окисления величину D можно считать постоянной в связи с тем, что структурные изменения каучука в этом

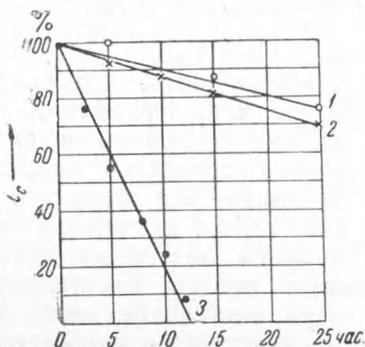


Рис. 1. Кинетика расхода фенил-β-нафтиламина в процессе окисления каучука при разных парциальных давлениях кислорода P_{O_2} . 1 — $P_{O_2} = 10$ мм рт. ст., 2 — 20 мм, 3 — 760 мм. i_e — свободный ингибитор в % от исходного количества

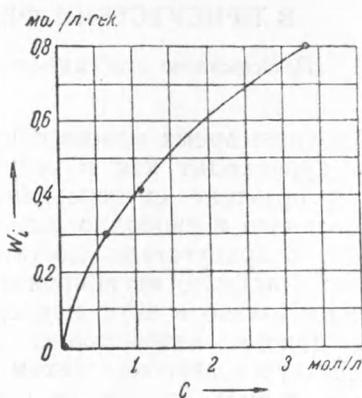


Рис. 2. Зависимость скорости ингибированного окисления каучука от парциального давления кислорода. W_i — скорость окисления в мол/л сек, C — концентрация кислорода, растворенного в каучуке, в мол/л

случае незначительны. Эта величина определялась нами по методу Дайнеса, основанному на изучении нестационарного процесса диффузии. Исследование растворимости и диффузии кислорода в натрий-бутадиеновом каучуке описано нами ранее (4).

Полное решение уравнения (3) встречает большие затруднения вследствие нелинейности правой части уравнения.

Применим приближенное линейное уравнение

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} + K_2 C, \quad (4)$$

в котором скорость окисления рассматривается как линейная функция концентрации кислорода. Значение K_2 находится из условия, согласно которому алгебраическая сумма отклонений приближенной скорости $K_2 C$ от истинной $K_1 \sqrt{C}$ в интервале концентраций от 0 до C равняется нулю.

Получаем для окисления при 120°

$$K_2 = \frac{4}{3} K_1 \frac{1}{\sqrt{C}} = 8,15 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$$

Решение уравнения (4) дается выражением (3)

$$C(x, t) = C_0 \left\{ \frac{\operatorname{ch} \sqrt{K_1/D} x}{\operatorname{ch} \sqrt{K_1/D} l/2} - \sum (-1)^{n+1} \frac{4(2n-1)\pi}{(2n-1)^2 \pi^2 \frac{K_1}{D} l^2} \cos \frac{(2n-1)x}{l} K_1 x e^{-\left[K_1 + \frac{D(2n-1)^2 \pi^2}{l^2} t \right]} \right\}, \quad (5)$$

где C_0 — растворимость кислорода в пленке, $x = \pm l/2$ и l — толщина пленки.

В табл. 1 приведено распределение концентраций кислорода в каучуке при окислении его при 120° . Как видно из табл. 1, для слоя каучука толщиной в 1 см (при двухстороннем окислении) через 14 час. ($5 \cdot 10^4$ сек.) практически устанавливается стационарное распределение концентраций кислорода по толщине (см. рис. 3).

Для слоя толщиной 0,1 см стационарное распределение концентрации устанавливается уже через 10–15 мин. Практически стационарное состояние должно достигаться несколько позже, так как истинным выражением для скорости является $K_1 \sqrt{C}$, а не $K_2 C$. Все же можно считать, что двустороннее окисление натрийбутадиенового каучука толщиной не более 1,0 см практически происходит в условиях стационарного распределения концентраций кислорода.

