Доклады Академии Наук СССР
1953. Том XC, № 2

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. ПОСТОВСКАЯ и А. С. КУЗЬМИНСКИЙ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ КАУЧУКОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 17 III 1953)

Рядом исследователей установлено, что действие ультрафиолетового света на каучуки в отсутствие кислорода вызывает в них значительные структурные изменения. Например, облучение пленок каучука (натрий-бутадиенового и натурального) сопровождается уменьшением ненасыщенности, растворимости и выделением газообразных продуктов (водорода и метана) ([1,2]), а растворов каучука — сначала уменьшением вязкости, затем гелеобразованием ([3-5]). Установлено также, что при одновременном воздействии света и кислорода на каучуки в последних возникают еще более глубокие изменения ([6,7]). Однако исследования, касающиеся процессов светоокисления каучуков носят в основном качественный характер. Систематические данные по кинетическим закономерностям этих процессов в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена кинетике светоокисления некоторых каучуков. Основным объектом исследования являлся натрий-бутадиеновый каучук. Светоокислению подвергались пленки очищенных каучуков. Образцы освещались ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 с расстояния 25 см через светофильтр (стекло, пирекс), отрезающий лучи с $\lambda < 2960$ Å (эти лучи отсутствуют в солнечном свете, прошедшем через атмосферу). Кинетика светоокисления исследовалась волюметрически в установке, описанной нами ранее ([1]).

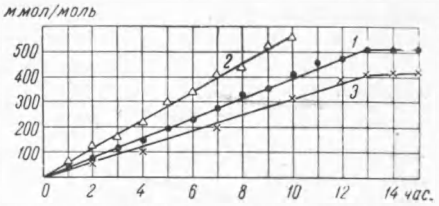

Рис. 1. Зависимость количества кислорода, поглощенного каучуком, от времени облучения. Толщина пленки 100 μ, 60°, давление кислорода 760 мм рт. ст. *1* — натрийбутадиеновый каучук; *2* — натуральный каучук; *3* — бутилкаучук

На рис. 1 приведены кривые светоокисления каучуков различных структур при 60°. Из рис. 1 видно, что светоокисление этих каучуков протекает с постоянной скоростью. На рис. 2 представлены кривые светового (*1—3*) и термического (*4—6*) окислений натрий-бутадиенового каучука при температурах 40, 60 и 70°. В указанном диапазоне температур световое окисление сохраняет линейный характер и заканчивается в течение 12—14 час. За это время термическое окисление не успевает развиться в автокаталитический процесс. Падение ненасыщенности к 12 час. достигает при световом окислении 55%, при термическом всего 6—8%.

Было поставлено несколько опытов с целью установления влияния диффузии кислорода на скорость окисления каучука.

Как показано на рис. 2, *1*, кинетические кривые окисления пленок каучука толщиной 50, 100 и 200 μ накладываются.

Кроме того, были поставлены следующие опыты. После окончания реакции в точке, отмеченной стрелкой на кривой *1* рис. 2, окисленные

пленки толщиной 50 и 100 μ истирались в порошок и вновь подвергались световому окислению. При этом поглощения кислорода не наблюдалось. Эти опыты указывают на отсутствие диффузионных задержек при светоокислении.

Для установления порядка реакции по кислороду исследовалась кинетика светового окисления при давлениях кислорода 760 и 200 мм рт. ст. Из рис. 2, *1* видно, что скорость окисления не зависит от концентрации кислорода, т. е. реакция имеет нулевой порядок.

