

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. С. КУЗЬМИНСКИЙ и Е. Б. ПОПОВА

**ЯВЛЕНИЕ АВТОИНГИБИРОВАНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ
БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 10 V 1952)

Сополимеры бутадиена и нитрила акриловой кислоты (бутадиен-нитрильные каучуки), благодаря своим ценным техническим свойствам, получили широкое распространение в резиновой промышленности для производства на их основе масло- и теплостойких резин.

Установлено, что при совместной полимеризации нитрила акриловой кислоты с дивинилом последний присоединяется преимущественно в главную цепь (положение 1 : 4). Эта закономерность особенно ярко проявляется при относительно больших концентрациях нитрильного компонента. В наших работах было показано (¹), что двойные связи, расположенные в главных цепях молекул каучука, являются наиболее реакционно-способными их участками; в связи с этим казалось, что бутадиен-нитрильные каучуки должны окисляться с большой скоростью. Однако в действительности они проявляют высокую химическую стойкость.

Выяснению особенностей окисления бутадиен-нитрильных каучуков и посвящено настоящее исследование. Изучалось свободное и ингибированное окисление сополимеров, содержащих, соответственно, 20, 29,6 и 36% нитрила акриловой кислоты (СКН-18, СКН-26 и СКН-40).

Перед окислением каучуки очищались путем экстракции и двукратного пересаживания из бензольных растворов. Приготовление пленок каучуков и их окисление молекулярным кислородом проводилось по описанным нами методам (^{2, 3}).

На рис. 1 представлены кинетические кривые окисления бутадиен-нитрильных каучуков. Как видно из рис. 1, индукционные периоды окисления бутадиен-нитрильных каучуков возрастают с увеличением содержания в сополимерах нитрила акриловой кислоты. При окислении бутадиен-нитрильных каучуков образуется 10—15% продуктов, растворимых в этиловом спирте.

Если извлекаемые спиртом продукты окисления бутадиен-нитрильного каучука ввести в бутадиеновый каучук и подвергнуть последний окислению, то, как показано на рис. 2, кинетическая кривая окисления обнаруживает длительный индукционный период. Следует отметить, что введение неокисленного бутадиен-нитрильного каучука в бутадиеновый каучук не оказывает заметного влияния на кинетику окисления последнего.

Таким образом, продукты окисления бутадиен-нитрильных каучуков проявляют ингибирующую способность.

Следует думать, что ингибитор возникает вследствие окисления участков молекулярных цепей, содержащих нитрильные группы. Было показано, что в извлекаемых спиртом продуктах окисления бутадиен-нитрильных каучуков содержится азот.

Ингибирующими свойствами отличаются только продукты окисления бутадиен-нитрильных каучуков. Ни один из других известных нам син-

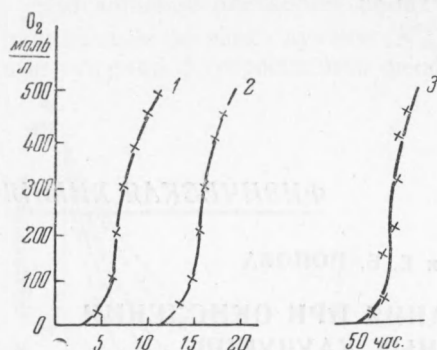


Рис. 1. Кинетика окисления бутадиен-нитрильных каучуков. Температура 120°. Исходная концентрация фенол- β -нафтиламина 12,5 ммол/моль. 1—СКН-18, 2—СКН-26, 3—СКН-40; O_2 — количество присоединенного кислорода в ммол/моль

тетических и натуральных каучуков не образует продуктов окисления, способных ингибировать окислительный процесс.

Действие ингибитора значительно усиливается при введении в каучук фенол- β -нафтиламина. Как видно из рис. 3, характер кинетических кривых для бутадиен-нитрильных каучуков коренным образом отличается от кривых, описывающих расход этого ингибитора в натуральном, бутадиенстирольном и натрийбутадиеновом каучуках.