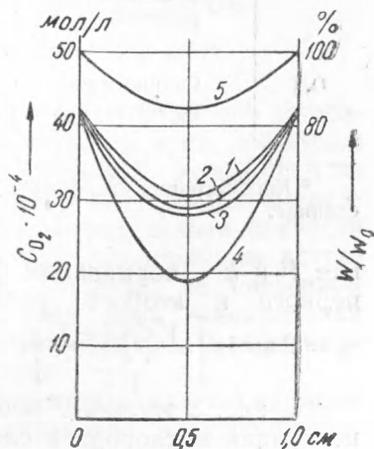


Рис. 3. Распределение концентраций кислорода и скоростей ингибированного окисления каучука. Температура 120° . 1 — стационарное распределение концентрации кислорода при расчете по формуле $W = K_2 C$; 2 — то же, рассчитанное по формуле $W = K_1 \sqrt{C}$; 3 — распределение кислорода через 25 000 сек. от начала опыта; 4 — то же через 10 000 сек. от начала опыта; 5 — распределение относительных скоростей окисления для стационарного распределения, даваемого кривой 1

Принятие этого положения дает возможность исследовать реальный случай степенной зависимости скорости окисления от концентрации кислорода, что сводится к решению уравнения

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = K_1 \sqrt{C}; \quad (6)$$

решение этого уравнения

$$x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3D}{K_1}} \int_{C_0}^C \frac{dC}{\sqrt{C^{3/2} - C_1^{3/2}}}, \quad (7)$$

где C_1 — концентрация кислорода в середине слоя, а C_0 — концентрация его на поверхности, равная растворимости кислорода в каучуке.

Решение эллиптического интеграла (7) имеет вид

$$x = \sqrt{\frac{3D}{K_1}} \sqrt{C_1} \left\{ \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{3}} F(x, \varphi) - 2\sqrt{3} E(x, \varphi) + 2\sqrt{3} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \sqrt{1 - x^2 \sin^2 \varphi} \right\}, \quad (8)$$

Таблица 1

Распределение концентраций кислорода в слое натрийбутадиенового каучука при окислении его в присутствии фенил-β-нафтиламина (температура 120°, давление кислорода 750 мм рт. ст.)

Полная толщина слоя в см	Время от начала окислен. в сек·10 ⁻⁴	Принятый вид зависимости скорости окисления от концентрации	Расстояние от середины слоя в долях полной толщины *				
			0,500	0,375	0,250	0,125	0,00
1,0	1,0	$W=K_2C$	1,0	0,766	0,595	0,486	0,448
	2,5		1,0	0,845	0,740	0,675	0,658
	5,0		1,0	0,856	0,699	0,699	0,681
	7,5 и более		1,0	0,856	0,762	0,700	0,682
	Стационарн. распредел.	$W=K_1\sqrt{C}$	1,0	0,865	0,787	0,731	0,712
0,1	Стационарн. распредел.	$W=K_2C$	1,0	0,998	0,996	0,996	0,995

* Концентрация кислорода у поверхности раздела газ — каучук принята равной единице.

где F и E — нормальные формы Лежандра эллиптических интегралов первого и второго рода, κ — параметр Лежандра ($\kappa = \sin 15^\circ$), $\varphi = 2 \arctg \left[\frac{\sqrt{C/C_1 - 1}}{\sqrt{3}} \right]$.

На рис. 3 кривая 1 изображает стационарное распределение концентраций кислорода в слое толщиной в 1 см, вычисленное при помощи формулы (8). Кривая 5 изображает соответствующее распределение скоростей ингибированного окисления на разных глубинах.

Как видно, скорость окисления в середине слоя каучука составляет около 85% от скорости окисления у поверхности, т. е. ингибированное окисление даже такого сравнительно толстого слоя протекает почти равномерно по толщине.

Сказанное относится к статическому окислению каучука в присутствии ингибитора. Картина резко меняется в случае наличия активированного процесса, в частности, если каучук или его вулканизат подвергается многократной деформации (механической активации иницирования). Подобный случай мы имеем в практике эксплуатации резиновых изделий и в процессе производства резины (пластикация каучука).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности МХП СССР

Поступило
5 II 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, в. 5, 539 (1950).
² А. С. Кузьминский, М. Г. Майзельс и Н. Н. Лежнев, ДАН, 71, № 2 (1950). ³ А. В. Лыков, Теплопроводность в нестационарных процессах, 1948, стр. 56. ⁴ Л. Л. Шанин, Диссертация, Ин-т физ. хим. АН СССР, 1948.