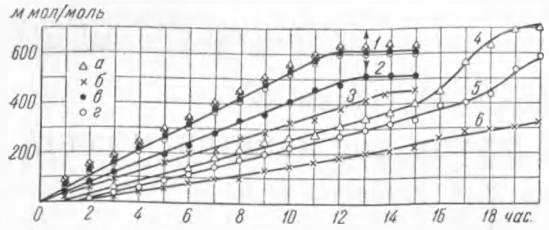

Рис. 2. Зависимость количества кислорода, поглощенного натрий-бутадиеновым каучуком, от времени. *1а* — толщина пленки 100 μ, 70°, давление кислорода 760 мм рт. ст. при облучении; *1б* — 100 μ, 70°, 200 мм рт. ст. при облучении; *1в* — 50 μ, 70°, 760 мм рт. ст., при облучении; *1г* — 200 μ, 70°, 760 мм рт. ст. при облучении; *2* — 100 μ, 60°, 760 мм рт. ст., при облучении; *3* — 100 μ 40°, 760 мм рт. ст., при облучении; *4* — 100 μ, 70°, 760 мм рт. ст., в темноте; *5* — 100 μ, 60°, 760 мм рт. ст., в темноте; *6* — 100 μ, 40°, 760 мм рт. ст., в темноте

Были поставлены опыты для измерения световой энергии, поглощенной каучуком в процессе окисления, и произведен подсчет квантового выхода по поглощенному кислороду. Значение квантового выхода оказалось равным 0,5 и оставалось постоянным в течение всего периода облучения.

Для выяснения наличия эффекта последействия света пленки каучука толщиной 100 μ подвергались облучению при 40° в течение 6 час., после чего облучение прекращалось, и исследовалась темновая реакция. Окисление проводилось также в темноте без предварительного облучения. Результаты показаны на рис. 3, *1* и *2*. Из рис. 3 видно, что эффект последействия света почти отсутствует, т. е. скорость окисления после выключения света (*2*) равна скорости темновой реакции (*1*).

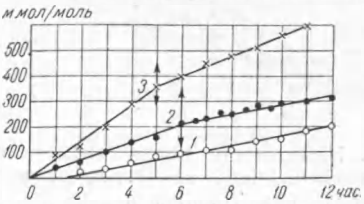

Рис. 3. Последействие света. Поглощение кислорода при 40°: *1* — в темноте; *2* — прерывное облучение, λ > 2960 Å; *3* — прерывное облучение всем излучением ПРК-2

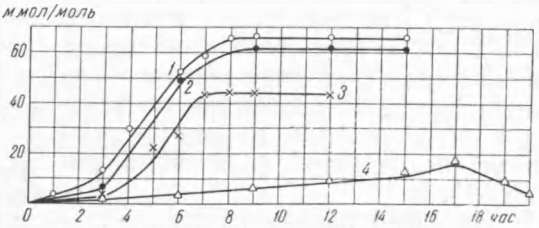

Рис. 4. Зависимость количества образующихся перекисных соединений при окислении натрий-бутадиенового каучука от времени. Толщина пленки 100 μ, давление кислорода 760 мм рт. ст. *1* — 70°, при облучении; *2* — 60°, при облучении; *3* — 40°, при облучении; *4* — 70°, в темноте

Следует отметить, что при облучении пленок каучука всем излучением лампы ПРК-2 мы обнаружили значительный эффект последействия света, как это показано на рис. 3, *3*. Такой же эффект отмечен в работе ([8]).

Для сравнения кинетических закономерностей светового и термического окисления были проведены темновые опыты при тех же температурах (40, 60 и 70°). Результаты представлены на рис. 2, *4—6*.

Одним из нас было показано ([9]), что при термическом окислении каучуков в интервале температур 80—130° скорость процесса находится в непосредственной зависимости от концентрации стабильных перекисей,

так как энергия реакции черпается, главным образом, за счет их распада. Полученные нами данные по термическому окислению при более низких температурах (40—70°) находятся в соответствии с закономерностями, наблюдающимися при более высоких температурах.

Из сопоставления кривых *1—3* рис. 2 и кривых *1—3* рис. 4 видно, что изменение концентрации стабильных перекисей в процессе световогс окисления не оказывает заметного влияния на скорость реакции, которая на всем протяжении опыта остается постоянной.

