

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Н. Н. ЛЕЖНЕВ

**О СОВМЕСТНОМ ВЛИЯНИИ ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНА, СЕРЫ
И УСКОРИТЕЛЕЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА ОКИСЛЕНИЕ КАУЧУКА**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 11 I 1952)

В большинстве резин помимо антиоксидантов содержатся сера и ускорители вулканизации, которые также оказывают существенное влияние на окислительный процесс (^{1, 2}). Поэтому исследование действия этих веществ при их совместном присутствии с антиоксидантами является важной задачей, тем более, что в литературе отсутствуют работы по этому вопросу.

В предыдущем сообщении (¹) было указано, что сера, будучи растворена в очищенном натрий-бутадиеновом каучуке, является отрицательным катализатором его окисления. Выше 70° ингибиционное действие серы мало эффективно и выражается в замедлении протекания автокаталитического процесса. Последнее значительно более характерно для серы, чем для обычных антиоксидантов каучука. Фенил- β -нафтиламин (i), например, введенный в чистый каучук, вызывает длительный период индукции, но мало влияет на скорость последующей самоскоряющейся реакции (³). Указанное поведение i может быть объяснено его высокой «ингибиционной» активностью. Он действует как истинный ингибитор даже в ничтожных концентрациях (³). Следовательно, автокаталитическая реакция начинается при почти полном отсутствии i, и период частичного торможения этой реакции в случае обычного ингибитора исчезающе мал.

С изложенной точки зрения сера должна быть отнесена к числу слабых ингибиторов. Заключение это, верное для окисления при повышенных температурах, может оказаться неверным в случае проведения процесса при более низких температурах. В пользу этого говорит факт большого температурного коэффициента связывания серы по сравнению с коэффициентом реакции связывания i при окислении каучука. Действительно, факт хорошего ингибирующего действия серы (более сильного, чем действие i) при нормальных температурах теперь установлен (⁴).

Поведение системы каучук — сера — i при окислении весьма своеобразно*. Оказывается, что сера расходуется скорее, чем i (рис. 1), скорость расхода которого в присутствии серы значительно замедляется, причем процесс протекает уже не по линейному закону. Сера оттесняет i и, следовательно, является по отношению к возникающим актив-

* Каучук окислялся в пленках на стекле. Толщина пленок 30—40 μ , i и сера вводились из растворов. Окисленные пленки подвергались экстракции в вакуумных экстракторах сначала чистым метанолом, затем ацетоном. Количество i определялось в спиртовом растворе колориметрически (³). Ацетоновый экстракт выпаривался и остаток растворялся в бензоле. Количество серы определялось методом адсорбционной спектрофотометрии по поглощению в области 4000 Å , что было осуществимо ввиду отсутствия в бензольном растворе других веществ. Кинетика поглощения кислорода исследовалась при помощи установки, описанной ранее (⁵). Каучук, сера, i и ускорители тщательно очищались.

ным центрам не менее, а более активной, чем этот антиоксидант. Однако при совместном присутствии серы и *i* развитие автокаталитической реакции начинается очень рано (когда в системе еще есть свободная сера и почти совсем не связан *i**). Развитие автокаталитического процесса протекает вяло.

Таким образом, можно считать, что сера в присутствии *i* взаимодействует вместо последнего с возникающими (вследствие окисления) активными центрами, но, в отличие от *i*, не дает при этом стабильных продуктов. Сера при повышенных температурах — слабый антиоксидант

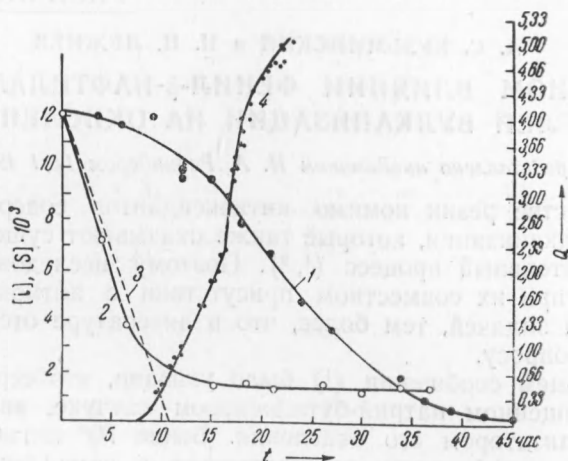


Рис. 1. Кинетика расхода фенол-β-нафтиламина и серы при окислении натрий-бутадиенового каучука (сера и амин введены в эквимолекулярных количествах). Температура окисления 120°. 1 — расход фенол-β-нафтиламина; 2 — расход серы; 3 — расход фенол-β-нафтиламина, когда в системе нет свободной серы; 4 — поглощение кислорода. $[i]$, $[S]$ — содержание свободных фенол-β-нафтиламина и серы в каучуке в мол/л (1, 2, 3); Q — содержание связанного кислорода в каучуке в мол/л (4); t — время окисления в часах

по брутто-эффекту. Механизм же ингибирования сложен и, несомненно, отличен от механизма действия *i*.

Первый акт ингибирования — взаимодействие антиоксиданта с кислородсодержащим активным центром, образовавшимся при окислении каучука, — приводит (непосредственно или в результате одной или нескольких вторичных реакций) к следующему:

1) В случае обычного антиоксиданта (*i*) — к образованию неактивных продуктов во всем интервале температур от нормальных до весьма высоких (20—200°).