Как было нами установлено, защитное действие ингибиторов связано с их постепенным расходом; в начале же окисления бутадиен-нитрильных каучуков (отрезок АВ кривой 3) не наблюдается расхода фенол- β -

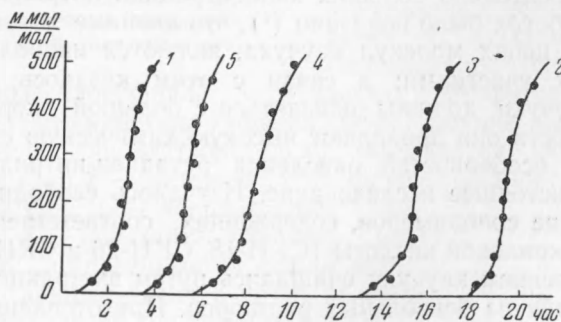


Рис. 2. Влияние продуктов окисления СКН-40 на кинетику окисления натрий-бутадиенового каучука. Температура 120°. 1—окисление натрий-бутадиенового каучука; 2—окисление натрий-бутадиенового каучука с ингибитором из СКН-40 (СКН-40 окислялся 0,5 часа); 3—окисление натрий-бутадиенового каучука с ингибитором из СКН-40 (окислялся 1 час); 4—окисление натрий-бутадиенового каучука с ингибитором из СКН-40 (СКН-40 окислялся 2 часа); 5—окисление натрий-бутадиенового каучука с ингибитором из СКН-40 (СКН-40 окислялся 6 час.); O_2 — количество связанного кислорода в ммол/моль

Однако растворимость каучуков (рис. 4), а следовательно, и их структура в этом периоде остаются почти неизменными. Следовательно, каучуки эффективно защищены.

Линейный расход фенол- β -нафтиламина и резкое уменьшение растворимости каучуков обнаруживаются одновременно только после указанного начального периода реакции. Вероятным объяснением описанного явления может служить предположение о том, что ингибиторы с фенол- β -нафтиламином образуют новый эффективный ингибитор.

Радикал этого ингибитора, возникший после реакции с перекисями каучука, очевидно, изомеризуется и утрачивает свою ингибиционную способность. Этот продукт дает те же цветные реакции, что и фенол- β -наф-

тиламин*. Склонность продуктов окисления бутадиен-нитрильных каучуков к изомеризации показана нами на нескольких убедительных примерах.

Изомеризованный ингибитор не в состоянии сдержать развитие автокаталитического процесса, и скорость окисления значительно возрастает

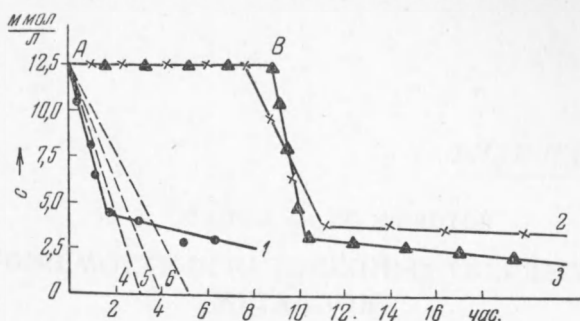


Рис. 3. Кинетика расхода фенил- β -нафтиламина в процессе окисления различных каучуков. Температура 120°. Исходная концентрация фенил- β -нафтиламина 12,5 ммол/л. 1—СКН-18, 2—СКН-26, 3—СКН-40, 4—натуральный каучук (углеводород), 5—дивинил-стирольный каучук, 6—натрий-бутадиеновый каучук; с—концентрация фенил- β -нафтиламина в ммол/л

в его присутствии. Таким образом, причина повышенной химической стойкости бутадиен-нитрильных каучуков состоит в том, что на началь-

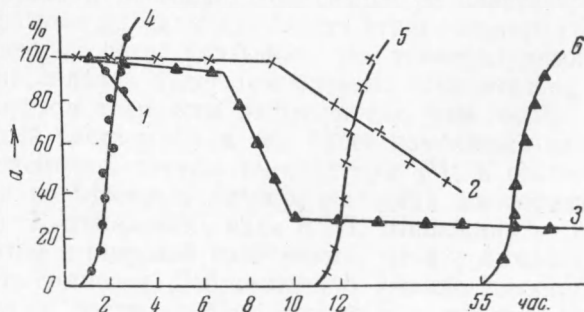


Рис. 4. Изменение растворимости бутадиен-нитрильных каучуков в процессе окисления при 120°. Исходная концентрация фенил- β -нафтиламина 12,5 ммол/моль. 1—растворимость СКН-18, 2—растворимость СКН-26, 3—растворимость СКН-40, 4—окисление СКН-18, 5—окисление СКН-26, 6—окисление СКН-40; а—количество растворимого каучука в %

ных стадиях их окисления возникают продукты, эффективно ингибирующие дальнейшее развитие процесса.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
29 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ДАН, 70, № 6, 1021 (1950).
² А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Т. Г. Дегтева, К. А. Лаптева, Колл. журн., 9, № 5, 377 (1947). ³ А. С. Кузьминский, Н. Н. Лежнев, ЖФХ, 24, № 5, 539 (1950).

* Ингибитор не дает цветных реакций, характерных для фенил- β -нафтиламина.