

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ, Л. И. ЛЮБЧАНСКАЯ, Н. Г. ХИТРОВА и С. И. БАСС

**ВЛИЯНИЕ САЖ НА РАЗВИТИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ
В КАУЧУКАХ И РЕЗИНАХ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XI 1951)

Сажи широко используются в качестве активных наполнителей резиновых смесей.

Резины на основе синтетических каучуков только при наполнении их сажами проявляют высокую прочность, сопротивление истиранию и ряд других ценных качеств, отличающих эти материалы.

Выяснению механизма усиливающего действия саж посвящены работы П. А. Ребиндера с сотрудниками (1), Б. А. Догадкина и др. (2). По вопросу же о влиянии саж на развитие окислительных процессов в литературе имеются лишь отрывочные и противоречивые сведения.

В настоящей статье рассмотрены некоторые важные закономерности, характеризующие роль газовой сажи в процессе окисления натрий-бутадиенового каучука.

Дозировки саж в резиновых смесях достигают значительных размеров (100—125 вес. частей на 100 вес. частей каучука).

Хорошо известно, какое громадное влияние на развитие цепных газовых реакций оказывают поверхности реакционных сосудов, на которых происходит обрыв цепей. Известно также, что окисление каучуков и резин является цепным, вырожденно-разветвленным процессом (3). Поэтому при изучении этих процессов в резинах необходимо считаться с сильно развитой поверхностью контакта между частицами сажи и каучука.

На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления двухкомпонентной системы каучук — сажа. Увеличение дозировки сажи от 10 до 50 вес. частей приводит к резкому торможению реакции. При этом не только уменьшается скорость процесса, но и в значительной степени предел поглощения кислорода.

Как было нами показано (4), скорость автокаталитического окисления каучуков находится в непосредственной зависимости от concentra-

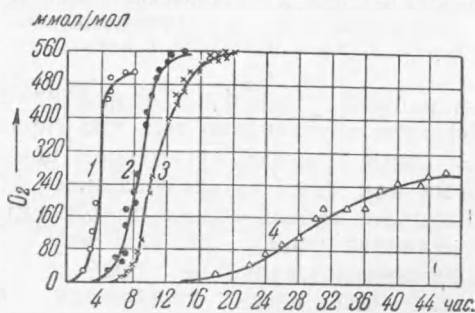


Рис. 1. Влияние газовой сажи на кинетику свободного окисления натрий-бутадиенового каучука. 1—окисление без сажи, 2—окисление в присутствии 10 вес. ч. сажи, 3—окисление в присутствии 30 вес. ч. сажи, 4—окисление в присутствии 50 вес. ч. сажи, O_2 —количество присоединенного кислорода в ммол/мол

дии стабильных перекисей. Чем больше накапливается перекисей, тем выше скорость реакции.

На рис. 2 сопоставлены кривые накопления перекисей в ненаполненном и содержащем сажу каучуках. В присутствии сажи на всех стадиях реакции уменьшается равновесная концентрация перекисных соединений. Таким образом, ингибирующее действие сажи связано с распадом части перекисей каучука на ее поверхности. На саже гибнут не только стабильные перекиси каучука, но и перекисные радикалы.

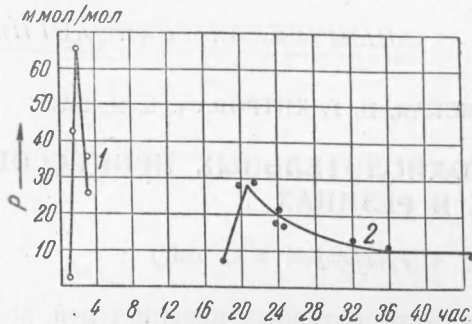


Рис. 2. Влияние сажи на накопление перекисей в процессе окисления натрий-бутадиенового каучука. Температура 100°. Дозировка сажи 50 вес. ч. 1 — накопление перекисей без сажи, 2 — накопление перекисей в присутствии сажи. P — количество кислорода в форме перекисей в ммол/мол

чем в присутствии фенил-β-нафтиламина. Такое различие кинетических эффектов обусловлено тем, что гибель одной перекисной группы при свободном процессе прекращает цепь реакций длиной 6—8 актов, в то время как при ингибированном окислении каждый обрыв на саже обозначает гибель только одного активного центра.

Влияние сажи на кинетику окисления проявляется также и в том, что часть ингибитора, растворенного в каучуке, сорбируется и прочно удерживается на поверхности сажи. Ингибитор, сорбированный на саже, не влияет на развитие окислительного процесса.

На рис. 4 показаны расход ингибитора и изменение механических свойств резины* в процессе окисления при 130°. Перелом в изменении механических свойств и развитие автокаталитического окисления наступают здесь не в результате исчерпания всего ингибитора, а лишь той его части, которая растворена в каучуке.