2) В случае серы — к образованию продуктов малоактивных или неактивных при низких температурах и активных при более высоких. Эта активность при 120°, очевидно, такова, что дает возможность протекания реакции с кислородом и некоторыми промежуточными соединениями, возникающими при автокатализе, но недостаточна для взаимодействия с *i*.

Высокая реакционная способность серы по отношению к активным центрам, возникающим в процессе окисления каучука, не является достаточным критерием для суждения об ее ингибиционных свойствах. Так, при повышенных температурах сера — слабый антиоксидант; если

* Этот факт установлен одним из нас совместно с Т. Г. Дегтевой.

при этом присутствует *i*, сера мешает ему проявлять защитное действие. Следовательно, сера играет при повышенных температурах вредную роль. Описанное явление усугубляется тем, что сера вызывает дополнительное структурирование.

Таким образом, совместное действие серы и *i* не аддитивно и зависит от температуры.

В связи с большой сложностью процесса суммарный эффект ингибирования должен зависеть также от соотношения концентраций антиоксидантов. Действительно, введение в каучук значительно большего количества серы, чем *i*, приводит к удлинению периода индукции (рис. 2).

Интересно отметить, что многие активные компоненты резиновой смеси оказывают серьезное влияние на окислительный процесс, в некоторых случаях усиливая, в других — замедляя окисление. Как следствие конкуренции этих веществ по отношению к возникающим в системе активным

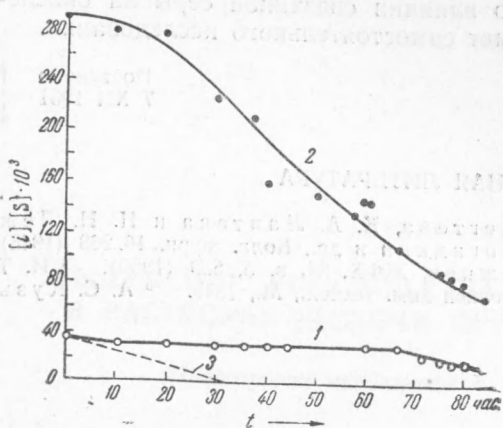


Рис. 2. Кинетика расхода фенил-β-нафтиламина и серы при окислении натрий-бутадиенового каучука (серы введено 8 эквивалентов на 1 эквивалент амина). 1 — расход фенил-β-нафтиламина, 2 — расход серы; 3 — расход фенил-β-нафтиламина в случае отсутствия серы. Опыт через 84 часа прекращен. Обозначения те же, что на рис. 1

центрам наблюдается своеобразная кинетика расхода этих веществ при окислении каучука, содержащего два и более активных компонентов. Так например, на рис. 3 представлены кинетические кривые расхода *i*

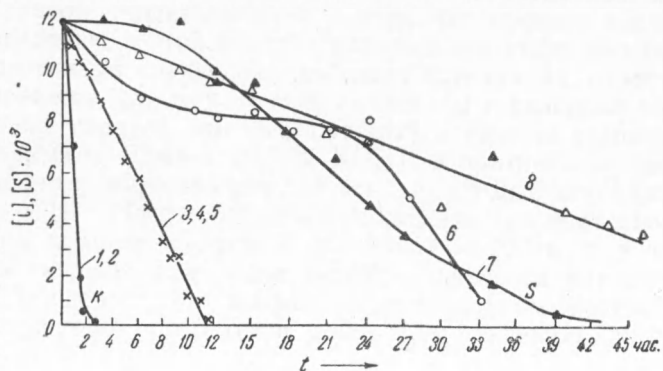


Рис. 3. Кинетика расхода фенил-β-нафтиламина при окислении натрий-бутадиенового каучука, содержащего эквимолекулярные количества: 1 — меркаптобензотиазола; 2 — меркаптобензотиазола и серы; 3, 4, 5 — стеариновой кислоты, стеариновокислого цинка и содержащего только фенил-β-нафтиламин; 6 — дифенилгуанидина; 7 — серы; 8 — тетраметилтиурам дисульфида. $[i]$ — содержание фенил-β-нафтиламина в мол/л каучука

при окислении каучука, содержащего эквимольные (по отношению к *i*) количества меркаптобензотиазола, меркаптобензотиазола и серы, стеариновой кислоты, стеариновокислого цинка, дифенилгуанидина, тетраметилтиурамдисульфида. Здесь, как и в случае серы, аддитивности в действии двух или более активных веществ не существует.

Своеобразие действия некоторых серусодержащих веществ и в особенности самой серы сказывается, как известно, и в том, что в результате их участия в окислительном процессе протекают дополнительные акты структурирования, сильно влияющие на механические свойства окисляющегося каучука. Вопрос о влиянии связанной серы на окисление вулканизата составляет предмет самостоятельного исследования.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
7 XII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева и Н. Н. Лежнев, ДАН, 75, №2 (1950). ² Б. А. Догадкин и др., Колл. журн., 10, 268 (1948). ³ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, в. 5, 539 (1950). ⁴ И. Т. Гридунов, Диссертация, Моск. ин-т тонкой хим. технол., М., 1949. ⁵ А. С. Кузьминский, ЖОХ, 38, 1054 (1948).