В специальной серии опытов было показано, что образующиеся при световом окислении каучука перекиси являются устойчивыми (при температуре 40—70°) и не распадаются под действием света в высоком вакууме.

Следовательно, процесс светового окисления развивается, главным образом, за счет светового инициирования, и в этом его коренное отличие от термического окисления.

Так как одним из нас было установлено ([9]), что в большинстве реальных случаев термическое окисление каучуков ограничивается актами инициирования, то было интересно сопоставить скорости инициирования термического и светового окисления. Проведенный нами расчет для 70° показал, что если для светового процесса $W_c = 2{,}92 \cdot 10^{-4}$ Мл/ · сек, то для термического окисления $W_т = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ Мл/ · сек, т. е. скорость светового инициирования на 5 порядков превышает скорость термического. Таким образом, световое инициирование отличается значительной интенсивностью. Такое различие в скоростях светового и термического процессов обусловлено большой разницей в энергиях активации при световом ($E_c = 5$—6 ккал/моль) и термическом ($E_т = 21$—22 ккал/моль) окислении.

Таблица 1

Количество кислорода в кислотах и сложных эфирах в окисленном каучуке

Время облучения в час.	60°			70°		
	кислород в кислотах и эфирах в мм/моль	поглощен. кислорода в мм/моль	кислород в кислотах и эфирах в % от поглощен.	кислород в кислотах и эфирах в мм/моль	поглощен. кислорода в мм/моль	кислород в кислотах и эфирах в % от поглощен.
3	16	122	13,1	19	136	14,0
6	31	221	14,0	37	300	12,3
9	45	350	12,8	55	465	11,8
12	61	470	13,0	73	615	11,9
15	72	510	14,2	94	615	15,3

Таблица 2

Кинетика накопления летучих продуктов (HCOOH)

Т-ра окисления в °	Время окисления в час.	Вес неокислен. пленки в г	Поглощен. кислорода в г	Кислород в летучих в г	Кислород в летучих в % от поглощен.
40	3	0,2245	0,012	0,0048	40,00
40	6	0,2310	0,026	0,0104	40,00
40	9	0,2305	0,036	0,0144	40,00
60	3	0,2304	0,013	0,0052	40,00
60	6	0,2302	0,030	0,0120	40,00
60	9	0,2350	0,041	0,0165	40,20
70	3	0,2318	0,015	0,0063	42,00
70	6	0,2210	0,034	0,0137	40,30
70	9	0,2205	0,052	0,0209	40,20

Анализ твердой фазы окисленного каучука показал, что на долю кислот и сложных эфиров приходится 10—15% связанного кислорода (см. табл. 1).

40% кислорода обнаружено в летучих продуктах, состоящих из HCOOH. В табл. 2 приведены соответствующие данные.

20% кислорода содержится в форме перекисей. Карбонильных групп и воды в продуктах реакции не обнаружено.

Таким образом, из общего количества связанного кислорода найдено в различных функциональных группах около 70—75%.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступило
23 I 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, ЖФХ, **25**, в. 7 (1951). [2] B. L. Bateman, J. Pol. Sci., 2, № 1 (1947). [3] И. И. Жуков, В. А. Комаров, Г. Н. Сибирякова, Синт. каучук, № 3 (1935). [4] Б. А. Догадкин, Г. М. Панченков, Koll. Z., **65**, 350 (1933). [5] Б. А. Догадкин, И. Г. Соболева, ЖФХ, **26**, 72 (1952). [6] E. I. Hart, M. S. Matheson, J. Am. Chem. Soc., **70**, 784 (1948). [7] B. L. Bateman, G. Gee, Proc. Roy. Soc., **195**, 376 (1948); Trans. Farad. Soc., **47**, 155 (1951). [8] R. B. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Pol. Sci., **11**, No. 5, 463 (1947). [9] А. С. Кузьминский, Докторская диссертация, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1950.