В ненаполненных вулканизатах** перелом этот наблюдается только тогда, когда в системе не остается свободного ингибитора. Следовательно

* Исследовалась резина следующего состава (в вес. частях): натрий-бутадиеновый каучук 100, окись цинка 2, стеариновая кислота 2, сажа канальная 30, фенил-β-нафтиламин 0,5, тетраметилтиоурамдисульфид 3,0. Вулканизация проводилась при 143°.

** Ненаполненные вулканизаты включают все ингредиенты приведенного выше рецепта за исключением сажи.

В нашей работе⁽⁵⁾ установлено, что при ингибированном окислении каучуков (в присутствии фенил-β-нафтиламина) стабильных перекисей не образуется. Процесс ограничивается актами инициирования — образования перекисных радикалов, которые гибнут затем при взаимодействии с ингибитором. В специальной серии опытов было показано, что скорость расхода ингибитора в наполненном сажей каучуке на 23% ниже, чем в ненаполненном (см. рис. 3).

Как видно из рис. 1 и 3, эффект ингибирующего действия сажи проявляется в значительно большей степени при свободном (автокаталитическом) окислении,

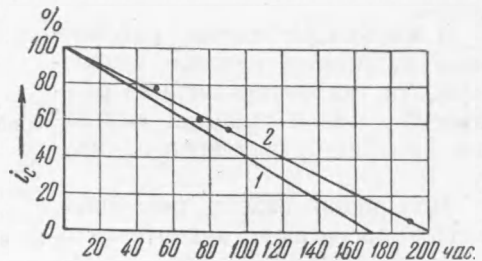


Рис. 3. Влияние газовой сажи на скорость расхода ингибитора в процессе окисления натрий-бутадиенового каучука. Дозировка ингибитора 0,5%. Дозировка сажи 50 вес. ч. на каучук. Температура 100°. 1 — расход ингибитора без сажи, 2 — расход ингибитора в присутствии сажи. $i_{св}$ — свободный антиоксидант в %

но, ингибитор, сорбированный сажей, не сдерживает развития окислительного процесса. Необходимо отметить, что с увеличением дозировки сажи соответственно увеличивается и количество сорбированного на ее поверхности ингибитора.

По вопросу о влиянии сажи на окисление резин имеется лишь одна работа Винна, Шелтона и Турбула (6). Указанные авторы пришли к диаметрально противоположному выводу о действии канальной газовой сажи на окисление резин по сравнению с нашими. Винн и др. утверждают, будто сажа не только не тормозит, но в сильной мере катализирует окисление резины. При этом авторы ни словом не упоминают о том, что происходит с ингибиторами, содержащимися в исследованных ими резинах.

Совершенно ясно, что, увеличивая степень наполнения резины сажей и сохраняя неизменной исходную концентрацию ингибиторов, Винн и др. уменьшали эффективность защиты каучуков. Естественно поэтому, что относительные скорости окисления резин с увеличением дозировки сажи возрастали. Однако эффект этот вызван не каталитическим действием сажи, как утверждают названные авторы, а уменьшением концентрации растворенных ингибиторов.

Несостоятельность теории каталитического действия саж Винна и др. обусловлена отмеченными выше грубыми методическими ошибками, обесценивающими обширный экспериментальный материал.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
9 IX 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. Аб, С. Я. Вейлер и П. А. Ребиндер, ДАН, 31, № 5 (1941); А. П. Писаренко и П. А. Ребиндер, ДАН, 73, 129 (1950). ² Б. А. Догадкин, К. А. Печковская и Л. А. Черникина, Колл. журн., 8, 1, 31 (1946). ³ А. С. Кузьминский, ЖОХ, 18, 6, 1054 (1948). ⁴ А. С. Кузьминский, Т. Г. Дегтева и К. А. Лаптева, ЖПХ, 22, 4, 423 (1949). ⁵ А. С. Кузьминский и Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, 5, 539 (1950). ⁶ Н. Winn, J. Shelton and D. Turbull, Ind. and Eng. Chem., Ind. Ed., 38, 10, 1052 (1946).

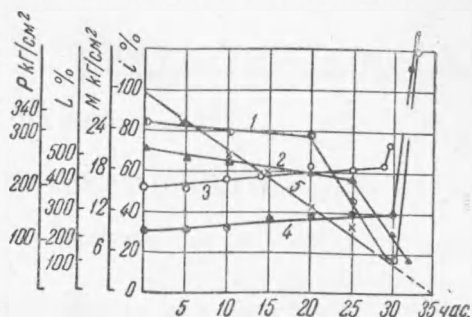


Рис. 4. Зависимость механических свойств наполненных вулканизатов на основе натрий-бутадиенового каучука от времени окисления на ранних стадиях реакции. Дозировка сажи 30 вес. ч. Температура 130°. 1 — прочность P в кГ/см^2 на истинное сечение, 2 — относительное удлинение L в %, 3 — модуль M_{100} в кГ/см^2 , 4 — модуль M_{200} в кГ/см^2 , 5 — свободный ингибитор $i_{св}$ в %